



TRABAJO FINAL DE MASTER

$\text{LiMn}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ COMO MATERIAL CATÓDICO PARA BATERÍAS DE IÓN-LITIO

Presentado por: Aritza Wain Martin

Realizado en: Departamento de Química
Inorgánica



ZTF-FCT

Zientzia eta Teknologia Fakultatea
Facultad de Ciencia y Tecnología

Bajo la dirección de:

Aintzane Goñi Zunzarren
María San Sebastián

Leioa, Junio 2014

Índice:

Resumen/Abstract.....	3
1.- Introducción.....	4
2.- Experimental.....	9
2.1-Preparación de las muestras por liofilización.....	9
2.2-Characterización de las muestras.....	11
3.- Resultados y discusión.....	11
3.1-Difracción de Rayos-X en muestra policristalina.....	11
3.2-Microscopia electrónica de transmisión.....	14
3.3-Resonancia Paramagnética electrónica.....	16
3.4-Characterización electroquímica.....	19
4.- Conclusiones.....	27
5.- Agradecimientos.....	28
6.- Bibliografía.....	28

Resumen:

En el trabajo presentado a continuación se ha llevado a cabo las síntesis del compuesto LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) vía liofilización. Mediante este proceso de síntesis se ha conseguido reducir a escala nanométrica el tamaño de grano de las fases electroactivas. La caracterización de las muestras realizadas se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X sobre muestra policristalina, microscopía electrónica de transmisión (TEM), resonancia paramagnética electrónica (RPE) o resonancia de espín electrónico (REE) y estudio electroquímico mediante celdas Swagelok. La sustitución catiónica de Mn⁴⁺ por una pequeña cantidad de Ge⁴⁺, tiene como objeto estabilizar la estructura de la espinela para paliar el efecto Jahn-Teller sin reducir la cantidad del catión electroactivo Mn³⁺.

Abstract

In the work presented below was carried out the synthesis of the compound LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x=0; 0.05; 0.1; 0.15; 0.2) by freeze-drying method. Through this process of synthesis the grain size has been reduced to the nanometric scale successfully. Sample characterization has been performed by X-ray powder diffraction, transmission electronic microscopy (TEM), electron paramagnetic resonance (EPR) or electron spin resonance (ESR) and electrochemical test with Swagelok cells. The cationic substitution of a small amount of Mn⁴⁺ by Ge⁴⁺, aims to stabilize the structure of the spinel to alleviate the Jahn-Teller effect without reducing the amount electroactive cation Mn³⁺.

1. Introducción:

Tradicionalmente, la energía necesaria para la producción de electricidad ha sido generada a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, en la actualidad el sistema energético global precisa un cambio urgente hacia un uso mayor de fuentes de energías limpias y sostenibles. Siguiendo esa línea, las plantas de energía solar y eólica son particularmente interesantes ya que se encuentran entre las tecnologías de energía renovable más avanzadas¹. No obstante, la intermitencia de estas fuentes requiere de sistemas de almacenamiento energético de más alta eficiencia. Los sistemas electroquímicos, como las baterías, pueden jugar un papel muy importante en este área, permitiendo que la energía conseguida mediante las nuevas tecnologías, sea almacenada hasta el momento en el que sea requerida^{2,3}.

Las baterías, especialmente las de litio, son también el sistema elegido para promover un transporte sostenible, con menores o nulas emisiones de CO₂, basado en el uso del vehículo eléctrico (EV), vehículo eléctrico híbrido (HEV) o el vehículo eléctrico plug-in (PHEV). Para estas aplicaciones, resulta imprescindible una mejora del rendimiento electroquímico de las celdas en una amplia gama de temperaturas de funcionamiento. Además, otro factor de vital importancia es incrementar la seguridad^{4,5}.

Las baterías de ión litio utilizadas hoy en día son de tipo “mecedora” o “rocking chair”, denominadas así debido a la oscilación o movimiento de vaivén que experimentan los iones de litio entre los dos electrodos. Los materiales activos del cátodo y del ánodo son compuestos de inserción, capaces de introducir iones de litio en su estructura durante los procesos de reducción y oxidación. Durante la carga de la batería, el litio sale de la estructura catódica para insertarse en el ánodo, ocurriendo el proceso contrario en la descarga. Simultáneamente los electrones hacen lo mismo a través del circuito externo de la celda, tal y como se muestra en la figura 1.1.

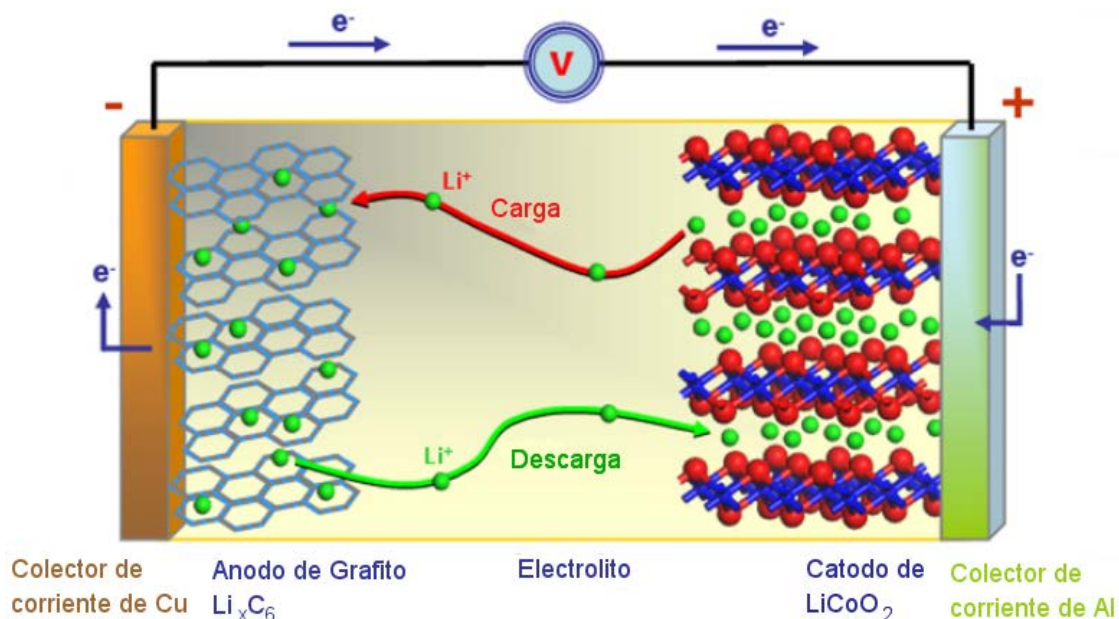
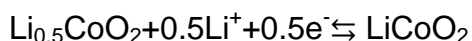


Figura 1.1: Esquema de una batería de ion litio⁶.

Las celdas más comercializadas son las que consisten en un ánodo de grafito, y un cátodo de LiCoO₂ al cual se le añaden dos aditivos: negro de acetileno, para mejorar la conductividad y PVDF (fluoruro de polivinilideno), para mejorar la compactación de la muestra (binder). Ambos electrodos presentan colectores de corriente, que en el caso del cátodo consiste en una lámina de aluminio, y en el caso del ánodo en una lámina de cobre. El electrolito suele ser una disolución de LiPF₆ (hexafluorurofosfato de litio) en DMC (dimetilcarbonato), que se encuentra entre los dos electrodos impregnando una lámina porosa de polietileno (separador)⁷.

Este tipo de celda ofrece un potencial de 3,7 V y una densidad de energía gravimétrica de entre 120 y 150 Wh·kg⁻¹, siendo la reacción catódica la siguiente:



Como 0.5 es la proporción máxima de litio que puede extraerse del LiCoO₂ sin alterar su estructura de forma irreversible, se debe parar la carga a 4,2 V. Someter la batería a cargas mayores, o sobrepasar los 100°C resulta peligroso, ya que conduce a la formación de oxígeno y Co₃O₄ en su interior. Además, el uso de cobalto en los materiales catódicos hace que estos sean caros y tóxicos, lo cual condiciona el escalado de las baterías a tamaños mayores^{8,9}.

Estos tres últimos aspectos negativos están impulsando la búsqueda de materiales catódicos alternativos que conserven o superen las prestaciones de los utilizados actualmente, reduciendo también su precio y su impacto medioambiental.

Entre los materiales alternativos estudiados, destacan las fases de estructura espinela, especialmente LiMn₂O₄. Este compuesto, barato, abundante, seguro y benigno para el medio ambiente, es un material catódico prometedor para una nueva generación de baterías de ion litio^{10,11}. Si bien la estructura laminar del compuesto LiCoO₂ permite la intercalación de los iones litio en dos direcciones del espacio, en el compuesto LiMn₂O₄, su estructura tridimensional formada por un entramado de octaedros de estequiometría [Mn₂]O₄, posibilita una rápida difusión del Li⁺ por los canales en las tres dimensiones¹².

LiMn₂O₄ cristaliza en el grupo espacial cubico Fd3-m¹³. En su estructura, los iones litio ocupan los huecos tetraédricos 8a, mientras que los átomos de Mn ocupan los huecos octaédricos 16d. Los aniones de oxígeno se posicionan en la posición de Wyckoff 32e, formando un empaquetamiento cubico compacto. La posiciones tetraédricas (8a) comparten caras con las vacantes octaédricas (16c) formando túneles tridimensionales, donde los huecos octaédricos 16c interconectados permanecen vacíos^{14,15} (figura 1.2).

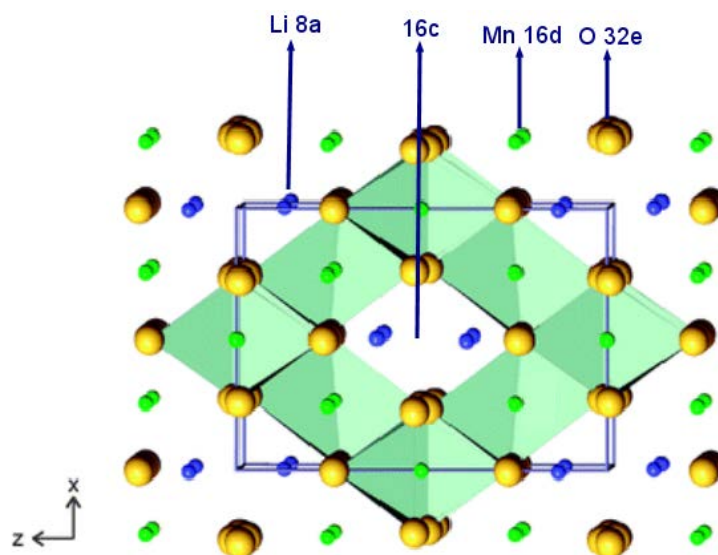


Figura 1.2: Estructura tridimensional del compuesto LiMn₂O₄ y las posiciones cristalógraficas de cada uno de los átomos.

Como la valencia media de los iones de Mn en esta fase es +3,5, el manganeso aparece en una proporción equivalente en forma de Mn⁴⁺ ($t_{2g}^3e_g^0$) y Mn³⁺ ($t_{2g}^3e_g^1$). Este último ión es una especie activa Jahn-Teller^{15,16}. No obstante, dado que el entramado estructural está formado por octaedros [Mn]₂O₄ que comparten aristas, el ángulo Mn-O-Mn es de 90°, haciendo que los orbitales e_g tengan una disposición ortogonal¹⁷. Así, a temperatura ambiente los electrones (e_g) se deslocalizan entre los átomos de manganeso, y el compuesto presenta un comportamiento semiconductor. A temperaturas inferiores a 285K, la temperatura de la transición de Verwey, los electrones e_g se localizan, haciendo que las especies Mn³⁺ y Mn⁴⁺ pasen a ser distinguibles¹⁹.

Mediante la oxidación-reducción de los átomos de Mn³⁺ y Mn⁴⁺, la estructura del compuesto LiMn₂O₄ permite la entrada y salida de los iones litio, manteniendo el entramado de octaedros [Mn]₂O₄ intacto. La extracción e inserción iónica tiene lugar en dos etapas, tal y como se puede apreciar en la figura 1.3. En las celdas de ánodo de litio, la capacidad energética total del compuesto se distribuye en dos mesetas de voltaje, a valores aproximados de 4.1 V y 2.9 V, en intervalos de composición bien diferenciados: 0 < x < 1 para la primera meseta y 1 < x < 2 (Li_xMn₂O₄) para la segunda. En la meseta de 4.1 V (0 < x < 1), la fase evoluciona incorporando o desalojando iones litio de las posiciones tetraédricas, siendo su capacidad específica teórica 148 mAh/g. En este proceso se pueden encontrar dos submesetas de potencial. La primera se atribuye a la desorción-absorción de la mitad de los iones de Li⁺ de los huecos tetraédricos 8a (1 > x > 0.5). La segunda submeseta corresponde al intervalo 0.5 > x > ~0, puesto que, en general, no se alcanza la desorción total de los iones litio^{24, 25}. Esta segunda subetapa transcurre a un voltaje ligeramente superior (4,15 V) puesto que el incremento de vacantes de litio en la estructura origina un cambio en el campo eléctrico sobre el manganeso, modificando el potencial redox del par Mn⁴⁺/Mn³⁺.

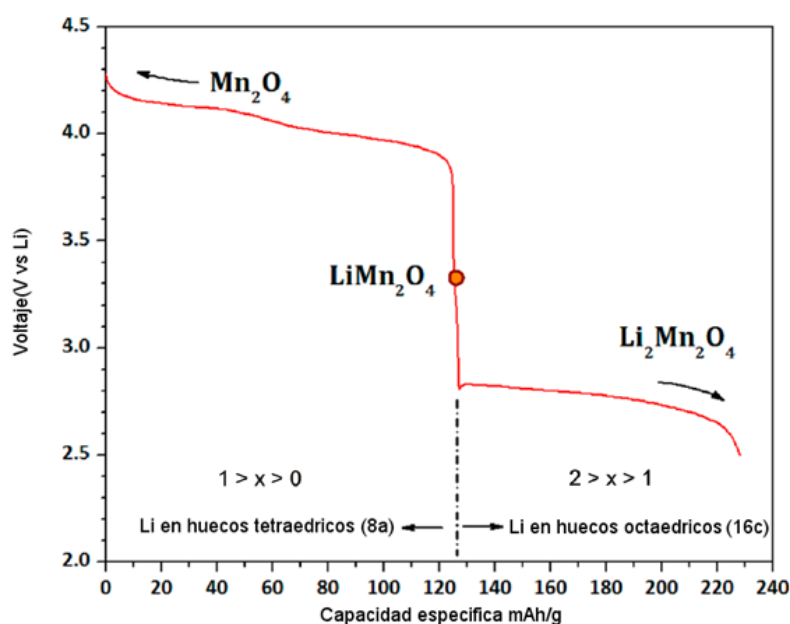


Figura 1.3: Curva de carga del compuesto Li_xMn₂O₄, mostrando el intervalo composicional correspondiente a cada una de las dos mesetas de voltaje²⁵.

La segunda gran meseta, que transcurre a un voltaje de 2.9 V, se debe a la inserción de un mol adicional de iones litio en LiMn₂O₄, creando la fase Li₂Mn₂O₄ en la que todo el manganeso se reduce a Mn³⁺. Los iones de litio adicionales se introducen en los huecos octaédricos 16c, lo que induce una disminución del potencial redox del par Mn⁴⁺/Mn³⁺. Esta meseta presenta una reversibilidad menor que la anterior debido al efecto Jahn-Teller que presentan los iones Mn³⁺ en configuración de alto espín. La proporción alta

de iones Mn³⁺ genera una distorsión tetragonal de la estructura cubica (figura 1.4) que entorpece el comportamiento electroquímico de la fase^{26,27}. A medida que crece la proporción Mn⁴⁺/Mn³⁺ se produce una inestabilidad estructural que da lugar a reacciones parasitas de descomposición para formar óxidos de manganeso inactivos, como puede ser el Mn₂O₃.

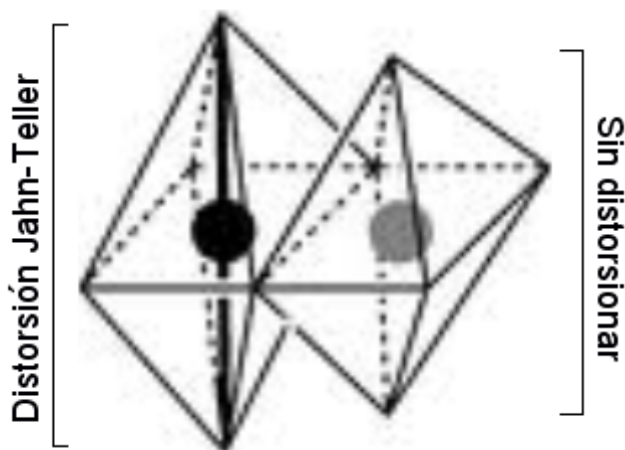


Figura 1.4: Comparación de los octaedros Mn₂O₄ con y sin distorsión Jahn-Teller.

Por ello, el LiMn₂O₄ como material catódico sólo se utiliza en la zona de los 4V, pero aun así, presenta una apreciable pérdida de capacidad a medida que aumenta el número de ciclos de carga/descarga. Esta pérdida se debe principalmente a: (1) la distorsión Jahn-Teller inducida por el incremento del ion Mn³⁺ durante el proceso de descarga, (2) la progresiva disolución del Mn³⁺ en el electrolito como consecuencia de la desproporción de algunos Mn³⁺ para dar Mn²⁺ y Mn⁴⁺, y (3) la descomposición de los componentes orgánicos del electrolito a elevados voltajes^{28,29}.

Con el fin de corregir la reducción de capacidad causada por la distorsión Jahn-Teller, muchos autores han sugerido la sustitución de parte del manganeso por cationes divalentes o trivalentes, con el fin de limitar el contenido resultante de Mn³⁺. Sin embargo, la reducción de la cantidad de la especie activa Mn³⁺ disminuye el valor máximo de la capacidad que se puede alcanzar en el intervalo de voltaje entre 3.5 – 4.2 V³⁰. Otra alternativa puede ser la sustitución de parte del manganeso con un dopante tetravalente, como el Germanio, que podría aumentar la estabilidad de la estructura de espinela sin disminuir la cantidad de la especie activa Mn³⁺, lo que mejoraría la ciclabilidad. Estudios anteriores, confirman que la inserción de una pequeña cantidad de Si⁴⁺ en la estructura de LiMn₂O₄ provoca la formación de octaedros MnO₆ más voluminosos y regulares, acomodando más fácilmente el cambio redox de Mn³⁺/Mn⁴⁺³¹.

Finalmente, es importante mencionar que en general, los materiales electródicos mejoran sus propiedades electroquímicas cuando se sintetizan en forma nanoestructurada. El método de liofilización, el cual permite

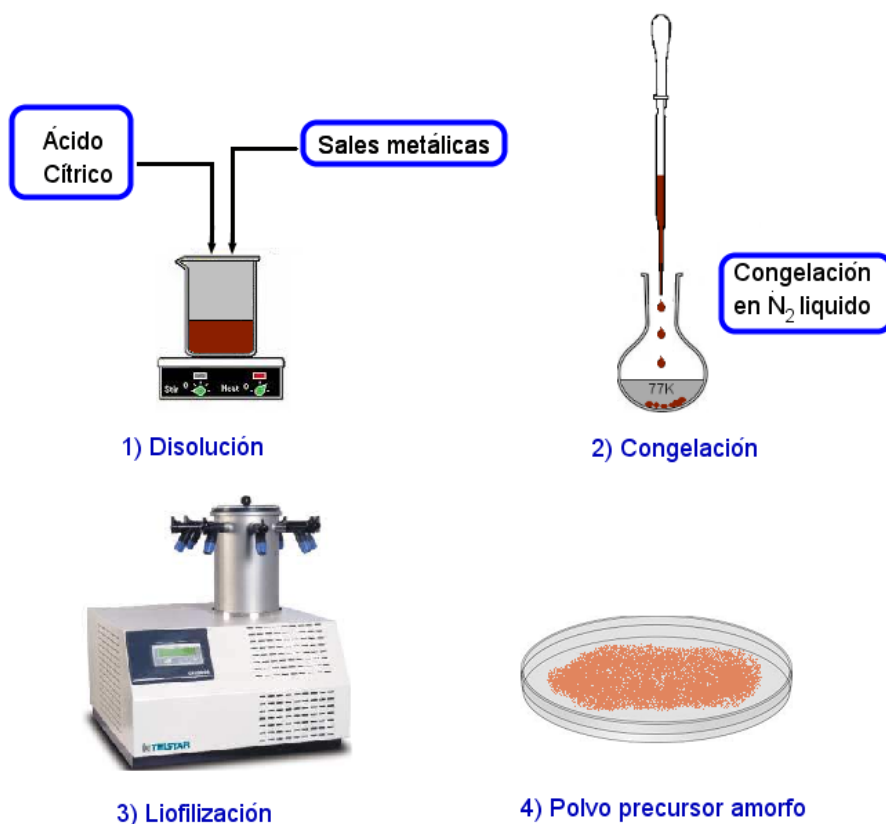
obtener muestras homogéneas con tamaños de partícula en la escala nanométrica, ha sido utilizado con éxito en nuestro grupo de trabajo para la producción de varios tipos de composites catódicos³².

En este trabajo se describe la síntesis, mediante el método de liofilización, de la espinela de litio y manganeso LiMn₂O₄, y su dopaje con el metal tetravalente germanio para obtener la familia de compuestos de fórmula general LiMn_{2-x}Ge_xO₄. Asimismo, se expone la caracterización de los compuestos realizada mediante difracción de rayos X y resonancia paramagnética electrónica. Se muestra, además, el estudio morfológico de los materiales y los resultados del análisis de sus propiedades electroquímicas.

2. Experimental

2.1 Preparación de las muestras por el método de liofilización.

El método de liofilización consiste en la eliminación del disolvente de una disolución congelada por sublimación del mismo. La síntesis de los compuestos LiMn₂O₄ y sus derivados dopados con germanio se llevó a cabo siguiendo este procedimiento. Los pasos seguidos se muestran en el esquema de la figura 2.1.



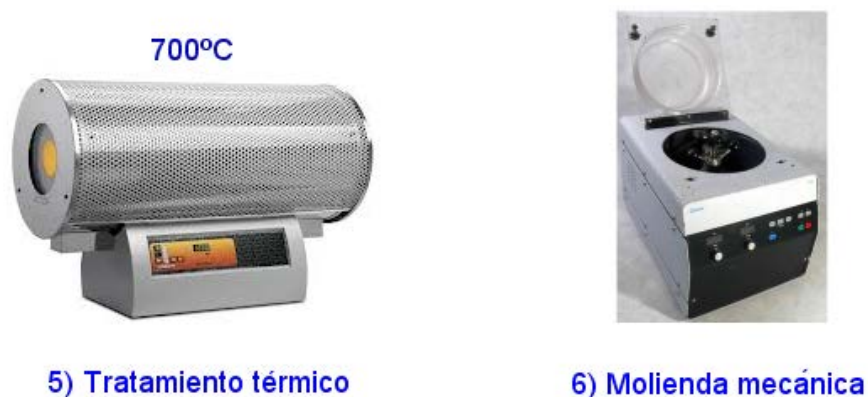
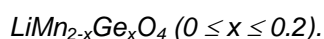


Figura 2.1: Esquema del proceso seguido para la obtención de los compuestos



Para obtener $1 \cdot 10^{-3}$ moles de cada una de las fases LiMn_{2-x}Ge_xO₄ ($0 \leq x \leq 0.2$), se disolvieron cantidades estequiométricas de ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇·H₂O), acetato de manganeso (III) dihidratado (Mn(C₂H₃O₂)₃·2H₂O), germanio óxido (GeO₂) e hidróxido de litio monohidratado (LiOH·H₂O) en proporción 3 : 2-x : x : 1 (donde x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2), en 25mL de agua. De esta manera se obtuvieron cinco disoluciones de color marrón. Cada disolución se vertió gota a gota sobre un balón de reacción en el cual anteriormente se había añadido N₂ líquido, congelándose en forma de pequeñas bolas de color marrón.

Una vez congeladas las muestras, los balones se conectaron al sistema de liofilización durante 48 horas, produciéndose así la sublimación del disolvente a una presión aproximada de $3 \cdot 10^{-1}$ mbar y a una temperatura de -80°C. Los compuestos precursores resultantes se sometieron a un único tratamiento térmico de 700°C durante 4 horas en horno tubular. Por último, se procedió a la molienda de cada producto en un molino de bolas, durante 30 minutos a 400 rpm.

Tabla 2.1. Relaciones molares de la síntesis de los compuestos LiMn₂O₄, LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄, LiMn_{1.9}Ge_{0.1}O₄, LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄, LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄.

Muestra	Ácido cítrico monohidratado	Acetato de manganeso (III) dihidratado	Oxido de germanio (IV)	Hidróxido de litio monohidratado
LiMn ₂ O ₄	3	2	0	1
LiMn _{1.95} Ge _{0.05} O ₄	3	1.95	0.05	1
LiMn _{1.9} Ge _{0.1} O ₄	3	1.9	0.1	1
LiMn _{1.85} Ge _{0.15} O ₄	3	1.85	0.15	1
LiMn _{1.8} Ge _{0.2} O ₄	3	1.8	0.2	1

2.2 Caracterización de las muestras

La caracterización de las muestras se inició realizando medidas de difracción de rayos-X en muestra policristalina en un difractómetro Philips PW1710. El instrumento presenta geometría de tipo Bragg-Brentano y está equipado con un anticátodo de Cu. Las condiciones de medida aplicadas en el generador fueron de 40kV y 40mA. .

La caracterización morfológica se llevó a cabo por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un microscopio Philips CM200 equipado con EDX (Energy Dispersive X Spectrometry).

Las medidas de Resonancia Paramagnética Electrónica se realizaron utilizando un espectrómetro Bruker ELESYS que opera en banda X, equipado con un Gaussómetro Bruker BNM 200, un frecuenciómetro de microondas Hewlett-Packard 5352B, y un criostato de Nitrógeno y de Helio de flujo continuo. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente.

La caracterización electroquímica de las muestras tuvo lugar mediante medidas de ciclado galvanostático frente a un electrodo de Li/Li⁺ utilizando un potenciostato-galvanostato multicanal Biologic. Las medidas se efectuaron en celdas Swagelok. Los electrodos positivos se prepararon mediante la deposición, sobre un colector de aluminio, de un “slurry” o suspensión formada a partir de un 80% de material activo, un 10% de carbón conductor TIMCAL Super C65, y un 10% de compactante, “binder” PVDF, dispersos en N-metil-2-pirrolidona. Este disolvente se evaporó mediante secado en la estufa de vacío a 120° C durante 12 horas. El ciclado galvanostático se llevó a cabo a dos velocidades, C/10 y 1C, entre 3.2 y 4.5 V. Se realizó un ciclado continuado de las muestras a velocidad rápida (1C) hasta completar 100 ciclos.

3. Resultados y discusión.

3.1. Difracción de Rayos-X en muestra policristalina

Los diagramas de difracción de rayos-X de las cinco fases LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) se registraron en el intervalo angular entre 5° y 70°, cada 0.02° durante 1s por paso y a temperatura ambiente.

El difractograma perteneciente a la fase inicial LiMn₂O₄ presenta los máximos de difracción característicos de la espinela cúbica pura, cristalizando en el grupo espacial Fd-3m. No se ha observado ninguna reflexión ajena a lo esperado, no detectándose, de esta manera, la presencia de impurezas. La indexación y refinamiento del perfil de los máximos de difracción se llevó a cabo utilizando la opción Pattern Matching del programa FULLPROF³³ a partir de los parámetros cristalográficos del compuesto LiMn₂O₄ referenciados en la ficha PDF n°89-0118 del Powder

Diffraction File³⁴. En la figura 3.1, se muestran el difractograma experimental, el calculado y el de diferencia. El valor del parámetro de celda obtenido en el refinamiento, $a = b = c = 8.2373(1) \text{ \AA}$, es muy similar al referenciado en la bibliografía $a = b = c = 8.2383(1) \text{ \AA}$.

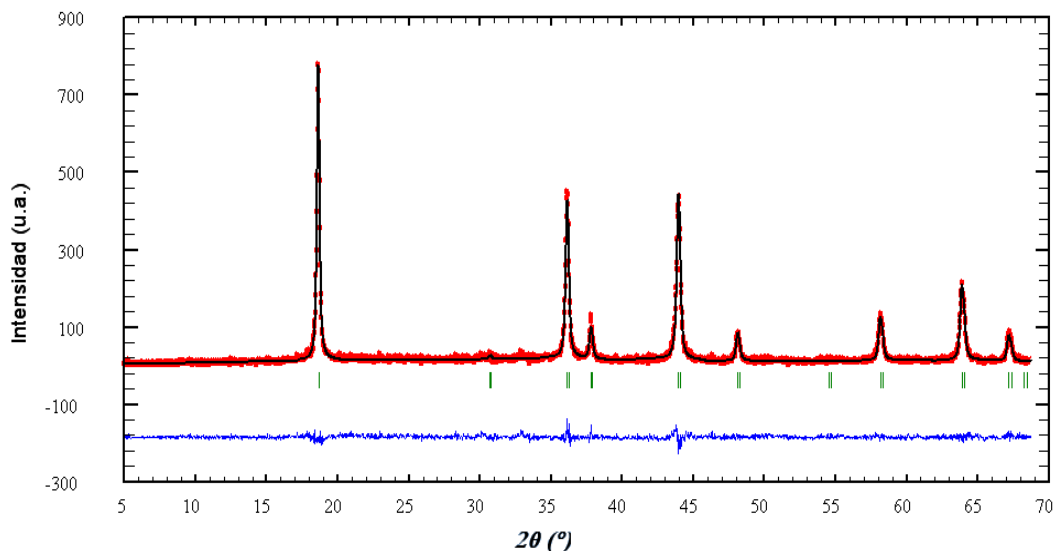


Figura 3.1: Difractograma experimental (rojo), calculado (negro) y de diferencia (azul) de la muestra LiMn₂O₄ obtenida por liofilización.

Los difractogramas de las fases dopadas con germanio LiMn_{2-x}Ge_xO₄ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$), también muestran exclusivamente los máximos de difracción característicos de la espinela cúbica (Figura 3.2). No se ha observado la presencia de ninguna fase adicional, ni siquiera para los casos con mayor porcentaje de óxido de germanio añadido. Los cinco difractogramas son muy similares entre sí, aunque se observa un ligero pero progresivo desplazamiento en la posición en 2θ de la mayor parte de las reflexiones a medida que aumenta la cantidad de germanio en la composición.

Tabla 3.1. Parámetros cristalográficos obtenidos para los compuestos LiMn₂O₄, LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄, LiMn_{1.9}Ge_{0.1}O₄, LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄, LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄.

Muestra	Parámetro de celda (Å)	Volumen de celda (Å ³)	Grupo espacial
LiMn ₂ O ₄	8,2373(1)	558,93(2)	Fd-3m
LiMn _{1.95} Ge _{0.05} O ₄	8,2401(1)	559,50(3)	
LiMn _{1.9} Ge _{0.1} O ₄	8,2418(1)	559,84(1)	
LiMn _{1.85} Ge _{0.15} O ₄	8,2441(1)	560,31(1)	
LiMn _{1.8} Ge _{0.2} O ₄	8,2447(1)	560,44(2)	

Con objeto de determinar la evolución de los parámetros cristalográficos se realizó la indexación de cada uno de los diagramas de difracción mediante la opción Pattern Matching del programa FULLPROF, obteniéndose los valores que se muestran en la tabla 3.1.

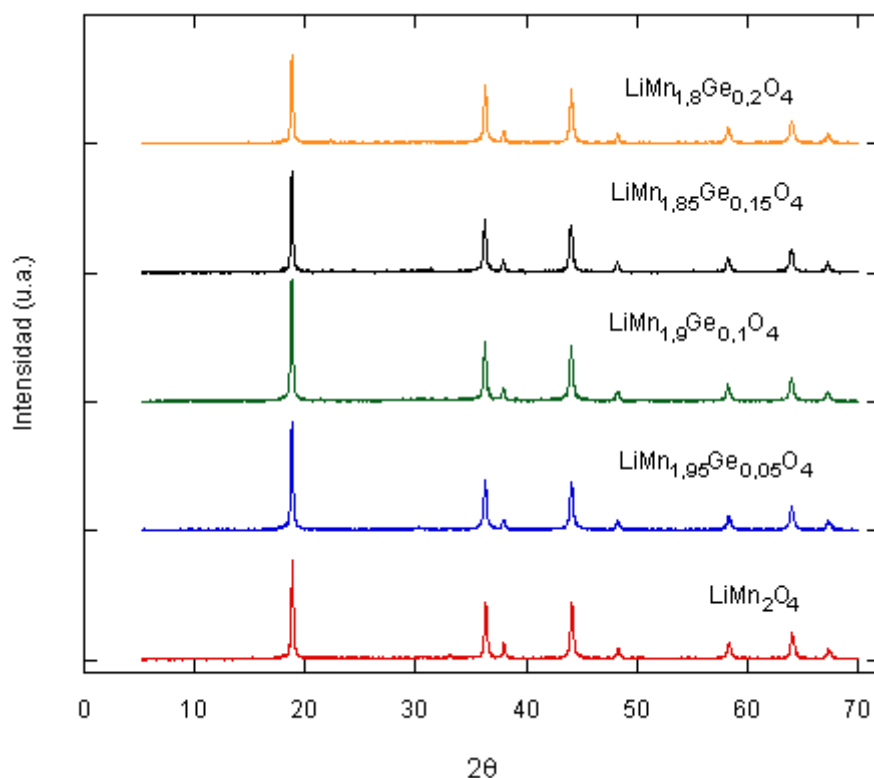


Figura 3.2: Difractograma de las muestras LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2).

Tal y como se aprecia en la tabla 3.1, el valor del parámetro de celda aumenta a medida que se incrementa la cantidad de Ge(IV). Esta variación progresiva sugiere que la incorporación del catión tetravalente en la estructura de la espinela es efectiva.

Se ha representado la evolución del volumen de celda en función de x en la fórmula LiMn_{2-x}Ge_xO₄. Como se puede apreciar en la figura 3.3, el incremento de volumen en función de la composición es prácticamente lineal, si bien se observa un ligero cambio de pendiente en el paso entre las fases con mayor contenido de dopante, LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄ y LiMn_{1.80}Ge_{0.20}O₄, lo cual puede indicar que el límite máximo de germanio que la fase espinela puede aceptar en su composición se encuentra próximo.

La evolución en sentido creciente del volumen de celda está aparentemente en contradicción con el hecho de que los radios iónicos en posición octaédrica del manganeso (IV) [r=0.53Å] y el germanio [r=0.53Å] son idénticos. No obstante, trabajos previos de dopaje de la fase espinela con Si(IV) para proporcionar compuestos de tipo LiMn_{2-x}Si_xO₄ mostraron igualmente un progresivo aumento en el volumen de celda con el aumento de la cantidad de dopante en la estructura, a pesar de que el radio iónico del Si(IV) en posición octaédrica es claramente inferior [r=0.40Å] al del Mn(IV)³¹.

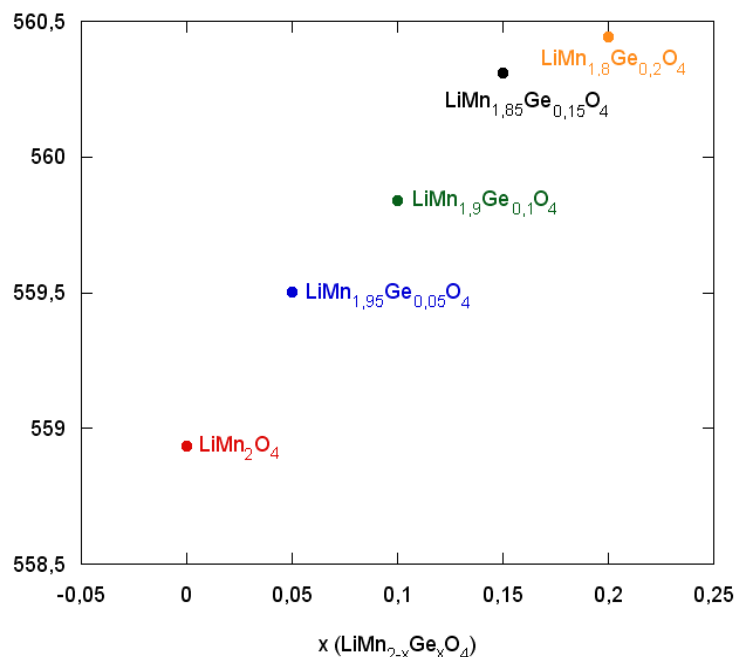


Figura 3.3: Representación gráfica del aumento del volumen de celda.

En la bibliografía se ha podido observar que en la estructura espinela LiMn₂O₄ los cationes dopantes se pueden colocar bien en las posiciones octaédricas 16d sustituyendo al manganeso, o bien en las posiciones tetraédricas 8a reemplazando al litio. De esta manera, cuando el ión dopante ocupa las posiciones tetraédricas 8a, incluso en porcentajes muy pequeños, se observa un incremento en la intensidad del máximo de difracción 220 situado aproximadamente a $2\theta \approx 32^\circ$ ³⁵. Como este hecho no es evidente para ninguna de las fases de este trabajo, tal y como se muestra en la figura 3.2, se podría concluir que las posiciones tetraédricas 8a están únicamente ocupadas por los iones litio con un bajo poder de difracción de rayos X. Consecuentemente, los iones de Ge(IV) se sitúan en las posiciones octaédricas 16d sustituyendo al manganeso.

3.2. Microscopía electrónica de transmisión.

Para el estudio morfológico de las fases LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2), se ha utilizado la microscopía electrónica de transmisión (TEM).

En la figura 3.4 se presentan dos micrografías seleccionadas pertenecientes a la fase de LiMn₂O₄.

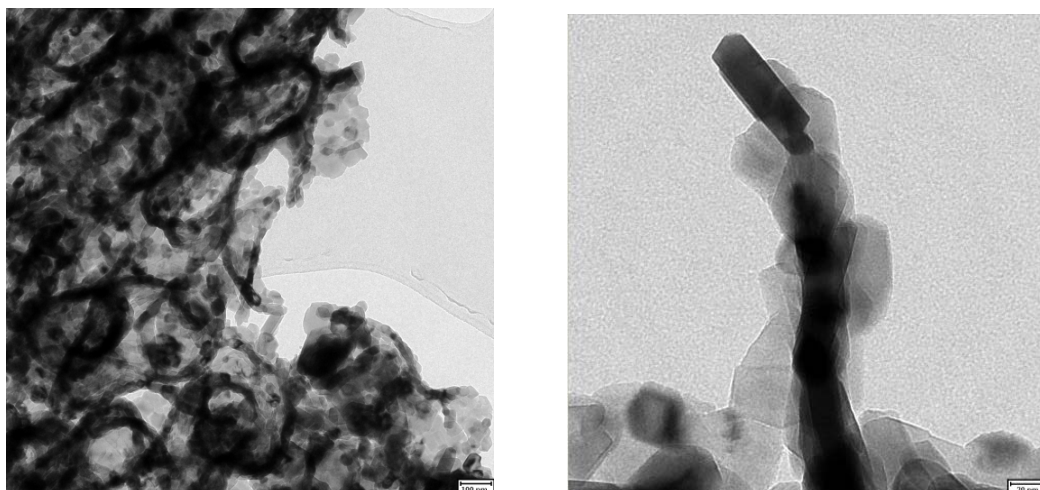


Figura 3.4: Micrografías de transmisión seleccionadas correspondientes al compuesto LiMn₂O₄.

Este material está constituido por partículas relativamente homogéneas de un tamaño medio entre 40 y 60 nm, aunque pueden encontrarse también algunos cristales de tamaños más dispares de entre 20 y 100 nm. Las partículas no presentan una morfología claramente definida, aunque parecen ser de tipo “placa”. En general, se muestran aglomeradas en 1D, o 2D. Además, no parece que haya sinterización.

En la figura 3.5 se muestra como con algunas micrografías se han podido medir y observar los espacios interplanares de la familia planar (111), cuyo valor $d \approx 4.8 \text{ \AA}$ coincide con los valores encontrados en la bibliografía³⁶.

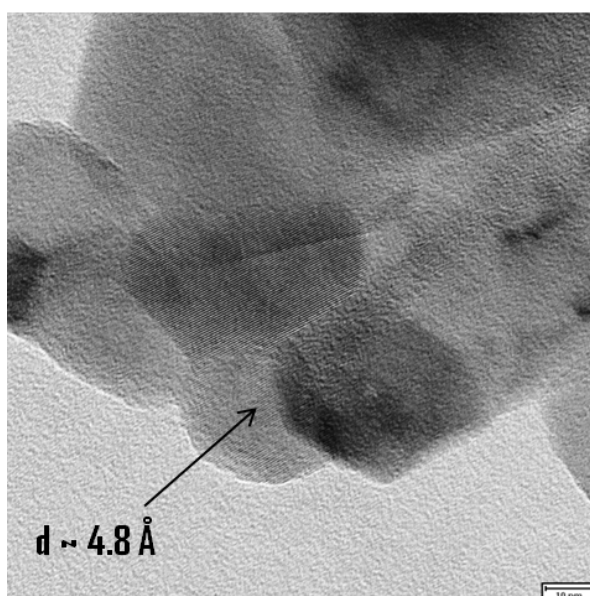


Figura 3.5: Espaciado interplanar de la familia de planos (111).

En la figura 3.6 se presentan las micrografías correspondientes a los compuestos dopados con germanio. Tal y como se puede observar, todos los materiales presentan morfologías similares a la de la fase no dopada. La forma y el tamaño medio de las partículas se mantiene en torno a 40 – 60

nm, aunque en algunos casos se observa la presencia de algunos cristales con mayor dispersión de tamaños, entre 10 nm y 155 nm. Los agregados siguen siendo de tipo 1D y 2D. Asimismo, en todas las muestras es posible observar los planos cristalográficos (111) propios de la espinela bien cristalizada.

En general, podemos decir que el empleo de las mismas condiciones sintéticas en todos los casos ha conducido a la obtención de materiales con una morfología similar. Además, se puede añadir que en comparación con los métodos de síntesis tradicionales, la liofilización permite obtener partículas de tamaño nanométrico de gran pureza, elevada homogeneidad y un alto grado de cristalinidad.

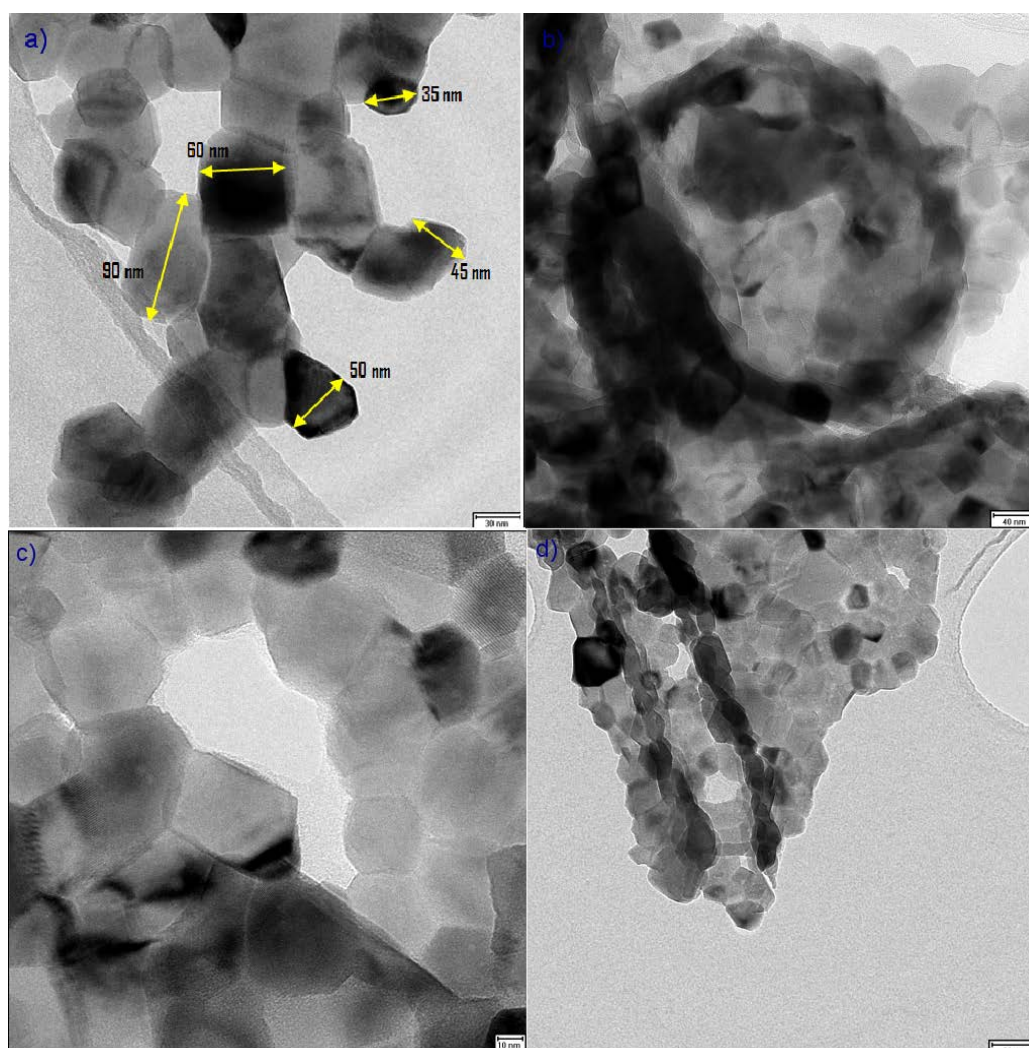


Figura 3.6: Micrografías de a) el material LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄ b) aglomerado 1D del LiMn_{1.9}Ge_{0.1}O₄ c) placas del LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄ d) aglomerado 2D del LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄.

3.3. Resonancia paramagnética electrónica

Con objeto de confirmar la integración del elemento Ge(IV) dentro de la estructura espinela, las muestras sintetizadas se han sometido a la técnica

de resonancia paramagnética electrónica, según las condiciones expuestas en el apartado experimental.

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) o resonancia de espín electrónico (REE) es una técnica espectroscópica sensible a los electrones desapareados. Los compuestos presentados, LiMn₂O₄, LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄, LiMn_{1.9}Ge_{0.1}O₄, LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄, LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄, contienen una mezcla de iones Mn(III) (d⁴) y Mn(IV) (d³). El ion Mn(III) no suele mostrar ninguna señal apreciable mediante esta técnica debido al corto tiempo de relajación espín red y su fuerte desdoblamiento a campo nulo. El ion Mn(IV), por el contrario, suele presentar una señal isotrópica centrada en un valor de factor de Lande' g próximo a dos. Sin embargo, si existe acoplamiento magnético entre los dos iones, Mn(III) y Mn(IV), la banda de absorción del Mn(IV) se ve afectada por el desdoblamiento a campo nulo del Mn(III), mostrando un apreciable ensanchamiento y distorsión.

Cada uno de los compuestos LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2), presenta una relación Mn(III)/Mn(IV) diferente, dado que el Ge(IV) va progresivamente sustituyendo al Mn(IV). Así, la señal de resonancia paramagnética electrónica se verá afectada de diferente manera en cada caso. Por ello, con la finalidad de ver como evoluciona la señal en función de la relación Mn(III)/Mn(IV) y confirmar de esta manera la inserción del dopante, se realizaron las medidas de RPE.

La figura 3.7 muestra los espectros RPE para todas las fases. En todos los casos se observa una señal cuasi-isotrópica muy ancha centrada a un factor de Lande' g cercano a dos. Los valores ΔH_{pp} de la anchura de pico a pico, son mayores que 2500 Oe en todos los casos, como se puede apreciar en la figura 3.8. Estas señales son características de sistemas acoplados Mn(III)/Mn(IV) afectados por el desdoblamiento a campo nulo de los iones Mn(III). El valor de g no muestra variación alguna en función de la composición. En cambio, la anchura de la señal muestra una clara dependencia con la relación de Mn(III)/Mn(IV) en cada fase. A medida que aumenta el cociente Mn(III)/Mn(IV) la señal se va ensanchando, tal y como se puede apreciar haciendo un acercamiento (o zoom) en la figura (inset).

Así, el valor ΔH_{pp} medido para el compuesto LiMn₂O₄ (Mn(III)/Mn(IV)=1) es el menor de todos, 3086 Oe. Para los compuestos LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄ y LiMn_{1.9}Ge_{0.1}O₄, la anchura de pico a pico aumenta a 3196 y 3257 Oe, respectivamente y en el caso de LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄ y LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄, la anchura sigue incrementándose hasta alcanzar los valores de 3365 y 3484 Oe, respectivamente. De esta manera se puede confirmar que el efecto de ensanchamiento es más perceptible a medida que aumenta el contenido relativo de Mn(III), generado a causa de la sustitución del Ge(IV) sobre el Mn(IV).

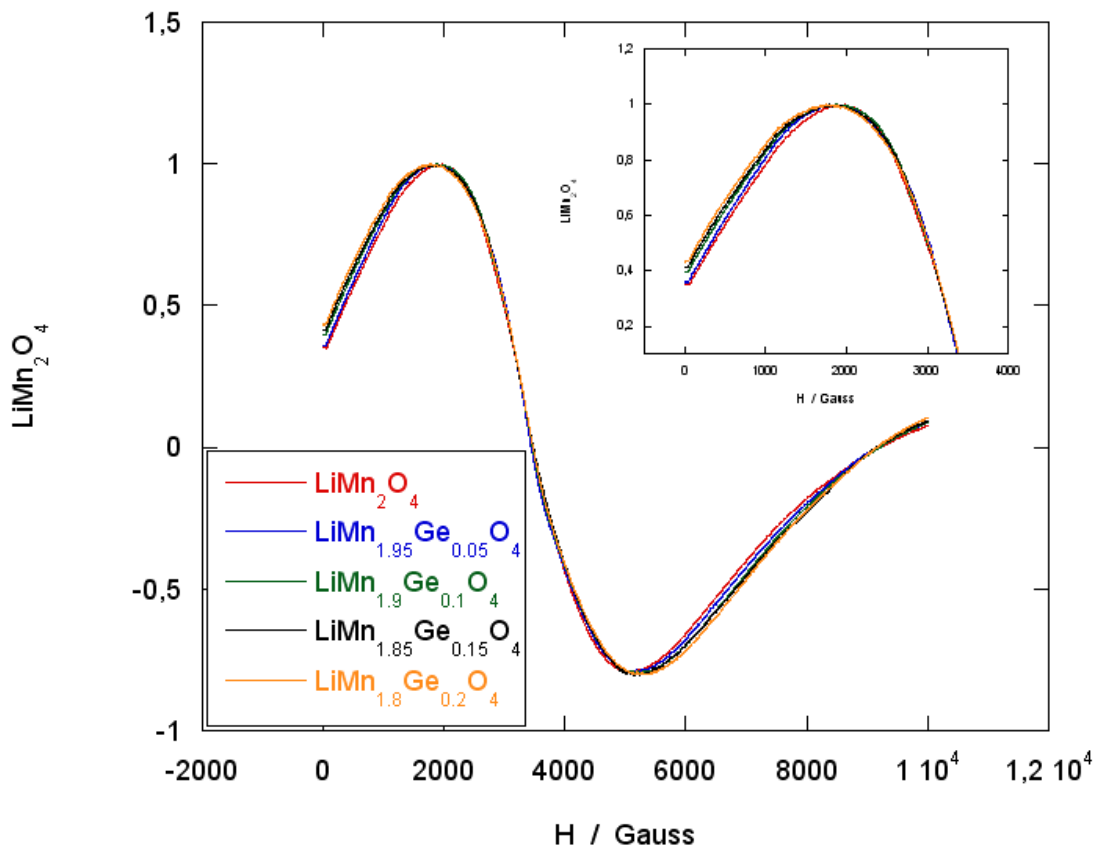


Figura 3.7: Espectros EPR de las muestras LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2.)

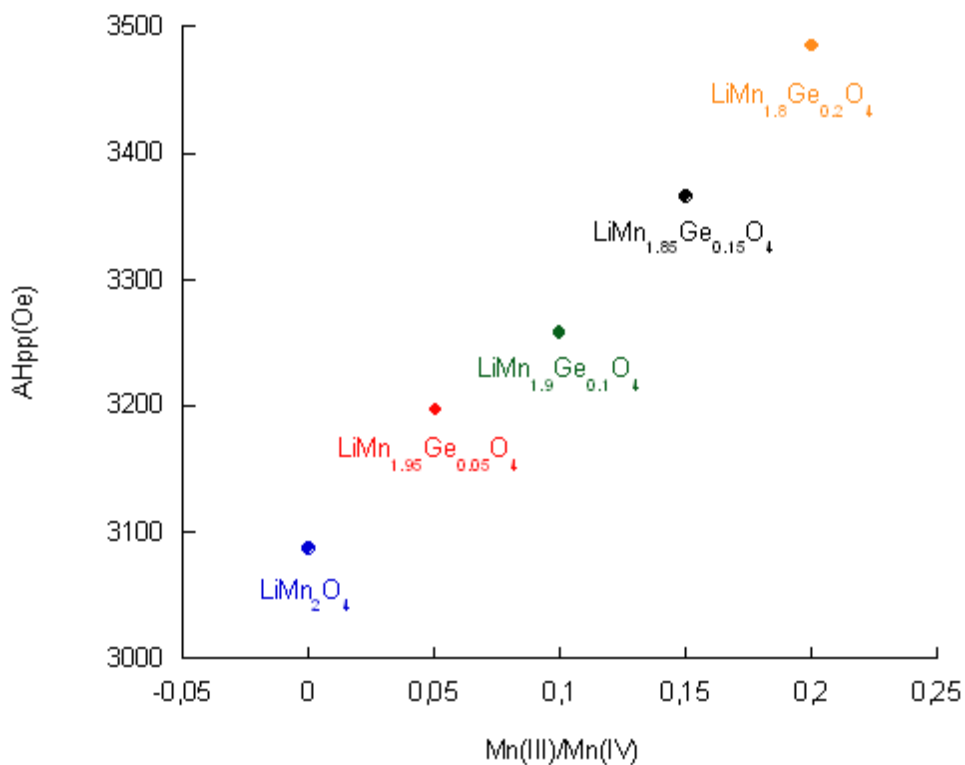


Figura 3.8: Valores ΔH_{pp} de la anchura de pico a pico.

3.4. Caracterización electroquímica

Las muestras sintetizadas han sido analizadas mediante ciclado galvanostático a intensidad constante, a diferentes velocidades C de carga-descarga, en celdas tipo Swagelok y frente a un ánodo de litio. La preparación de los electrodos se llevó a cabo mediante el procedimiento que se describe a continuación: se mezclaron en un mortero un 80 % de material activo y un 10 % de carbón negro conductor TIMCAL Super C65. Después de realizar la mezcla manual, se añadió la cantidad estimada de una disolución al 5 % de PVDF (fluoruro de polivinilideno) *binder* en NMP (N-metil-2-pirrolidona) de forma que en la composición final quedase un 10 % de *binder*. La suspensión resultante se homogeneizó con ayuda de un agitador magnético. Después, cada mezcla electródica fue depositada, con ayuda de un equipo *doctor blade*, sobre una lámina de aluminio formando una capa fina y homogénea sobre el colector. Se dejaron secar las laminas en una estufa de vacío durante aproximadamente 12 horas a 80°C. Una vez transcurrido este tiempo, se sacaron los electrodos y se cortaron discos de 10 mm de diámetro con un sacabocados. En la figura 3.9 se puede ver un esquema del proceso.

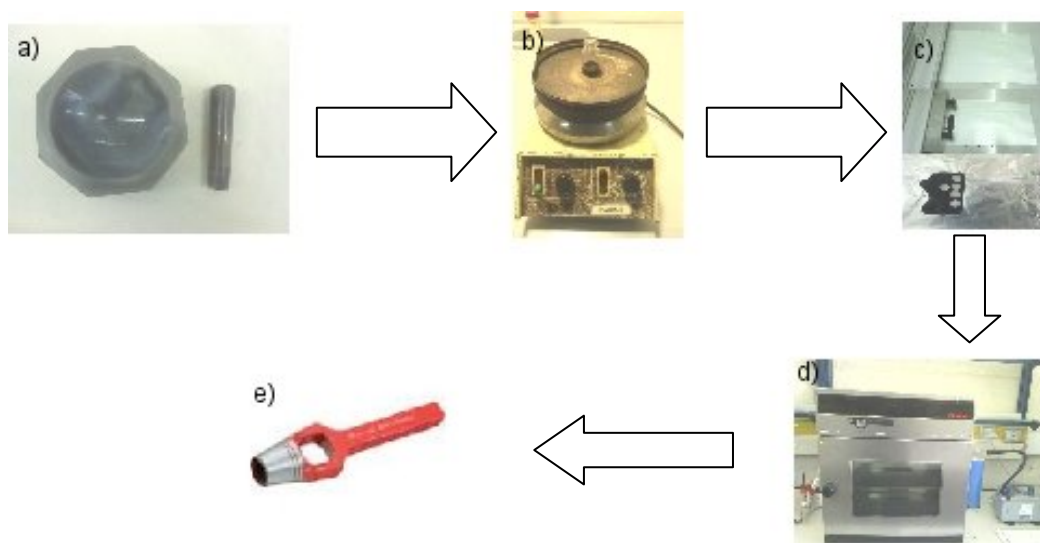


Figura 3.9: a) Preparación de la mezcla electródica en el mortero, b) homogeneización con el agitador magnético, c) deposición de la mezcla electródica sobre una lamina de aluminio, d) secado de los electrodos en una estufa de vacío y e) corte con sacabocados.

Una vez preparados los cátodos, se procedió al montaje de las celdas Swagelok y al registro de sus propiedades electroquímicas. Para ello fue necesario el empleo de una cámara de guantes con atmósfera inerte de argón y un potencióstato-galvanostato multicanal Biologic. Ambos equipos, pertenecientes al centro de investigación BCMaterials, se observan en la figura 3.10.

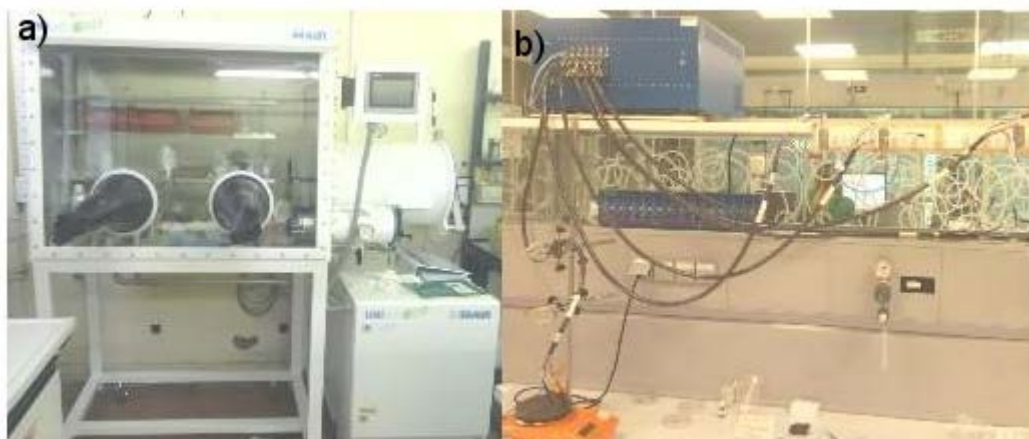


Figura 3.10: a) La cámara de guantes con atmósfera inerte que se empleó para realizar el montaje de las celdas y b) el potencióstato utilizado para hacer el análisis de las muestras.

Para el montaje de las celdas, se siguió el esquema de la figura 3.11. Primero se colocó el cátodo encima de uno de los émbolos, de forma que el colector de aluminio quedase en contacto con émbolo. Después se colocó el separador, y acto seguido se añadieron unas gotas de electrolito (1M LiPF₆ en EC:DMC en relación 1:1) hasta empapar el separador. Posteriormente se colocó una lámina de litio de 10 mm de diámetro cortada con un sacabocados, a modo de ánodo. Después de añadir un colector de acero y un muelle, se añadió el émbolo anódico y se cerró la celda a la máxima presión, con objeto de optimizar todos los contactos. La figura 3.11.c muestra el aspecto final de una celda cerrada. Los pequeños orificios en los émbolos a ambos lados de la celda sirven para conectar los cables al equipo de medidas electroquímicas.

En total se prepararon cinco tipos de celdas empleando como material catódico activo cada uno de los cinco materiales LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2) objeto de estudio. Cada una de las celdas fue ciclada bajo intensidad constante a diferentes velocidades de medida, concretamente a C/10 (carga y descarga en 10 horas cada una) y a 1C (carga y descarga, cada una en una hora), en un intervalo de voltaje entre 3.2 y 4.5 V.

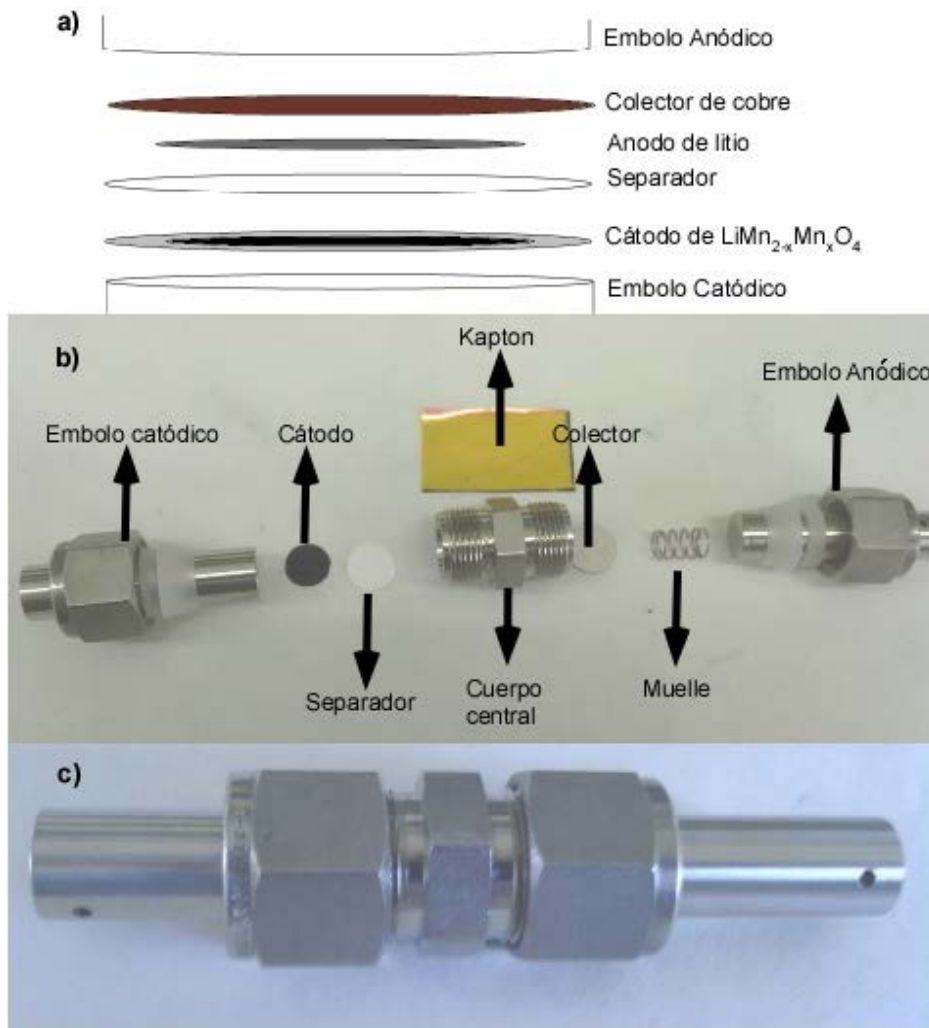


Figura 3.11: a) Esquema de montaje y pasos a seguir para el montaje de una celda Swagelok, b) celda Swagelok desmontada y c) celda montada y lista para su uso.

En la figura 3.12 se han representado las primeras curvas de descarga de todos los compuestos a C/10, en temperatura ambiente. Tal y como se puede observar, todas las curvas de descarga presentan los dos *plateaus* típicos de la espinela alrededor de 4.0 y 4.1 V. La existencia de las dos mesetas indica que la extracción y reinscripción de los iones de litio de los huecos tetraédricos ocurre en las dos etapas esperadas. Hay que señalar que el aspecto de las curvas de descarga de los compuestos dopados es muy similar al de la fase sin dopar.

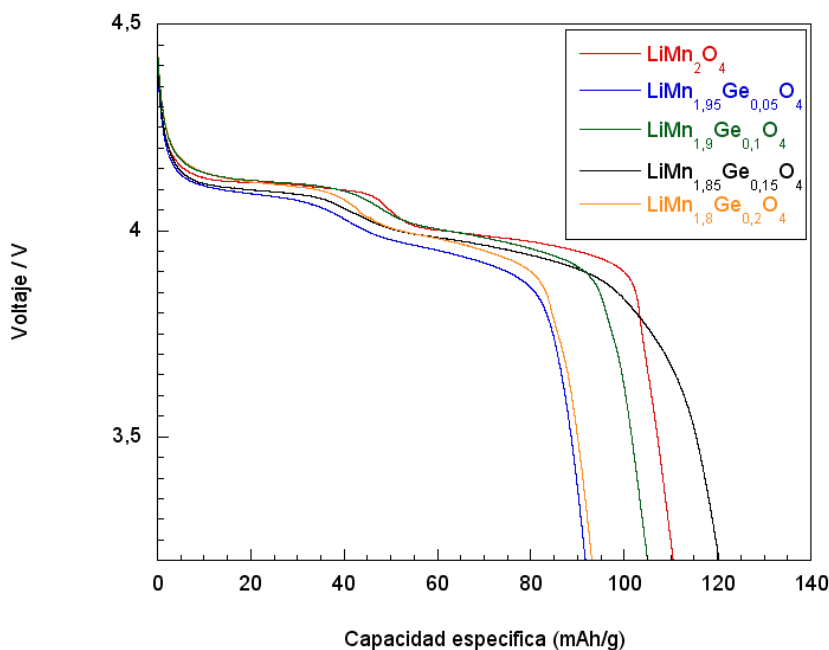
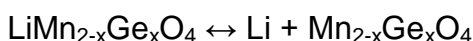


Figura 3.12: Primeras curvas de descarga para las muestras LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2) a velocidad C/10 a temperatura ambiente.

El material LiMn₂O₄ mostró una capacidad específica de descarga inicial de 110 mAh/g a velocidad de C/10. Para los materiales con 0.05 y 0.1 moles de Ge el valor de la capacidad disminuye a 92 y 105 mAh/g, respectivamente. En cambio, la capacidad del compuesto LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄ es más elevada, alcanzando el valor de 120 mAh/g. No obstante, la inserción de una mayor cantidad de germanio en la espinela hasta 0.2 moles, hace decrecer nuevamente la capacidad hasta 103 mAh/g.

Los resultados obtenidos mediante el ciclado de las muestras a una velocidad superior, es decir a 1C, se observan en la figura 3.13. El valor de intensidad 1C fue calculado considerando la delitaci3n total de las espinelas,



teniendo en cuenta que para extraer todo el litio es necesario oxidar un mol de Mn(III).

Cabe destacar que al aumentar la velocidad a 1C, todos los compuestos dopados presentaron una menor capacidad específica que la espinela sin dopar. Adem3s, los *plateaus* muestran peor definici3n y en algunos casos se observa una apreciable ca3da del voltaje. En el caso concreto del compuesto LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄ los resultados obtenidos fueron llamativamente insatisfactorios. Probablemente la celda que conten3a este material cat3dico present3 alg3n problema t3cnico, y por lo tanto no se pudo continuar con su estudio electroqu3mico. Desafortunadamente, el plazo de entrega del presente trabajo no ha permitido incluir un nuevo an3lisis de este material realizado en base a una nueva celda. Los valores de capacidad espec3fica de descarga

obtenidos para todas las fases LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2) a ambas velocidades C/10 y 1C pueden compararse observando la tabla 3.3.

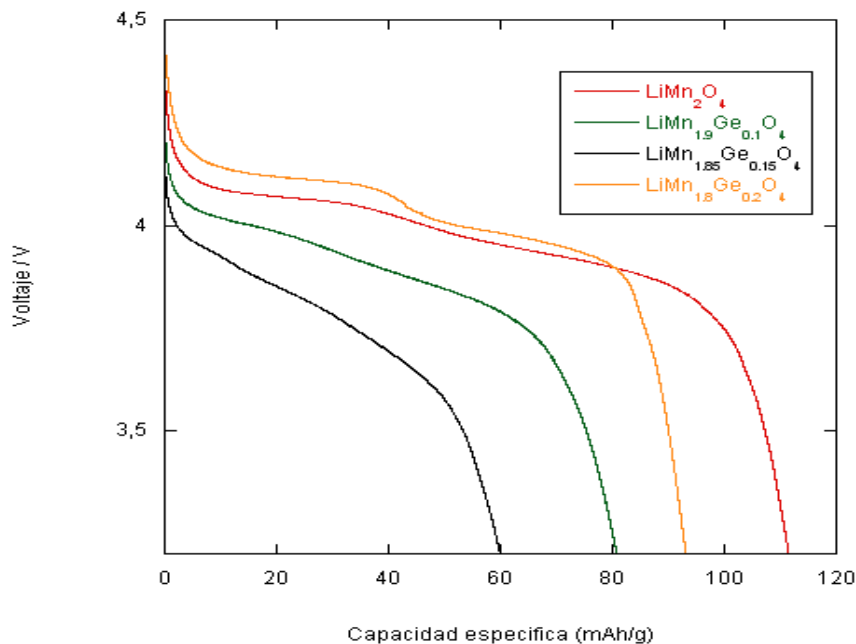


Figura 3.13: Primeras curvas de descarga para las muestras LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2) a velocidad 1C a temperatura ambiente.

No se aprecia una tendencia clara en la evolución de los valores de capacidad específica en función de la composición de las muestras. Todas las celdas proporcionaron más de 100 mAh/g al descargarse en 10 horas, con excepción de la celda correspondiente a la fase LiMn_{1.95}Ge_{0.05}O₄, probablemente dañada. Sin embargo, es evidente que la presencia de germanio en el material catódico activo no favorece la respuesta electroquímica a velocidades más elevadas. En las descargas a 1C, las celdas de las fases dopadas experimentan una pérdida de capacidad muy significativa.

Tabla 3.2 Valores de la capacidad específica de los compuestos LiMn_{2-x}Ge_xO₄ (0 ≤ x ≤ 0.2) a velocidad C/10 y 1C.

Compuestos	Capacidad específica de descarga C/10 (mAh/g)	Capacidad específica de descarga 1C (mAh/g)
LiMn ₂ O ₄	110	111
LiMn _{1.95} Ge _{0.05} O ₄	92	4
LiMn _{1.9} Ge _{0.1} O ₄	105	81
LiMn _{1.85} Ge _{0.15} O ₄	120	60
LiMn _{1.8} Ge _{0.2} O ₄	103	93

El que la capacidad específica disminuya tanto con el aumento de velocidad puede ser consecuencia de una mayor polarización en las celdas. Con el fin de corroborar esta hipótesis a continuación se comparan las curvas de carga y descarga a C/10 y 1C de las dos celdas que mejores resultados han proporcionado. En la figura 3.14 se representan los ciclos correspondientes a la fase LiMn₂O₄.

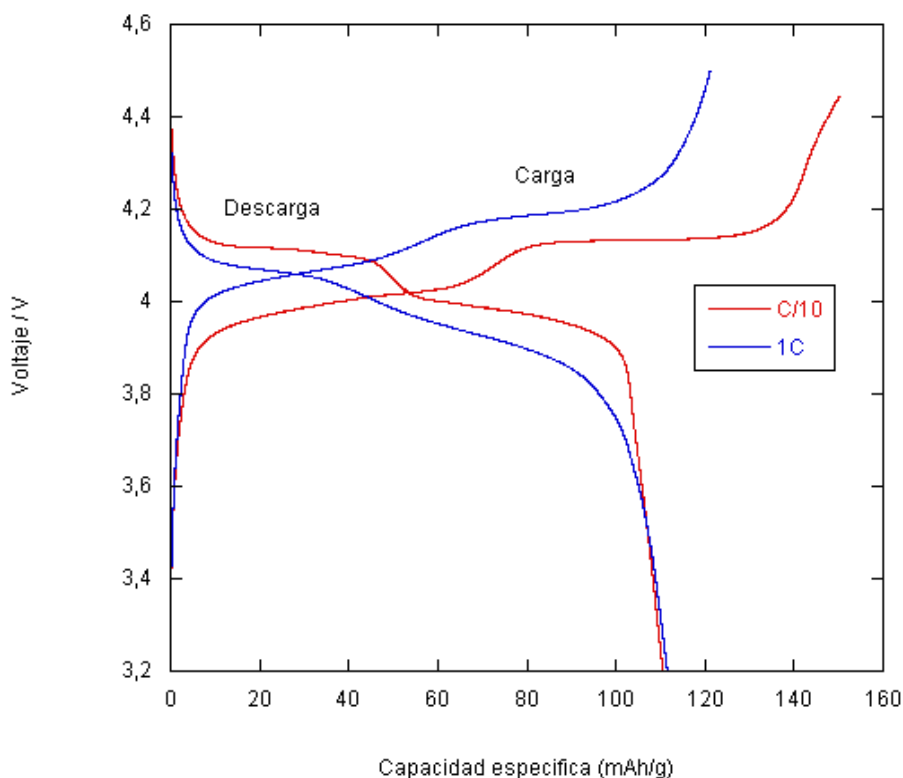


Figura 3.14: Ciclo de carga/descarga de la fase LiMn₂O₄ a diferentes velocidades.

El compuesto LiMn₂O₄ ha mostrado una capacidad específica muy similar en las descargas a C/10 y 1C, de 110 y 111 mAh/g, respectivamente. No obstante, sí se observa un ligero incremento en la polarización de la celda al aumentar la velocidad de ciclado, hecho que se pone de manifiesto en la diferencia entre los voltajes correspondientes a cada una de las mesetas en las curvas de carga y descarga. A 1C el voltaje de descarga es algo inferior al de la carga. Por el contrario, a C/10 los voltajes correspondientes a la oxidación y a la reducción son muy similares.

En cambio, tal y como puede verse en la figura 3.15, aunque el compuesto LiMn_{1.85}Ge_{0.15}O₄ posee a C/10 un valor de capacidad específica superior al de la espinela (120 mAh/g frente a 110 mAh/g), a 1C muestra una capacidad muy inferior (60 mAh/g frente a 111mAh/g). Si observamos ambas curvas, el fuerte incremento en la polarización de la celda a la velocidad más rápida queda claramente patente, ya que la diferencia entre los voltajes de la carga y la descarga es superior a 0.5 V.

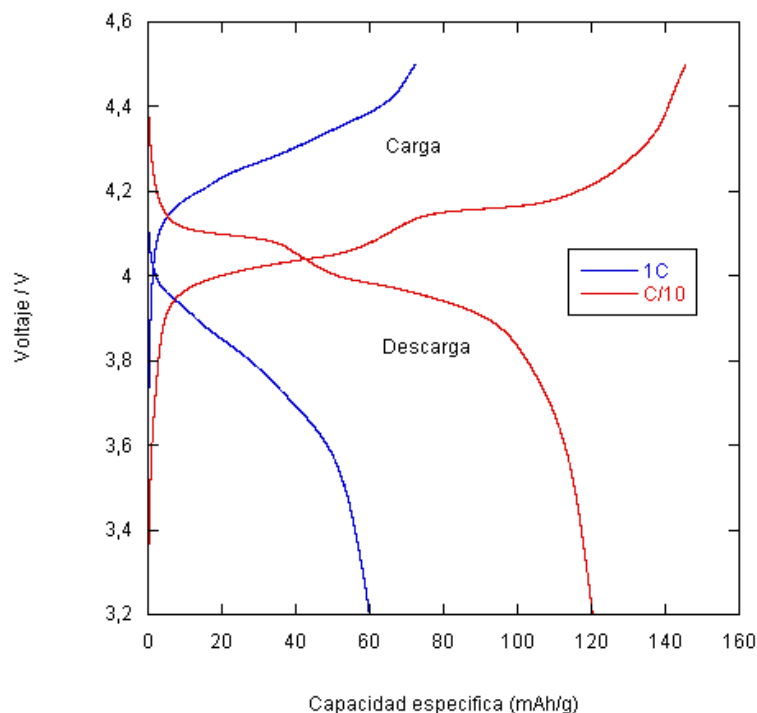


Figura 3.15: Ciclo de carga/descarga de la fase $\text{LiMn}_{1.85}\text{Ge}_{0.15}\text{O}_4$ a diferentes velocidades.

Así, aunque la inserción de Ge en la estructura de la espinela podría ser beneficiosa a velocidades lentas, a requerimientos de descarga más exigentes, el dopaje pasa a ser perjudicial. Esto puede deberse a que la inserción de Ge en la posición del manganeso quizá entorpece la conductividad del compuesto, obstruyendo el flujo necesario de electrones entre las especies Mn^{3+} y Mn^{4+} durante el proceso redox, aumentando, de este modo, la polarización de la celda de forma muy acusada.

El estudio de ciclabilidad de los materiales se ha llevado a cabo registrando la evolución de la capacidad específica de las celdas durante un número de ciclos suficiente como para observar la tendencia que seguirá el material como cátodo de una batería de ión-litio en funcionamiento. En este caso, las muestras han sido sometidas a 100 ciclos de carga y descarga a 1C para observar su evolución. En la figura 3.16 se puede apreciar el comportamiento de los compuestos $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$.

La fase sin dopar LiMn_2O_4 presenta una buena ciclabilidad, ya que su capacidad se mantiene estable durante al menos 100 ciclos, conservando un valor próximo a 110 mAh/g.

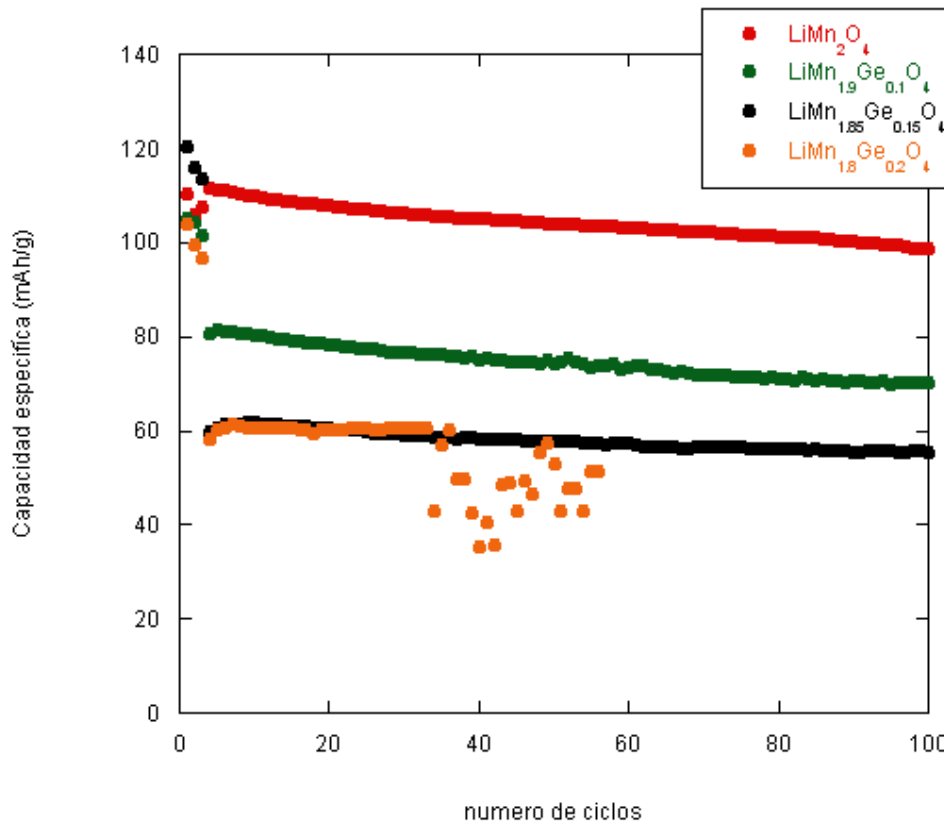


Figura 3.16: Ciclabilidad de la fase LiMn₂O₄ y de las fases LiMn_{2-x}Ge_xO₄ durante 100 ciclos.

Las muestras dopadas con germanio presentan asimismo una buena ciclabilidad. A pesar de que los valores de capacidad a 1C de estas fases son sensiblemente inferiores al de la espinela sin dopar, el porcentaje de retención de su capacidad se mantiene próximo al 100 % durante todo el estudio. Como excepción debemos comentar el comportamiento de la celda que contenía el cátodo de LiMn_{1.8}Ge_{0.2}O₄, que a partir del ciclo 36 presentó un ciclado inestable, con grandes oscilaciones en los valores de capacidad al final de cada ciclo, cuestionando su fiabilidad.

Finalmente, se analizó la eficiencia coulombica, es decir, el porcentaje de capacidad específica procedente de la carga que se recupera en la descarga, para todos los compuestos (figura 3.17).

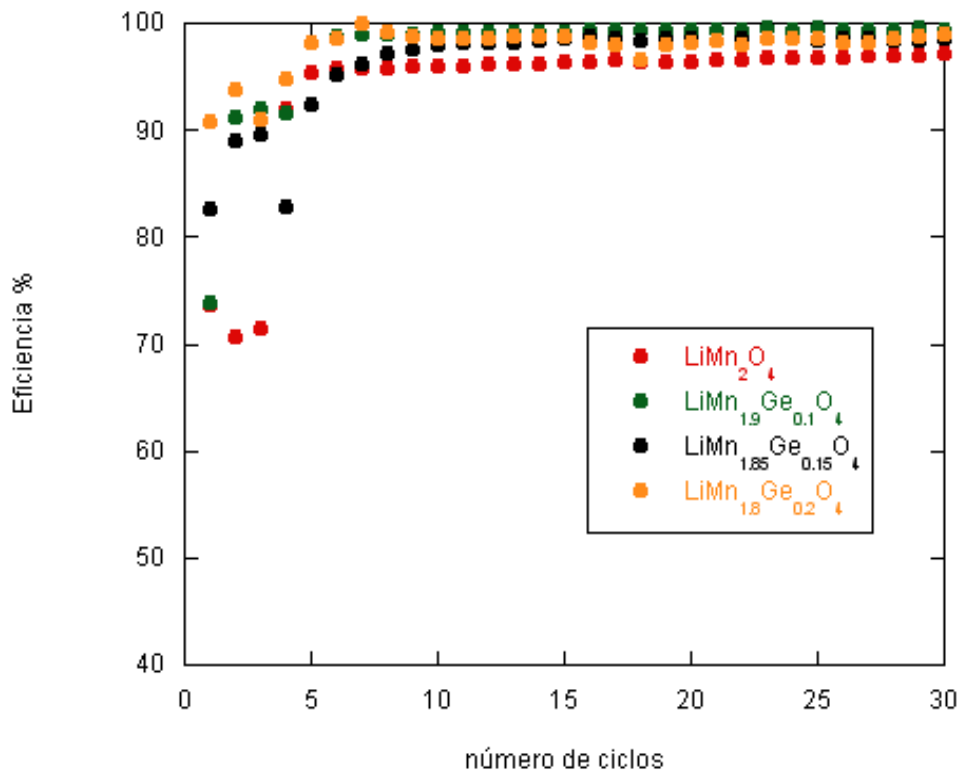


Figura 3.17: Eficiencias coulombicas para los compuestos LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ge}_{0.1}\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{1.85}\text{Ge}_{0.15}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_4$.

Al analizar este parámetro se puede advertir que todos los compuestos dopados son más eficientes que la espínela simple, ya que durante la descarga se alcanzan valores de capacidad que corresponden prácticamente al 100% de la capacidad cargada. Por lo tanto, se puede afirmar que la inclusión de Ge en la composición de la espínela contribuye a una mejor eficiencia energética.

4. Conclusiones

El método de liofilización, es un procedimiento efectivo para sintetizar materiales catódicos nanoestructurados de fórmula $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ con buenas prestaciones. También podemos añadir que este método de síntesis permite obtener partículas de tamaño nanométrico de gran pureza, elevada homogeneidad y un alto grado de cristalinidad.

La resonancia paramagnética electrónica ha demostrado ser una técnica efectiva para corroborar la sustitución del Mn(IV) por el Ge(IV) en la estructura de la espínela.

Aunque la inserción del Ge puede proporcionar mayores valores de capacidad específica a velocidades de descarga lentas, a requerimientos más exigentes, la polarización de la celda se incrementa de manera muy acusada.

Los compuestos LiMn_{2-x}Ge_xO₄ son materiales catódicos más eficientes que la espinela simple, ya que proporcionan durante la descarga prácticamente el 100% de la capacidad cargada. Por lo tanto, se puede afirmar que la inclusión de Ge en la composición de la espinela contribuye a una mejor eficiencia energética.

5. Agradecimientos

Agradezco al centro de investigación BCMaterials por la concesión de una ayuda económica al estudio. También quiero agradecer al Profesor Teófilo Rojo, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco, por haberme acogido en su grupo de investigación. Por último, me gustaría agradecer muy especialmente a Dra. Aintzane Goñi y a la Dra. Amaia Iturrondobeitia, por su inestimable ayuda y valiosas aportaciones en la realización de este trabajo. A la vez, querría también incluir a la Dra. Verónica Palomares por el gran apoyo que me ha brindado a lo largo de este año.

6. Bibliografía:

- 1) A. Evans, V. Strezov, T. J. Evans, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, (2012), 4141.
- 2) M. Perrin, Y. M. Saint-Drenan, F. Mattera, P. Malbranche, *J. Power Sources*, 144 (2005), 402.
- 3) J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacin, *Adv. Mater.* 22 (2010) E170.
- 4) H. J. Bang, H. Joachin, H. Yang, K Amine, J. Prakash, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) E731.
- 5) B. Dunn, H.Kamath, J.M. Tarascon, *Science*, 334 (2011) 928.
- 6) P.G. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon, *Nanomaterials for rechargeable lithium batteries*, *Angewandte Chemie International Edition*, 47 (2008) 2930.
- 7) P. Lavela, J. L. Tirado, *Baterías Avanzadas*, Universidad de Córdoba (1999).
- 8) M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 7854.
- 9) K. Zaghbi, J.Dube, A. Dallaire, K. Galoustov, A. Guerfi, M. Ramanathan, A. Benmayza, J. Prakash, A. Mauger, C.M. Julien, *J. Power Sources*, 219 (2012) 36.

- 10)W Zhang, Y. Zeng, C. Xu, N. Xiao, Y. Gao, L.J. Li, X. Chen, H. H. Hng, Q. Yan, Beilstein J. Nanotechnol., 2012, 3 (2012) 513.
- 11)M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, J. Cho, Nano Lett., 14 (2014) 993.
- 12)H.Xia, Z. Luo, J. Xie, Progress in Natural Science: Materials International, 22 (2012) 572.
- 13)Y. Wei, K. B. Kim, G. Chen, C. W. Park, Materials Characterization, 59 (2008) 1196.
- 14)M. Nakayama, M. Nogami, Solid State Communications, 150 (2010) 1329.
- 15)K. Mukay, J. Sugiyama, K. Kamazawa, Y. Ikedo, D. Andreica, A. Amato, Journal of Solid State Chemistry, 184 (2011) 1096.
- 16)P. Singh, A. Sil, M. Nath, S. Ray, Physica B, 405 (2010) 649.
- 17)S. Wills, N. P. Raju, J.E. Greedan, Chem. Mater., 11 (1999) 1510.
- 18)A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma, M. Tanaka, J. Electrochem. Soc., 142 (1995) 2149.
- 19)Y. Li, B. Mab, N. Chen, J.Lu, A. Wang, L. Liu, Y. Liu, W. Wanga, X. Li, Y. Cardonga, O. N. C. Uwakweha, C Rong, J. G ao, J. Lu, Z. Xu, X. Maa, G. Cao, Physica B, 405 (2010) 4733.
- 20)T. Li, B. Ma, A. Wang, N. Chen, L. Liu, Y. Liu, W. Wang, X. Li, G. Cao, X. Ma, J. Lu, Journal of Physics: Conference Series, 273 (2011) 012117.
- 21)A. S. Wills, N. P. Raju, C. Morin, J. E. Greedan, Chem. Mater., 11 (1999) 1936.
- 22)M. L. P. Le, P. Strobel, C. V. Colin, T. Pagnier, F. Alloin, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 72 (2011) 124.
- 23)Y. Shimakawa, T. Numata, J. Tabuchi, Journal of solid state chemistry, 131 (1997) 138.
- 24)M. Okubo, Y. Mizuno, H. Yamada, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo, I. Honma, ACS Nano, 4 (2010) 741.
- 25)J. B. Goodenough, K. S. Park, J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 1167.
- 26)B. J. Liddle, S. M. Collins, B. M. Bartlett, Energy Environ. Sci., 3 (2010) 1339.

- 27) R. Chen, M. Knapp, M. Yavuz, R. Heinzmann, D. Wang, S. Ren, V. Trouillet, S. Lebedkin, S. Doyle, H. Hahn, H. Ehrenberg, S. Indris, J. Phys. Chem., 118 (2014) 12608
- 28) Battery Cathodes. M. M. Doeff, 2013, University of California, Berkeley.
- 29) W. Choi, A. Manthiram, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) 1760.
- 30) A. Iturrondobeitia, A. Goñi, V. Palomares, I. Gil de Muro, L. Lezama, T. Rojo, Journal of Power Sources, 216 (2012) 482.
- 31) A. Iturrondobeitia, A. Goñi, L. Lezama, C. Kim, M. Doeff, J. Cabana, T. Rojo J. Mater. Chem., 1 (2013) 10857.
- 32) V. Palomares, A. Goñi, A. Iturrondobeitia, L. Lezama, I. de Meaza, M. Bengoechea, T. Rojo, Journal of Dynamic Article LinksC Materials Chemistry Cite this: J. Mater. Chem., 22 (2012) 4735
- 33) Rodriguez-Carbajal, J. <http://valmap.dfis.ull.es/fullprof/index.php>.
- 34) "PCPDFWIN" <JCPDS-ICDD. Versión 2.2 Junio 2001.
- 35) D. Capsoni, M. Bini, G. Chiodelli, V. Massarotti, P. Mustarelli, L. Linati, M.C. Mozzati, C. B. Azzoni, Solid State Communications, 126 (2003) 169.
- 36) N. P. Sinha, N. J. Munichandraiah, J. Solid State Electrochem, 12 (2008) 1619.