

Universidad Peruana Cayetano Heredia

Facultad de Ciencias y Filosofía

«Alberto Cazorla Talleri»



**Síntesis y caracterización del cátodo de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y
evaluación de su compatibilidad con el N-metil N-
propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida ($\text{Pip}_{13}\text{FSI}$)**

Bach. Rubén Darío Velásquez Arbieto

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUÍMICA

Lima, Perú

2022

ASESOR

Dr. Wilner Valenzuela Barrientos

Sección Química - Departamento de Ciencias Exactas

Universidad Peruana Cayetano Heredia

CO - ASESOR

Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez

Jefe de Laboratorio del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada -
Centro de Investigación de la Facultad de Ciencias

Universidad Nacional de Ingeniería

Dedico este trabajo de investigación a mi papá Eulogio Velásquez Ponce que en paz descanse y a mi mamá Flora Zoraida Arbieto Abarca por su apoyo incondicional durante el desarrollo de esta tesis.

AGRADECIMIENTOS

La culminación de esta tesis fue gracias a todas las personas que me apoyaron y creyeron en mí, por lo cual dedico estas líneas en forma de gratitud.

- A mi papá Eulogio (Q.E.P.D) y mi mamá Flora, por su amor incondicional y por su apoyo constante durante mi vida académica.
- A mis hermanos, Marco, Gabriela y Arturo, por creer en mí.
- A mi novia Andrea por su amor y apoyo emocional.
- Al Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez por ser mi co-asesor y por confiar en mí durante el desarrollo de este trabajo.
- Al Dr. Wilner Valenzuela Barrientos, por ser mi asesor y guiarme hasta la culminación de esta tesis.
- Al Dr. Luigi Manfredy Marquina, por sus enseñanzas, apoyo en la parte experimental y consejos de la vida.
- Al Dr. Mauricio Isaacs Casanova y al Dr. Rodrigo del Río por acogerme en sus laboratorios en la Pontificia Universidad Católica de Chile.
- A los doctorandos Macarena Kroff y Nicolas Veloso por sus enseñanzas en montaje de la celda tipo moneda CR 2032 y caracterización estructural de muestras, respectivamente.
- Al Dr. Kamala Kanta Nanda por su apoyo durante la parte experimental.
- A todos mis compañeros del Grupo de Investigación de Electroquímica Aplicada por su amabilidad y por la motivación para culminar la tesis con éxito.

FUENTE DE FINANCIAMIENTO

El desarrollo de la presente tesis ha sido posible gracias a PROCIENCIA y por medio del financiamiento del Fondo Nacional de Desarrollo Científico y Tecnológico y de Innovación Tecnológica (FONDECYT), el Consejo Nacional de Ciencia Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) y el Grupo Banco Mundial a través del programa incorporación de investigadores, 2019. La tesis surge a partir de la línea de investigación del proyecto “Manufactura avanzada incorporada en dispositivos de energía recargables ion-litio empleando nuevos materiales basados en líquidos iónicos” bajo el contrato N° 45-2019-FONDECYT-BM-INC.INV.

Tabla de contenido

Resumen

Abstract

Capítulo I: Fundamentos	1
1.1. Introducción	1
1.2. Baterías de ion litio	1
1.3. Principio de trabajo de las baterías de ion litio	2
1.4. Ánodo	4
1.5. Cátodo	4
1.6. Electrolito	5
1.6.1. Líquidos iónicos	5
1.7. Electroquímica	7
1.8. Alcance de esta tesis	8
1.9. Pregunta de investigación	9
1.10. Objetivos	9
1.10.1. Objetivo general	9
1.10.2. Objetivos específicos	9
Capítulo II: Materiales y Métodos	10
2.1. Introducción	10
2.2. Equipos, instrumentos, materiales y reactivos	10
2.3. Limpieza de material de vidrio	13
2.4. Procedimiento de síntesis del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	13
2.4.1. Síntesis del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	14
2.5. Caracterización estructural del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	16
2.5.1. Espectroscopia Raman	16
2.5.2. Espectroscopia IR	17
2.5.3. Difracción de rayos X	17
2.6. Caracterización morfológica y composicional del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	18
2.6.1. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX	18
2.7. Preparación del electrodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	19
2.8. Preparación del electrolito	21
2.9. Estación experimental	22
2.10. Ensamblaje de la celda tipo moneda	22
2.11. Evaluación electroquímica del desempeño de la semicelda	23

2.11.1. Voltametría cíclica.....	23
2.11.2. Carga/descarga galvanostática	24
2.11.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	25
Capítulo III: Resultados y Discusión	26
3.1. Análisis de la síntesis del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	26
3.2. Análisis de espectroscopia Raman	26
3.3. Análisis de espectroscopia IR	27
3.4. Análisis de difracción de rayos X.....	28
3.5. Análisis de microscopia electrónica de barrido y análisis EDX	29
3.6. Análisis de voltametría cíclica	31
3.7. Análisis de ensayo de carga y descarga galvanostática	34
3.8. Análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica	38
Capítulo IV: Conclusión.....	40
4.1. Conclusiones	40
4.2. Trabajos futuros.....	41
Referencias bibliográficas	42

ABREVIATURAS

PVDF	Fluoruro de polivinilideno
EC	Carbonato de etileno
DMC	Carbonato de dimetilo
NMP	n-metil-2-pirrolidina
LNMO	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$
LiPF_6	Hexafluorofosfato de litio
LiTFSI	Bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio
Pip ₁₃ FSI	N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida
CEI	Interfase electrolito cátodo
DRX	Difracción de rayos X
SEM	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva
CV	Voltametría cíclica
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
IL	Líquido iónico
LIBs	Baterías de ion litio

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Etapas del procedimiento experimental de la tesis	10
Esquema 2. Síntesis de los $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}(\text{OH})_2$	14
Esquema 3. Rampa de tratamiento térmico para la obtención de LNMO	16
Esquema 4. Procedimiento de obtención de la suspensión de LNMO	19
Esquema 5. Procedimiento de revestimiento de la suspensión de LNMO sobre la lámina de aluminio	20
Esquema 6. Procedimiento de obtención de electrodo a base de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	20
Esquema 7. Procedimiento de preparación del sistema electrolito	21

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Equipos, instrumentos y materiales empleados para la síntesis, caracterización y montaje de la media celda	11
Tabla 2. Reactivos utilizados	12
Tabla 3. Números de onda de picos IR teóricos y experimentales del LNMO	28
Tabla 4. Porcentajes en pesos y atómicos del Mn y Ni tomados de los espectros EDX. 31	

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de los componentes de una celda de ion litio y descripción de la trayectoria de especies dentro de la misma.....	2
Figura 2. Esquema representativo de una celda galvánica estándar de Cu-Ag	8
Figura 3. Sistema utilizado para la síntesis de LNMO por coprecipitación	13
Figura 4. Horno tubular marca termolyne	14
Figura 5. Montaje del método y algunas etapas del proceso de coprecipitación.....	15
Figura 6. “Espectro Raman de la fase desordenada (Fd-3m) y la fase ordenada (P4 ₃ 32) del LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ ”	16
Figura 7. “Espectro IR de la fase desordenada (Fd-3m) y la fase ordenada (P4 ₃ 32) del LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ ”	17
Figura 8. “Resultados de refinamiento de patrones DRX para (a) polvo Fd-3m y (b) polvo P4 ₃ 32 (* es un índice por ser la impureza de la fase de sal de roca)”	18
Figura 9. Estructuras del a) bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) y b) N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida (Pip ₁₃ FSI)	21
Figura 10. Instrucciones para el ensamblaje de una batería tipo moneda	23
Figura 11. Sistema para realizar mediciones de voltametría cíclica de una celda tipo moneda.....	24
Figura 12. Medición de carga y descarga de una celda tipo moneda con un probador de batería	24
Figura 13. Sistema para realizar mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica de una celda tipo moneda.....	25
Figura 14. Espectro Raman del LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ sintetizado	27
Figura 15. Espectro IR del LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄ sintetizado	27

Figura 16. Patrón DRX del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ sintetizado.....	28
Figura 17. Imagen SEM del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	29
Figura 18. EDX del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	30
Figura 19a. Espectro EDX del LNMO (espectro 1).....	30
Figura 19b. Espectro EDX del LNMO (espectro 2).....	30
Figura 19c. Espectro EDX del LNMO (espectro 3).....	31
Figura 20. Voltametría cíclica de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y a una ventana de potencial desde 3,6 hasta 5,0 V vs Li/Li^+	32
Figura 21. Voltametría cíclica de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4m $\text{LiTFSI} + \text{Pip}_{13}\text{FSI}$ a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y a una ventana de potencial desde 3,6 hasta 5,0 V vs Li/Li^+	33
Figura 22. Ensayo de Chg-DChg de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 1M LiPF_6 en EC: DMC (1:1). Ventana de potencial de 3,6-5,0V. Tasas de carga de 0.2C, 0.5C, 1C, 0.5C y 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹)	34
Figura 23. Ensayo de Chg-DChg de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$. Ventana de potencial de 3,6-5,0V. Tasas de carga de 0.2C, 0.5C, 1C, 0.5C y 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹).....	35
Figura 24. Curvas de carga/descarga de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹)..	35
Figura 25. Perfil de carga/descarga de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹)	36
Figura 26. Eficiencia coulombica de las medias celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v y 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹).....	37
Figura 27. Capacidad específica de carga versus número de ciclos de las medias celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v y 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g ⁻¹)	37

Figura 28. Espectro EIS de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4 m LiTFSI en Pip ₁₃ FSI y 1M LiPF ₆ EC: DMC (1:1). Rango de frecuencia de 150kHz a 0.1mHz. Amplitud de 10 mV. Número de frecuencia de 25	38
Figura 29. Espectro EIS de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en a) 2,4 m LiTFSI en Pip ₁₃ FSI y b) 1M LiPF ₆ EC: DMC (1:1). Rango de frecuencia de 150kHz a 0.1mHz. Amplitud de 10 mV. Número de frecuencia de 25. Después de 3 ciclos de voltametría cíclica a 0,1mV/s (negro) y después de 200 ciclos de carga y descarga a 1C (rojo)	39
Figura 30. Influencia del catión en la interacción interfacial	49
Figura 31. Abreviaturas de cationes y aniones típicos que comprenden ILs.....	49
Figura 32. Esquema de los procesos de dispersión Raman	50
Figura 33. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear ...	51
Figura 34. Esquema de rayos X incidentes en un conjunto de planos (con espaciado interplanar d) y ángulo de difracción (θ)	52
Figura 35. Esquema del haz de electrones interactuando con la muestra	53
Figura 36. Principio de emisión de radiación en la Espectroscopia de dispersión de energía	53
Figura 37. Curvas de comportamiento de un voltamograma.....	54
Figura 38. (a) Variación de la corriente en función del tiempo y (b) variación del voltaje en térmicos de tiempo durante un ensayo de ciclo de carga y descarga	55
Figura 39. Entrada de tensión aplicada (E_i) y respuesta de corriente desfasada (I_i) en EIS	56
Figura 40. Diagrama de Nyquist	56

Resumen

Los líquidos iónicos (ILs) han surgido como una alternativa viable para reemplazar los solventes orgánicos que comúnmente son empleados en baterías de ion-litio (LIBs), debido a las propiedades que presentan tales como baja volatilidad, buena estabilidad térmica y electroquímica, entre otras. En el presente trabajo, se estudió las propiedades electroquímicas de un líquido iónico basado en N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida (Pip₁₃FSI) y bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) como electrolito, y su comparación con un electrolito convencional, 1.0 M LiPF₆ disuelto en carbonato de etileno y dimetilcarbonato 50:50 v/v. Para poder realizar estos estudios se sintetizó el cátodo LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, el cual fue caracterizado mediante espectroscopia Raman, IR, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y energía dispersiva de rayos X. El líquido iónico, así como el electrolito convencional fueron evaluados en una media celda Li/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ con la finalidad de examinar el efecto en las propiedades electroquímicas del cátodo LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄. Se ensambló una batería tipo moneda de ion-litio con el cátodo mencionado anteriormente, IL como electrolito y un ánodo de litio, posteriormente, para evaluar el desempeño de la batería se emplearon métodos de caracterización electroquímica tales como voltamperometría cíclica, medidas galvanostáticas de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica. Se obtuvo la fase Fd-3m del LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ con un alto grado de cristalinidad, asimismo, se confirmó la compatibilidad del líquido iónico con el LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ dado que se observó la formación de la capa CEI.

Palabras clave: Batería de ión-litio, líquidos iónicos, N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida, electroquímica.

Abstract

Ionic liquids (ILs) have emerged as a viable alternative to replace traditional organic solvents used in lithium-ion batteries (LIBs) due to their properties such as low volatility and good thermal and electrochemical stability, among others. In the present work, the electrochemical properties of ionic liquid based on N-methyl N-propylpiperidinium bis(fluorosulfonyl)imide (Pip₁₃FSI) and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) as electrolyte was studied, and their comparison with a conventional electrolyte, 1.0 M LiPF₆ dissolved in ethylene carbonate and dimethyl carbonate 50:50 v/v. To carry out these studies, the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode was synthesized, which was characterized by Raman spectroscopy, IR, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray energy dispersive. The ionic liquid and the conventional electrolyte were evaluated in a Li/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ half-cell to examine the effect on the electrochemical properties of the LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode. A coin-type lithium-ion battery was assembled with the prior mentioned cathode, IL as an electrolyte, and a lithium anode. After that, electrochemical characterization methods such as cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge measurements, and electrochemical impedance spectroscopy were used to evaluate the performance of the battery. The Fd-3m phase of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ was obtained with a high degree of crystallinity, likewise, the compatibility of the ionic liquid with LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ was confirmed since the formation of the CEI layer was observed.

Keywords: Ion-lithium battery, ionic liquid, N-propyl-N-methylpiperidinium, electrochemistry.

Capítulo I: Fundamentos

1.1. Introducción

Hoy en día, los dispositivos electrónicos son considerados de suma importancia para la sociedad. Es bien conocido que los teléfonos móviles, ordenadores portátiles e incluso dispositivos médicos ayudan a salvar vidas tal como el desfibrilador cardíaco. Estos dispositivos mencionados anteriormente presentan una cosa en común y es que funcionan gracias a una batería. Por ello, el estudio de los dispositivos de almacenamiento de energía ha sido objeto de investigación alrededor del mundo, debido a los innumerables beneficios que pueden ofrecer a la humanidad. Muchos centros de investigación en el mundo están en constante búsqueda de hacer que las baterías sean más potentes, livianas y durables, asimismo, lograr disminuir el impacto del cambio climático y enmarcarse en el estudio de las energías renovables. Existen diferentes tipos de baterías de almacenamiento de energía tales como las de plomo-ácido, níquel-cadmio, sulfuro de sodio y las de ion-litio [1,2]. Las baterías están formadas por un ánodo, un cátodo, una membrana separadora, un electrolito, y en algunos casos, aditivos que se le agregan para mejorar su performance. Los materiales electródicos (cátodo y ánodo) y los electrolitos desempeñan un papel fundamental en el costo, tiempo de vida, desempeño y sobretodo la seguridad de las baterías, por consiguiente, recientes investigaciones en este tema se han enfocado en evaluar nuevos materiales avanzados que confieran mayor seguridad y alto voltaje [3,4].

1.2. Baterías de ion litio

A diferencia de otras baterías de almacenamiento de energía, las principales ventajas que ofrecen las baterías de ión-litio (LIBs) son: mayor densidad energética, elevada densidad de potencia, mayor eficiencia por ciclo, mayor estabilidad térmica, entre otros [2]. Es por ello que, en la actualidad, las LIBs se han posicionado en el mercado mundial como los mejores dispositivos de almacenamiento de energía debido a su amplia gama de aplicaciones [5].

Las LIBs transforman la energía eléctrica en energía química por medio de un proceso de óxido-reducción. Este tipo de sistemas generalmente están compuestos por un ánodo de grafito, un cátodo de óxidos metálicos (normalmente LiCoO_2), un electrolito (LiPF_6 o LiClO_4), un solvente orgánico (carbonato de etileno), una membrana separadora y aditivos para mejorar el rendimiento de la batería [2,5].

1.3. Principio de trabajo de las baterías de ion litio

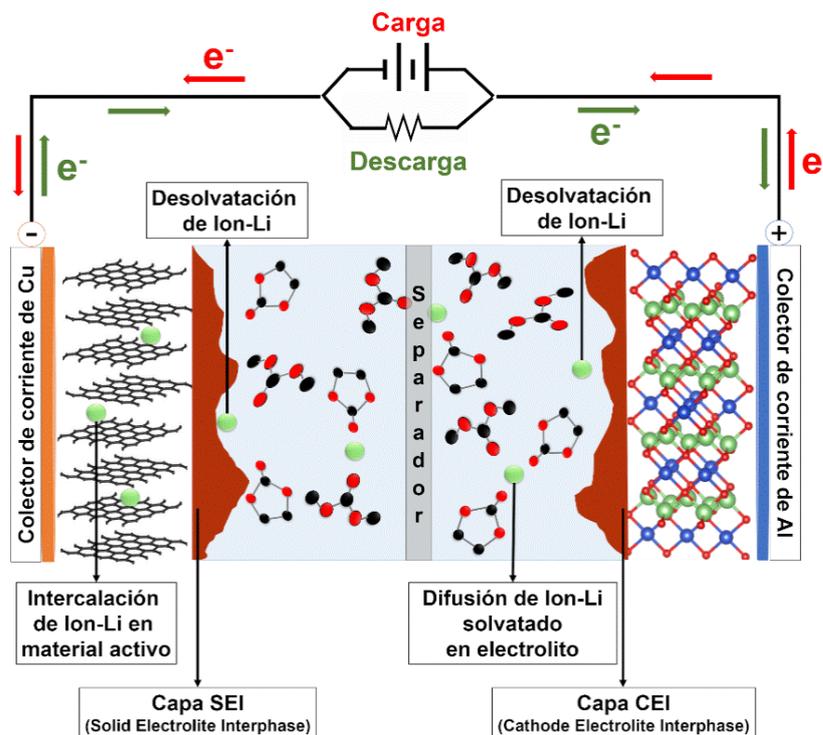


Figura 1. Esquema representativo de los componentes de una celda de ion litio y descripción de la trayectoria de especies dentro de la misma.

Fuente: Extraído de “Premio Nobel de Química 2019: baterías Ion-Li” [6].

El proceso de carga y descarga de la LIB consiste en un proceso de intercalación y desintercalación de litio que puede ser explicado mediante las siguientes reacciones [7]:

Ecuación 1: Des-intercalación de litio de la cobaltita de litio (LiCoO_2)



Ecuación 2: Intercalación del ion litio en el ánodo de grafito para la formación de LiC_6



Durante el proceso de carga, se da el proceso de desintercalación de un ion litio del cátodo y al mismo tiempo se libera un electrón (**Ecuación 1**) que se transporta hacia el ánodo mediante un circuito externo. El ion litio liberado fluye en el electrolito mediante difusión hacia el ánodo pasando a través de un separador y se intercala en el ánodo al mismo tiempo en que un electrón es aceptado (**Ecuación 2**) [8,9]. El proceso de descarga ocurre de manera inversa.

Un proceso espontáneo se puede determinar a partir de la segunda ley de la termodinámica y mediante los cambios de energía libre de Gibbs predecir si una reacción será espontánea en un sentido o en equilibrio. La energía libre de Gibbs es la resultante de la entalpía (ΔH) de reacción deducida por el producto del cambio de entropía (ΔS) y la temperatura absoluta (T) (**Ecuación 3**) [10].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Ecuación 3}$$

El término ΔG también corresponde al trabajo eléctrico máximo resultante de una reacción electroquímica (conocida como ecuación de Nernst) (**Ecuación 4**) como se indica a continuación [10]:

$$\Delta G = -nFE^\circ \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday ($F \approx 96485$ C/mol) y E° es la diferencia de potencial entre los electrodos [10].

Las LIBs basadas en electrolitos convencionales presentan altas densidades de energía (superiores a 250 Wh/kg o 800 Wh/L), un buen ciclo de vida y una relativa alta potencia [11,12]. Sin embargo, para que estas baterías sean empleadas en dispositivos que requieran mayor capacidad de almacenamiento y un voltaje elevado, se deben desarrollar nuevos materiales anódicos y catódicos que cumplan con una elevada capacidad y alto voltaje (superior a 4 V), respectivamente [12].

1.4. Ánodo

El material anódico empleado por excelencia es el grafito debido a que es un recurso abundante, de bajo costo y ecoamigable [12,13], presenta una buena reversibilidad de intercalación/desintercalación de litio y una excelente estabilidad química [13], sin embargo, su capacidad teórica de almacenamiento es relativamente baja ($372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) y su tasa de rendimiento es limitada [13,14]. Los óxidos de metales de transición (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO , Co_3O_4 , Mn_xO_3 , NiO , entre otros) han sido investigados como candidatos para ser empleados como ánodos para las LIBs, debido a que presentan una capacidad teórica más elevada que la del grafito ($500\text{-}1200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), sin embargo, presentan un bajo ciclo de vida, baja eficiencia coulombica y la formación inestable de una interfase de electrolito-sólido (SEI) [13]. Los ánodos de silicio cuentan con una capacidad teórica de $4212 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, pero su baja conductividad iónica y su variabilidad volumétrica de hasta 400% durante los ciclos de carga-descarga lo limitan de ser aplicados en LIB. El ánodo de Li metálico ofrece una capacidad específica de $3860 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y el más bajo potencial electroquímico (-3.04 V vs electrodo normal de hidrógeno) [15], razón por la que aún sigue siendo empleado por empresas como Panasonic, muRata, Duracell, etc.

1.5. Cátodo

Los materiales catódicos comúnmente empleados en las baterías de ion-litio son LiCoO_2 , LiFePO_4 y LiMn_2O_4 [2,16-19]. En el caso del óxido de cobalto-litio presenta ventajas como una elevada energía específica, largo ciclo de vida y una facilidad de manufacturación, sin embargo, su poca estabilidad térmica y la difícil obtención de cobalto ha llevado a que se fabriquen otros tipos de cátodos. En la cobaltita de litio (LiCoO_2), el cobalto es un recurso limitado y esto es un problema, ya que aparte de ser costoso, es tóxico [20,21]. Por lo que, muchos estudios han buscado reducir este metal e incorporar otros metales de transición como el Ni y Mn. Los cátodos tipo $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ se han utilizado frecuentemente, debido a que su densidad energética es similar al LiCoO_2 , pero con la ventaja de que son más seguros y menos costosos [2]. Tanto el $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (NMC) y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) presentan altas capacidades y voltajes, por tal motivo son empleados en vehículos eléctricos, aunque el precio es alto debido al contenido de Ni y Co. El LiMn_2O_4 se ha utilizado en dispositivos médicos y vehículos

eléctricos, sin embargo, presenta una poca estabilidad a altas temperaturas [2]. Otro tipo de cátodo es el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ el cual ofrece una capacidad específica de 147 mAhg^{-1} y un alto voltaje de $4.7 \text{ V (Li}^+/\text{Li)}$ [22].

Estas características lo vuelven un buen candidato para ser empleado en LIBs, sin embargo, al emplear solventes a base de carbonato limitan su potencial de trabajo. Por ello, se buscan reemplazar estos solventes por unos no acuosos, que además sean compatibles con el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ para poder mejorar su ciclo de vida y seguridad [16].

1.6. Electrolito

Otros componentes fundamentales en el desempeño de la LIB son los electrolitos y los solventes. El electrolito y solvente por excelencia ha sido el hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) y carbonatos de alquilo, respectivamente [23,24], no obstante, los reportes señalan que el empleo de este electrolito, muestra deficiencia con respecto a la seguridad de las LIBs ya que es altamente inflamable [25]. Asimismo, los solventes orgánicos como los carbonatados alquílicos cíclicos y acíclicos tales como el carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC), carbonato de dimetilo (DMC), entre otros, progresivamente se están dejando de lado, debido a que exhiben algunas desventajas, por ejemplo, bajo punto de ebullición, alta inflamabilidad, elevada toxicidad e inclusive inestabilidad electroquímica, es decir, se descomponen y generan reacciones indeseables [26-28]. La búsqueda de nuevos electrolitos ha sido objeto de investigación de la comunidad científica, proponiendo como alternativa trabajar con otras sales de este mismo electrolito, usar electrolitos poliméricos o emplear los líquidos iónicos. Así surge la posible solución de utilizar los líquidos iónicos (ILs) en las LIBs, volviéndose una alternativa prometedora para reemplazar los solventes orgánicos, ya que presentan una baja volatilidad, resistencia a la combustión e inclusive una elevada estabilidad electroquímica [28].

1.6.1. Líquidos iónicos

Los ILs están compuestos por un catión orgánico voluminoso y un anión inorgánico u orgánico [28]. Los ILs se les considera como solventes de diseño debido a que su

estructura química puede ser modificada según la propiedad fisicoquímica que se necesite. Así como los ILs presentan ciertas ventajas, también tienen algunas desventajas tales como: una elevada viscosidad y una baja conductividad iónica [29].

Entre los ILs más estudiados en LIBs se tienen a los líquidos iónicos cuyos cationes son del tipo imidazolio; estos se caracterizan por tener baja viscosidad y una alta conductividad iónica; sin embargo, este catión sufre una reacción de reducción en el ánodo, puesto que ocurre la protonación del átomo de carbono en la segunda posición del imidazolio en medio ácido [30-32]. Por otro lado, los líquidos iónicos basados en una cadena de amonio cuaternaria presentan mejor estabilidad electroquímica en comparación con los cationes imidazolio; sin embargo, presentan una alta viscosidad y una baja conductividad iónica [30] debido a su cadena apolar, lo cual lo hace desfavorable para el performance de las baterías. Con respecto al pirrolidinio, este catión presenta una alta conductividad iónica (10^{-3} mS/cm) y una similar estabilidad electroquímica comparada con los ILs de amonio de cadena cuaternaria [30].

Las mayores estabilidades electroquímicas han sido reportadas en los cationes pirrolidinio (Pyr^+) y piperidinio (Pip^+) unidos con el anión bis(trifluorometanosulfonil)imida (TFSI $^-$) alcanzando ventanas de potencial mayores que el del imidazolio [33]. Los ILs basados en Pip^+ muestran excelente ventana de potencial, no obstante, la desventaja es que presenta alta viscosidad y una conductividad iónica relativamente baja.

Entre los tipos de aniones empleados en LIBs se encuentran principalmente PF_6^- , BF_4^- , TFSI $^-$ y FSI $^-$. En el caso de los aniones PF_6^- y BF_4^- se les considera relativamente estables al agua y aire, sin embargo, reaccionan fuertemente con ácidos Lewis [30]. En contraste, los aniones TFSI $^-$ y FSI $^-$ son los que tienen mejor estabilidad térmica, química y electroquímica, debido a las ventajas tales como una buena deslocalización de la carga reduciendo la interacción entre el anión y el catión y generando mejoras en la fluidez del IL [30], asimismo, ambos presentan radios iónicos pequeños de 0.379 nm y 0.264 nm, respectivamente [30]. Esto sugiere una reducción de la viscosidad y un incremento en la conductividad del IL.

El empleo de bis(fluorosulfonil)imida (FSI⁻) se ha vuelto popular en los últimos años, ya que mejora la conductividad iónica del electrolito. Por ejemplo, el 1-Butil-1-metilpirrolidinio bis(trifluorometilsulfonil)imida (PYR₁₄TFSI), a 20°C muestra una conductividad de 1.85 mS/cm, mientras que el PYR₁₄FSI a la misma temperatura presenta una conductividad de 4 mS/cm [12]. Sin embargo, a potenciales superiores de 4,5 V se produce la corrosión del sustrato de Al debido a la presencia del FSI⁻. Rath y colaboradores concluyeron que el efecto de la relación molar de FSI⁻/TFSI⁻ puede suprimir la corrosión del colector de corriente de aluminio [34].

Además de mejorar la seguridad de las LIBs, se busca que el IL empleado pueda generar una capa protectora denominada interfase de electrolito-sólido (por sus siglas en inglés SEI) [5]. La capa SEI (*solid electrolyte interface*) es fundamental en el desempeño de una celda, ya que evita la degradación del electrolito, solventes y sales, así como también de los materiales electródicos (ánodo y cátodo) [35]. La capa SEI debe cumplir ciertos requisitos para mejorar el ciclado, por ejemplo, debe ser delgada, buen conductor iónico, flexible, estructuralmente y morfológicamente uniforme, y mecánicamente y electrónicamente estable [36].

1.7. Electroquímica

La electroquímica es una rama de la química que estudia la interconversión de la energía química y la energía eléctrica. Las celdas galvánicas son celdas electroquímicas en las que reacciones espontáneas de oxidación y reducción producen energía eléctrica [37,38]. Durante una reacción espontánea, se puede convertir la energía química en energía eléctrica, siempre que los dos pares redox estén físicamente separadas en dos compartimentos de electrodos (medias celdas), pero conectadas externamente a través de un circuito eléctrico (conductor metálico) e internamente a través de un electrolito (conductor iónico), que restablece la electroneutralidad en ambas semiceldas.

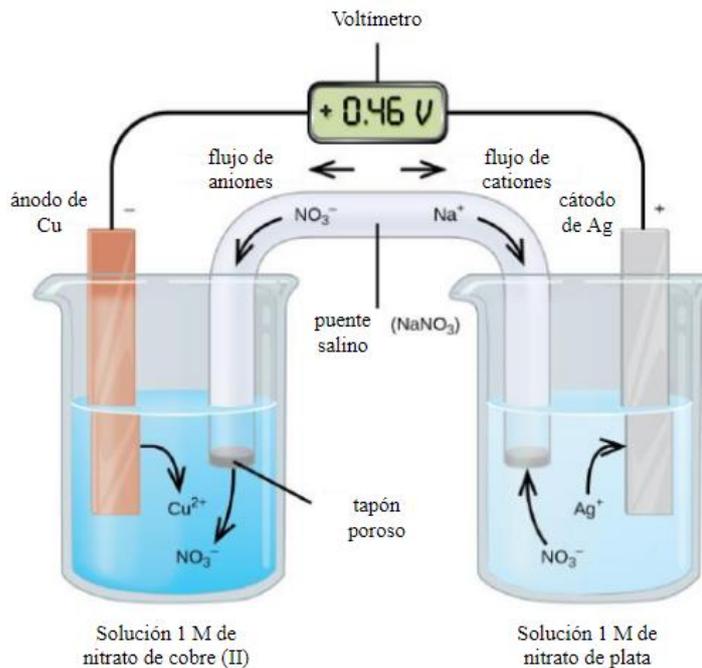


Figura 2. Esquema representativo de una celda galvánica estándar de Cu-Ag.

Fuente: Extraído de “Electrochemistry cells and batteries” [37].

El ánodo, el cátodo y el electrolito constituye una celda galvánica. La corriente generada I se entrega a una carga externa a un voltaje de celda E definido por la química de los pares redox involucrados, lo que da como resultado un suministro de energía eléctrica P por parte de la celda a un dispositivo [38]. Los electrodos son los materiales activos de la celda. Son conductores eléctricos y están conectados mediante un circuito externo e internamente por el electrolito. Los procesos de transferencia de carga, es decir, los dos intercambios de electrones distintos en las dos medias celdas, tienen lugar en las interfaces entre los electrodos y el electrolito.

1.8. Alcance de la tesis

En este trabajo de investigación se propone la síntesis y caracterización de un material catódico $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ para evaluar su compatibilidad con el sistema bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) disuelto en N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida ($\text{Pip}_{13}\text{FSI}$) con la finalidad de obtener un dispositivo seguro y de alto voltaje para su aplicación en baterías de ion-litio.

1.9. Pregunta de investigación

- ¿Será compatible el sistema electrolito 2,4 m LiTFSI disuelto en Pip₁₃FSI con el cátodo de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (LNMO)?
- ¿El sistema electrolítico 2,4 m LiTFSI disuelto en Pip₁₃FSI podrá mejorar el rendimiento de las baterías de ion-litio?

1.10. Objetivos

1.10.1. Objetivo general

- Sintetizar el cátodo LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ y evaluar su compatibilidad con el electrolito 2,4 m LiTFSI disuelto en Pip₁₃FSI para la obtención de un nuevo dispositivo seguro y de alto voltaje para su aplicación en baterías de ion-litio.

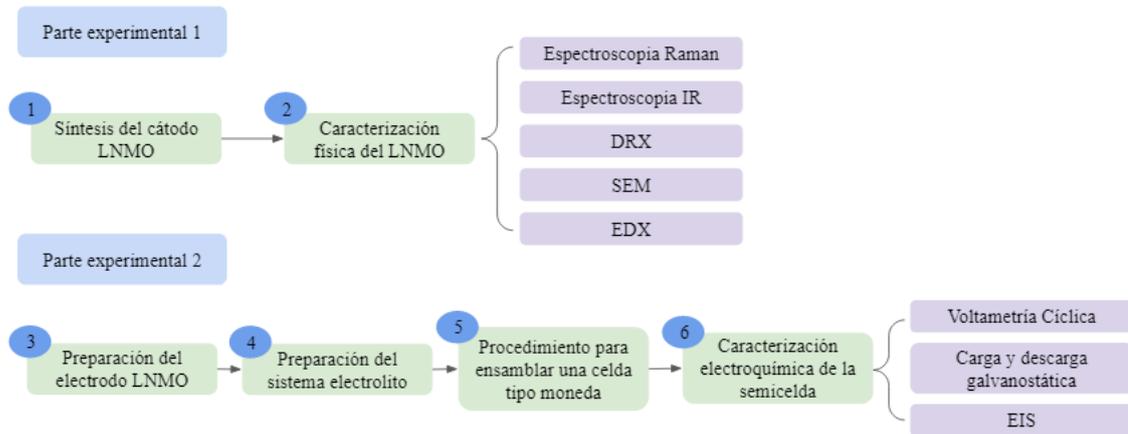
1.10.2. Objetivos específicos

- Sintetizar el material catódico LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ mediante un proceso de coprecipitación, y posteriormente un tratamiento térmico.
- Caracterizar el LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ por medio de las técnicas de espectroscopia Raman, IR y difracción de rayos X (DRX).
- Analizar morfológicamente el LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX).
- Ensamblar una celda tipo moneda con el cátodo sintetizado (LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄), el electrolito N-metil N-propilpiperidinio bis(flurosulfonil)imida (Pip₁₃FSI) con bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI) y litio empleado como contraelectrodo y electrodo de referencia.
- Evaluar las propiedades electroquímicas de la semi-celda Li^o/Pip₁₃FSI + LiTFSI/LNMO mediante voltametría cíclica, ensayos de carga y descarga, y espectroscopia de impedancia electroquímica.

Capítulo II: Materiales y Métodos

2.1. Introducción

Este capítulo abarca la síntesis del material activo mediante el método de coprecipitación y su posterior tratamiento térmico para la obtención del LNMO. Luego, se realizó la caracterización estructural (espectroscopia Raman, IR y difracción de rayos X), morfológica (SEM) y composicional (EDX). Posteriormente, se detalla la preparación del electrodo de LNMO, del sistema electrolito y procedimientos de ensamblaje de una celda tipo moneda. Finalmente, se describe los parámetros de las técnicas de caracterización electroquímica de la semicelda mediante Voltametría Cíclica, ensayos de Carga y Descarga Galvanostática y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. El **esquema 1** representa un breve resumen del orden en que se debe seguir los procedimientos experimentales de la presente tesis.



Esquema 1. Etapas del procedimiento experimental de la tesis.

Fuente: Autoría propia

2.2. Equipos, instrumentos, materiales y reactivos

En la tabla 1 se muestran los equipos, instrumentos y materiales utilizados en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo de investigación.

Tabla 1. Equipos, instrumentos y materiales empleados para la síntesis, caracterización y montaje de la media celda.

N°	Descripción
1	Cámara seca con niveles de oxígeno menor a 1 ppm
2	Espectrómetro Raman
3	Difractómetro de rayos X
4	Potenciostato/galvanostato
5	Probador de baterías para coin cell
6	Espectrofotómetro IR
7	Microscopio electrónico de barrido
8	Estufa a vacío
9	Doctor blade
10	Horno tubular
11	Agitador magnético
12	Balanza analítica
Materiales para la batería	
1	Membrana separadora para batería de iones litio
2	Baterías de tipo moneda CR 2032

En la **tabla 2** se muestran los reactivos utilizados en el desarrollo de la parte experimental de este trabajo.

Tabla 2. Reactivos utilizados.

Reactivo o Material	Casa comercial	Pureza (%)
a. Precursores para la síntesis del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$		
Sulfato de níquel II hexahidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	ACS reagent	≥ 98
Sulfato de manganeso II hidratado ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)	ACS reagent	≥ 98
Hidróxido de sodio (NaOH)	Merck	≥ 98
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	Merck	28-30
Hidróxido de litio (LiOH) al 98%	Merck	98
b. Electrolitos		
N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida ($\text{Pip}_{13}\text{FSI}$)	Solvionic	99.9
Bis(trifluorometanosulfonil)imida de litio (LiTFSI)	Merck	Battery grade
Solución de hexafluorofosfato de litio (1.0M LiPF_6 en EC:DMC = 50:50 (v/v))	Merck	Battery grade
c. Ensamblaje de la batería tipo moneda		
Fluoruro de polivinilideno (PVDF)	Tmax Battery Equipments	99.6
Litio laminado	Tmax Battery Equipments	99.9
n-metil-2-pirrolidina	Merck	≥ 99.5
Negro de carbono	Merck	CP grade
d. Otros		
Cloruro de bario dihidratado ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Merck	ACS grade
Argón (Ar)	Linde	99.9

Importante: Para la síntesis del LNMO todas las soluciones fueron preparadas empleando agua ultrapura $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Purificador Millipore Milli-Q Water System) con la finalidad de evitar cualquier tipo de impurezas.

2.3. Limpieza del material de vidrio

Todo el material de vidrio se sumergió en una mezcla 1:1 de ácido sulfúrico-ácido nítrico ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$) por espacio de 30 minutos y luego se lavó con abundante agua destilada.

2.4. Procedimiento de síntesis del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

El método de preparación se basa en una síntesis de dos pasos [39-43]:

- a. Obtención del hidróxido precursor $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}(\text{OH})_2$ mediante el método de coprecipitación.
- b. Tratamiento térmico del hidróxido precursor con LiOH para obtener el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Para esta síntesis se empleó un sistema el cual consiste en: una bureta, un vaso de precipitado, un agitador magnético, una plancha de calentamiento con agitación y un PHmetro, tal y como se muestra en la **figura 3**.

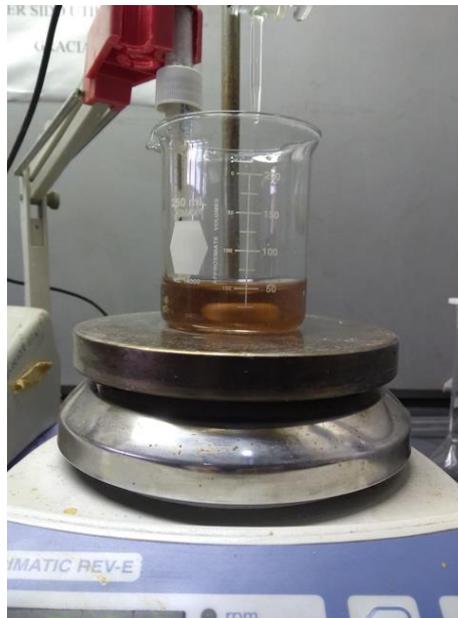


Figura 3. Sistema utilizado para la síntesis de LNMO por coprecipitación

Fuente: Autoría propia

El tratamiento térmico de las muestras de LNMO fue realizado en un horno tubular 211000 marca Thermolyne, modelo F21125 (**figura 4**).

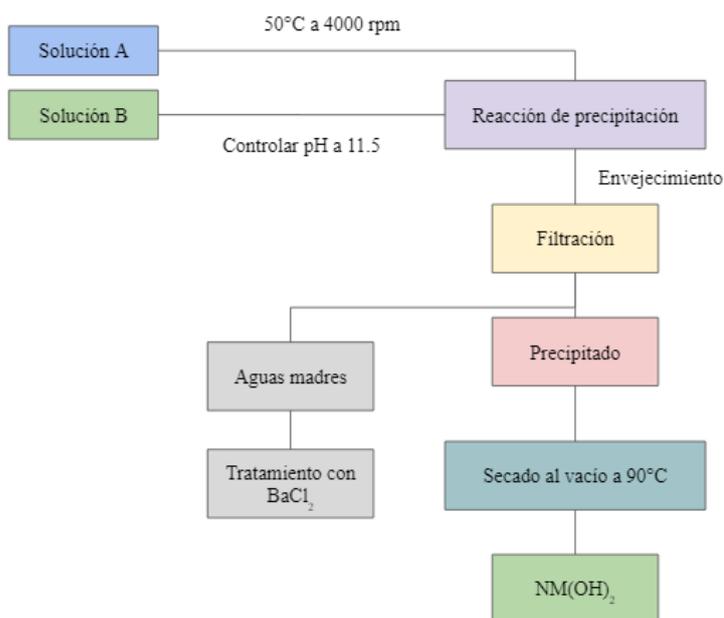


Figura 4. Horno tubular marca termolyne

Fuente: Autoría propia

2.4.1. Síntesis del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

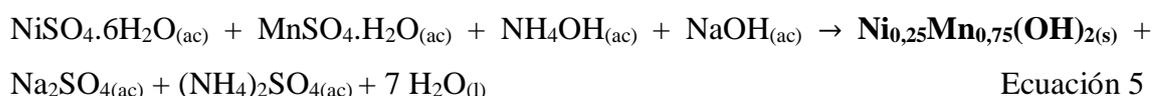
El hidróxido precursor se obtuvo a partir de 0,6571g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2,5 mmol) y 1,2677g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7,5 mmol) disueltos en 50 mL de agua desionizada, obteniéndose la solución A. Paralelamente, se preparó 100 mL de una solución de 0,4 M de NaOH y 0,08 M NH_4OH obteniendo la solución B, la cual actúa como precipitante. El procedimiento se ilustra en el **esquema 2**.



Esquema 2. Síntesis de los $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}(\text{OH})_2$

La solución A se vertió en un vaso de precipitado de 200 mL, para posteriormente mantenerlo a 50 °C y con agitación constante de 4000 rpm. La solución B se vertió en una bureta, para luego ir agregando lentamente en la solución A (**figura 5**) hasta alcanzar un pH de 11,5. La solución resultante se mantuvo a 50 °C y con agitación constante durante 10 minutos (**Ecuación 5**). Finalmente, la mezcla se dejó reposar durante 2 horas hasta que se observa la formación de un precipitado.

Reacción general:



El precipitado obtenido se purificó mediante centrifugación, lavando con agua desionizada con la finalidad de garantizar que todos los iones sulfatos hayan sido removidos del precipitado, se agregó a las aguas de lavado algunas gotas de BaCl₂ hasta que la prueba de precipitación de BaSO₄ sea negativa (no presente turbidez). Finalmente, el precipitado se secó en una cámara de vacío a una temperatura de 90°C.

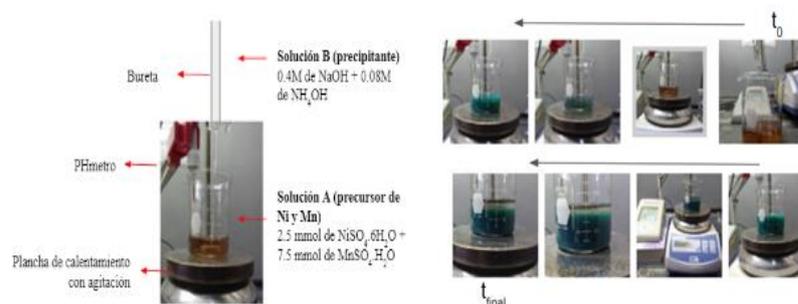
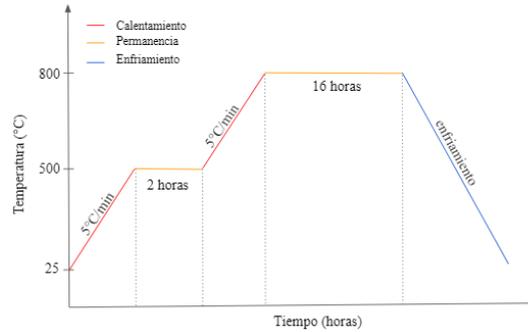


Figura 5. Montaje del método y algunas etapas del proceso de coprecipitación.

Fuente: Autoría propia

El precursor preparado por el método de coprecipitación fue mezclado y pulverizado en un mortero de ágata con un exceso de 5 % de moles de LiOH (5.25 mmol) y calcinado en un horno tubular usando una rampa de temperatura de 5 °C/min hasta 500 °C, posteriormente se mantuvo a esta temperatura por 2 h, luego se volvió a calentar el sistema hasta una temperatura de 800 °C manteniendo la misma rampa de calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura programada, se mantuvo a esta temperatura por 16h

(esquema 3). Finalmente, el óxido fue resguardado en una cámara de vacío a una temperatura de 80 °C hasta su posterior análisis [44].



Esquema 3. Rampa de tratamiento térmico para la obtención de LNMO



2.5. Caracterización estructural del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

2.5.1. Espectroscopía Raman

Mediante la espectroscopía Raman se caracterizó el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$. Las medidas fueron realizadas con un espectrómetro Raman Horiba XploRa ONE. Asimismo, se empleó como láser incidente una longitud de onda de 532 nm. Se realizó el análisis del espectro Raman en un rango $200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$.

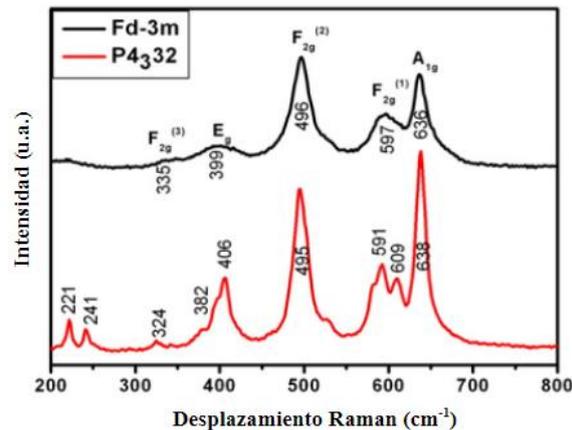


Figura 6. “Espectro Raman de la fase desordenada (Fd-3m) y la fase ordenada (P4332) del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ”.

Fuente: Extraído de “A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ” [44].

2.5.2. Espectroscopia IR

Se mezclaron aproximadamente 2 mg de LNMO con 210 mg de KBr (transparente a la radiación infrarroja) en un mortero ágata. Luego, la mezcla se colocó en un pastillero y se presionó suavemente para formar una pastilla transparente. Se colocaron parámetros en el programa OMNIC tales como número de onda de 700-400 cm^{-1} , el número de barrido y la resolución que fueron 32 y 8 cm^{-1} respectivamente. Luego, se realizó un barrido del blanco (solo la pastilla con KBr) y posteriormente, se realizó el barrido de la muestra. A partir de las bandas se puede discriminar entre las posibles fases del LNMO (**figura 7**) [44].

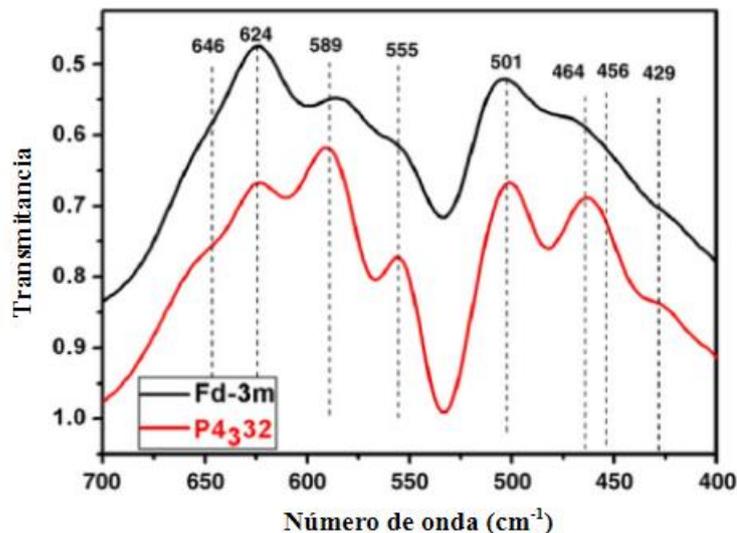


Figura 7. “Espectro IR de la fase desordenada (Fd-3m) y la fase ordenada (P4332) del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ”.

Fuente: Extraído de “A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ” [44].

2.5.3. Difracción de rayos X

La cristalinidad del LNMO sintetizado se examinó usando un difractómetro de rayos X Rigaku D/Max 2550 con radiación Cu-Ka ($\text{Cu}\lambda_1 = 1,54053 \text{ \AA}$; $\text{Cu}\lambda_2 = 1,54431 \text{ \AA}$) en el rango de 10 a 80° (2θ) a temperatura ambiente (**figura 8**). Cada patrón se registró con un tamaño de paso de 0,02°. Los patrones fueron comparados con el difractograma obtenido de “A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ” [44].

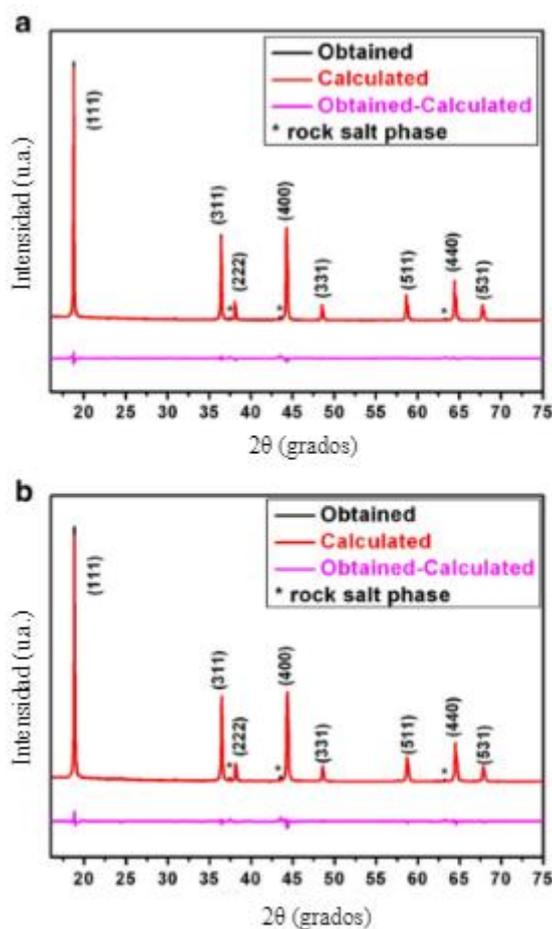


Figura 8. “Resultados de refinamiento de patrones DRX para (a) polvo Fd-3m y (b) polvo P4332 (* es un índice por ser la impureza de la fase de sal de roca)”.

Fuente: Extraído de “A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ” [44].

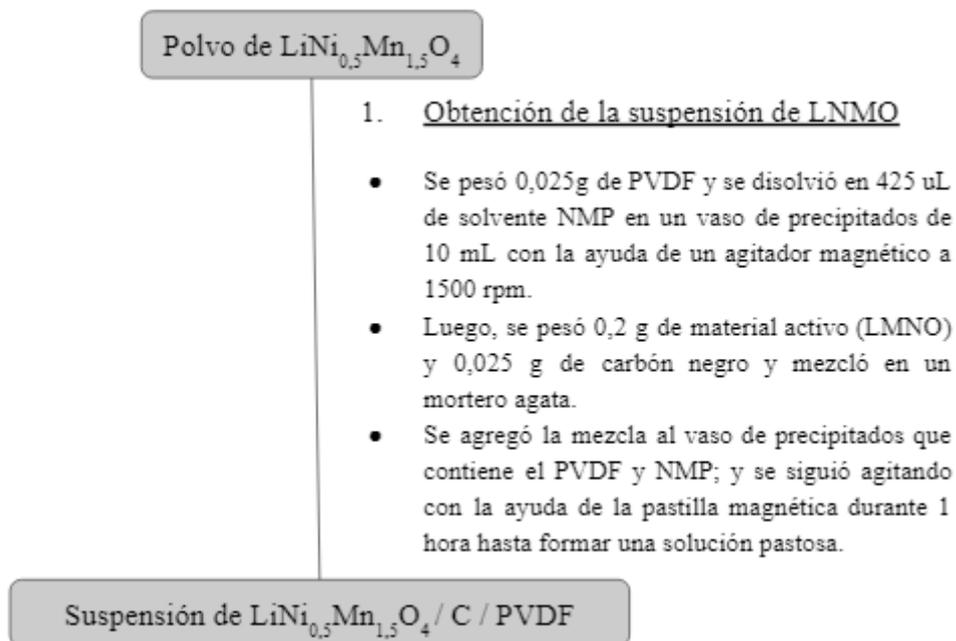
2.6. Caracterización morfológica y composicional del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

2.6.1. Microscopía electrónica de barrido y análisis EDX

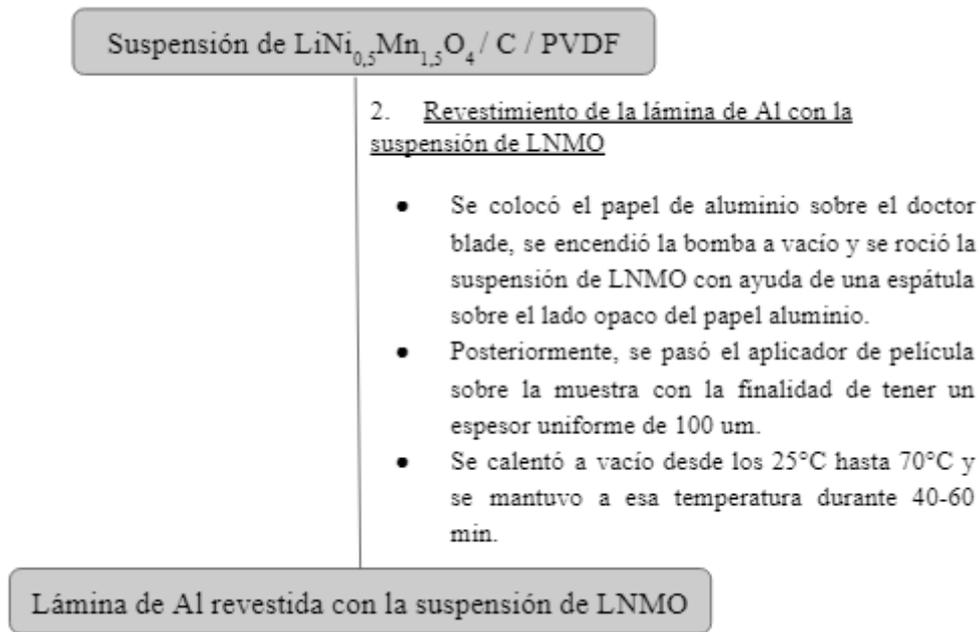
La morfología del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ fue observada mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, Quanta FEG 250, Chile) [45]. Con el análisis de EDX se conoció la relación atómica entre el Ni:Mn y la cantidad de impurezas presentes en el material sintetizado.

2.7. Preparación del electrodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

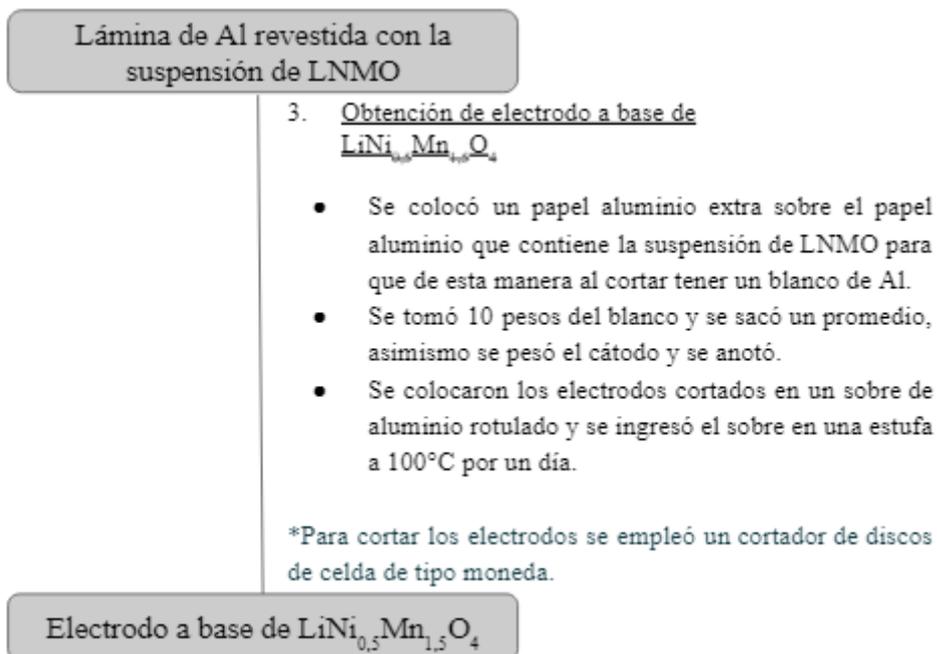
Se preparó el material catódico en base a LNMO, negro de carbón, fluoruro de polivinilideno (PVDF) empleando el LNMO previamente sintetizado y caracterizado en el laboratorio del Grupo de Investigación Electroquímica Aplicada (GIEA) en la Universidad Nacional de Ingeniería. El compósito consistió en 80% de LNMO, 10% de negro de carbón y 10% de PVDF como aglutinante. El electrodo fue preparado haciendo una suspensión con n-metil-2-pirrolidina (NMP) y se vertió sobre una lámina de aluminio. Luego, se evaporó el NMP contenido en la suspensión de LNMO al vacío a 70°C durante 1h [46-47].



Esquema 4. Procedimiento de obtención de la suspensión de LNMO



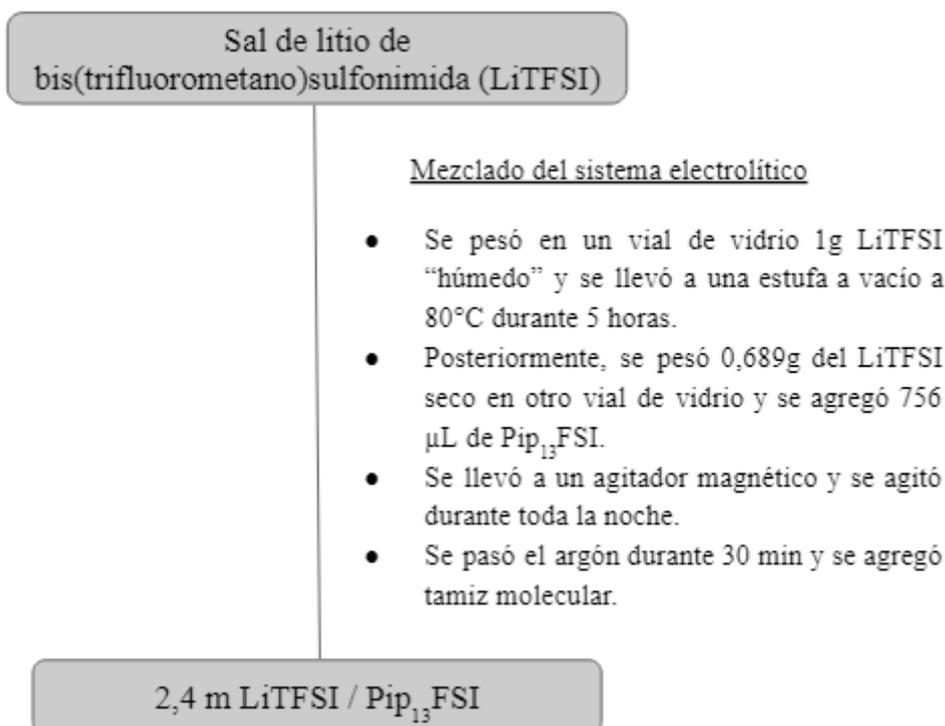
Esquema 5. Procedimiento de revestimiento de la suspensión de LNMO sobre la lámina de aluminio



Esquema 6. Procedimiento de obtención de electrodo a base de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

2.8. Preparación del electrolito

Se preparó el electrolito mezclando el bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) (battery grade) con N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida (Pip₁₃FSI) (pureza del 99,9%) [34].



Esquema 7. Procedimiento de preparación del sistema electrolito

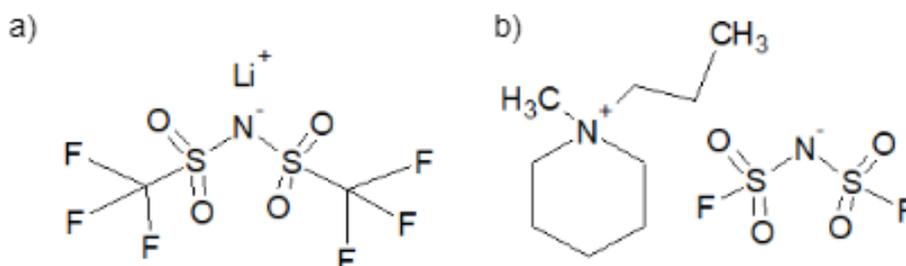


Figura 9. Estructuras del a) bis (trifluorometanosulfonil) imida de litio (LiTFSI) y b) N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida (Pip₁₃FSI)

2.9. Estación experimental

La mayoría de los procedimientos experimentales, en especial los relacionados al ensamblaje de la semicelda fueron llevados a cabo en una cámara seca (en inglés *glove box*) debido a que todas las componentes del sistema electroquímico (electrodos, IL, sales de litio) requieren de una atmósfera libre de humedad y O₂ para evitar la oxidación/reducción y/o hidrólisis. De esta manera poder controlar los experimentos sin que haya alteraciones externas.

Todo el material introducido en la caja seca debe ser manipulado con guantes e introducido en la cámara seca de acuerdo a los protocolos establecidos. La cámara seca que se utilizó es la modelo TMAX-MKLN-1220 de la compañía *TMAX Battery Equipments* con sistema de purificación de H₂O y O₂, que permite trabajar con flujo de Ar (gas inerte) en un circuito cerrado permitiendo mantener la humedad y el oxígeno en menos de 1 ppm.

La cámara seca se utilizó para almacenar los componentes activos y no activos de la batería, es decir, los materiales de los electrodos, los electrolitos, IL y las piezas de ensamble de las baterías (por ejemplo, cubiertas de la “coin cell” y los separadores).

2.10. Ensamblaje de la celda tipo moneda

El ensamblado de la celda tipo moneda (*coin cell* CR2032) fue realizado en una cámara seca con una atmósfera inerte llena de argón (Ar) con niveles de agua y oxígeno menores a 1 ppm. La celda tipo moneda está compuesta por los siguientes componentes: empaquetados de tipo botón (tapas de acero), Li metálico (actúa como contraelectrodo y electrodo de referencia), separador para baterías de ion litio, sistema electrolito, electrodo de LNMO, lámina de acero y resorte de acero [48]. Se empleó 200 μL del sistema electrolito (2,4m LiTFSI en Pip₁₃FSI). Se selló la batería de media celda con la ayuda de una máquina de prensa hidráulica para *coin cell*.

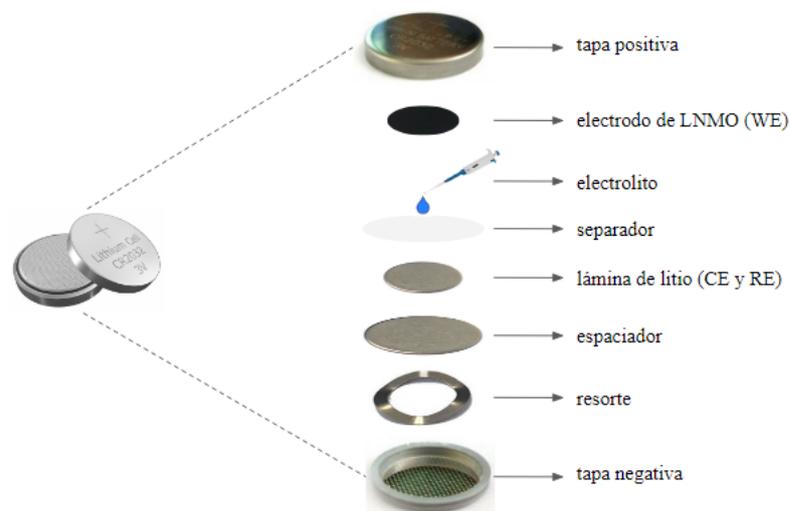


Figura 10. Instrucciones para el ensamblaje de una batería tipo moneda.

Fuente: Autoría propia

2.11. Evaluación electroquímica del desempeño de la semicelda

Los estudios de desempeño de la semi-celda se realizaron en una celda tipo moneda previamente ensamblada. Se evaluó la ciclabilidad, carga/descarga, capacidad específica y otras medidas importantes que guardan relación con el desempeño de la batería. Para ello, se emplearon los principales métodos de caracterización tales como la voltamperometría cíclica, medidas galvanostáticas de carga/descarga y espectroscopia de impedancia electroquímica.

2.11.1. Voltamperometría Cíclica (CV)

Esta técnica permitió evaluar la formación de la capa CEI, la cual es indispensable para la estabilidad química y electroquímica de las baterías de ion-litio (LIBs) [49]. Para ello, se utilizó un potencióstato/galvanostato Autolab Metrohm PGSTAT302N para obtener el voltamperograma cíclico. Las mediciones de CV se realizaron a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y a una ventana de potencial desde 3,6 hasta 5,0 V vs Li/Li⁺ [47] usando diferentes ciclos.

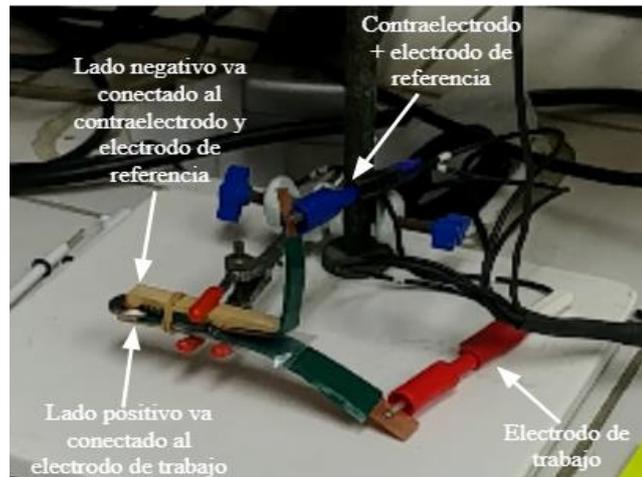


Figura 11. Sistema para realizar mediciones de voltametría cíclica de una celda tipo moneda.

Fuente: Autoría propia

2.11.2. Carga/ descarga galvanostática

Este análisis permitió observar el comportamiento de la batería durante los procesos de carga y descarga (antes y después de la formación de la capa CEI), y permitió conocer la eficiencia coulombica de la batería. Para estas pruebas se empleó un probador de batería de laboratorio 5V20mA para celda de tipo moneda. Los estudios de carga y descarga se realizaron a diferente tasa de corriente 1C, 2C y 5C en una ventana de potencial de 3,6 a 5,0 V vs Li/Li⁺. El C-rate es definido en base a 1C = 147mA g^{-1} [50].



Figura 12. Medición de carga y descarga de una celda tipo moneda con un probador de batería.

Fuente: Autoría propia

2.11.3. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esta técnica permitió observar la evolución dinámica de la capa CEI en la superficie del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a través de cambios de resistencia, la cual se realizó antes y después de la formación de la capa CEI. Se empleó un potenciostato/galvanostato Autolab Metrohm PGSTAT302N provisto de un módulo de impedancia. La medición se realizó en un rango de frecuencia de 150 kHz a 0,1 mHz con una amplitud de 10 mV [51].

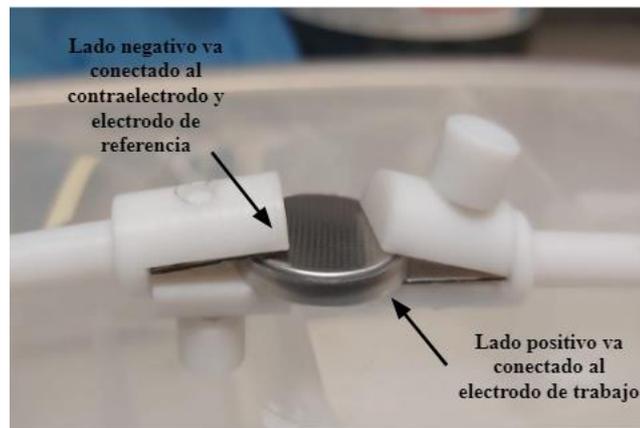


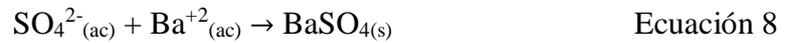
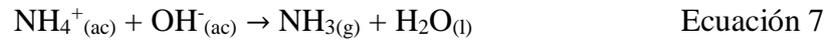
Figura 13. Sistema para realizar mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica de una celda tipo moneda.

Fuente: Autoría propia

Capítulo III: Resultados y Discusión

3.1. Análisis de la síntesis del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

El $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) fue sintetizado exitosamente mediante el proceso de coprecipitación. El ion amonio es eliminado mediante calentamiento en medio básico y los iones sodio y sulfato mediante enjuagues con agua desionizada. Con la finalidad de confirmar si los iones sulfato no están presentes en la muestra, se agrega gotas de cloruro de bario al agua madre, si precipita (sólido blanco) los iones sulfato están presentes; en caso contrario, implicaría que el hidróxido precursor ha sido correctamente purificado.



El exceso apropiado de hidróxido de litio va asegurar la formación completa del LNMO [52]. El control de la rampa de temperatura es fundamental para obtener la fase ordenada (P4₃32) o la fase desordenada (fd-3m) [44]. La fase P4₃32 y la Fd-3m del LNMO está asociada con la pérdida o ganancia de oxígeno y con la presencia o ausencia del Mn^{+3} [53].

3.2. Análisis de espectroscopia Raman

En la **figura 14** se muestra el espectro Raman del LNMO, el cual se obtuvo usando una fuente de excitación de 532 nm. La caracterización Raman fue realizada para conocer el tipo de fase del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (P4₃32 o Fd-3m). Amdouni *et al.* [54] encontraron que la estructura ordenada presenta mayor cantidad de modos activos que la estructura desordenada.

$$\Gamma_{P4_332} = 6A_1(\text{Raman}) + 14E_g(\text{Raman}) + 20F_1(\text{Raman}) + 22F_2(\text{IR}) \quad [54]$$

$$\Gamma_{Fd-3m} = A_g(\text{Raman}) + E_g(\text{Raman}) + 3F_{2g}(\text{Raman}) + 4F_{1u}(\text{IR}) \quad [54]$$

Comparando el espectro Raman de la **figura 14** con el de Wang *et al.* [44] se aprecia claramente que se ha obtenido la fase Fd-3m del LNMO. La banda con mayor desplazamiento de pico 636 cm^{-1} está asociada a la vibración de estiramiento del Mn-O. Los picos en 498 cm^{-1} y 399 cm^{-1} se pueden asignar al modo de estiramiento del $\text{Ni}^{+2}\text{-O}$

en la estructura del LNMO. No se observan los picos en 221 cm^{-1} y 241 cm^{-1} relacionados a la fase ordenada del LNMO.

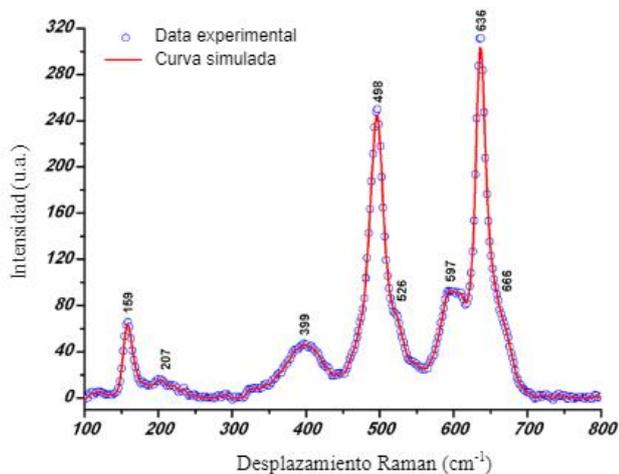


Figura 14. Espectro Raman del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sintetizado

3.3. Análisis de espectroscopia IR

Mediante el espectro IR se muestran dos tipos de fases para la espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (figura 7). Los picos para la fase Fd-3m tienen una definición más baja que la fase P4_332 . La figura 15 muestra de la misma forma que la estructura Fd-3m en la literatura [44].

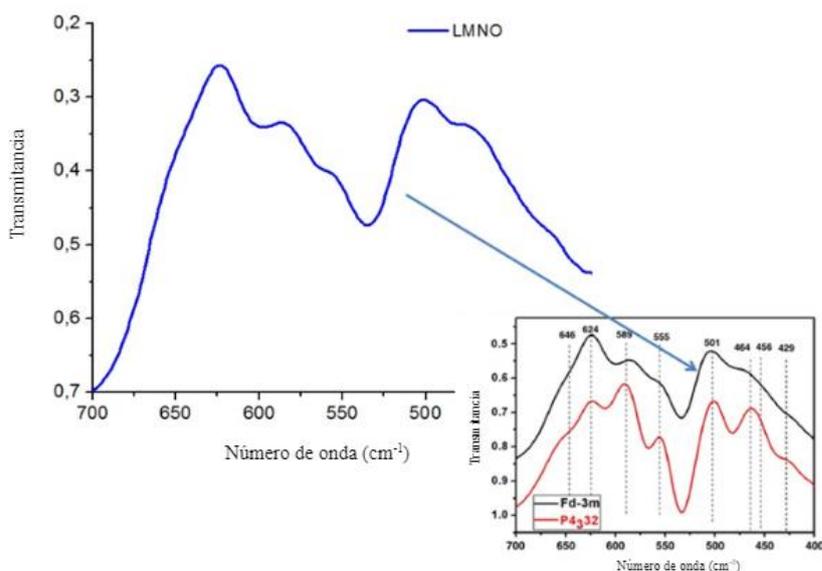


Figura 15. Espectro IR del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sintetizado

En la **tabla 3** se aprecian los números de onda teóricos y experimentales del LNMO. Como se puede observar en la tabla 3, los números de onda experimentales del LNMO son similares a los teóricos de la fase desordenada del LNMO, por lo cual se deduce que se tiene la fase Fd-3m del LNMO.

Tabla 3. Números de onda de picos IR teóricos y experimentales del LNMO

Teórico (cm ⁻¹)	Experimental (cm ⁻¹)
624	623.9
589	589.2
555	555.4
501	501.4

3.4. Análisis de difracción de rayos X

En la **figura 16** se observa el patrón DRX de la espinela LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄. Se aprecian picos muy agudos lo que quiere decir que la espinela tiene un alto grado de pureza. Asimismo, se observan pequeños picos que pueden ser impurezas atribuidas a estructuras formadas durante la síntesis (Ni_xO o Li_xNi_{1-x}O o Li_xNi_yMn_zO) [44]. Al presentar ambas fases patrones DRX similares, con esta técnica es difícil discriminar la fase ordenada y desordenada del LNMO.

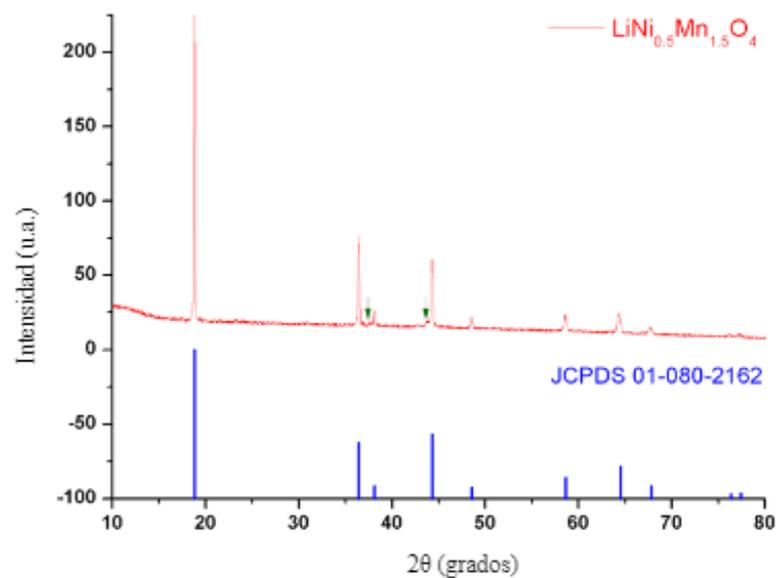


Figura 16. Patrón DRX del LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ sintetizado

3.5. Análisis de microscopía electrónica de barrido y análisis EDX

La **figura 17** muestra la imagen SEM del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ después de la calcinación a 800°C . Shiyou *et al.* [55] estudiaron la evolución morfológica de la espinela desordenada a diferentes temperaturas de calcinación de $750\text{-}900^\circ\text{C}$. En la **figura 17** se observan partículas uniformemente distribuidas y de superficie lisa, estas características son idénticas a las observadas en la literatura [55].

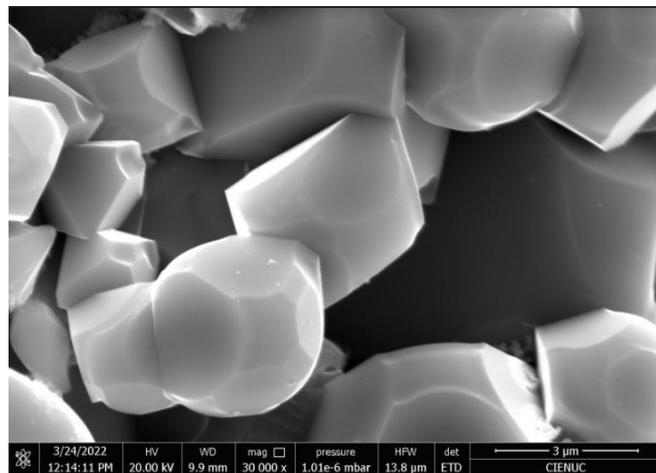


Figura 17. Imagen SEM del cátodo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$

Con la finalidad de confirmar la identidad de los elementos y su distribución en la muestra de LNMO se realiza el análisis EDX. Se obtiene el porcentaje de impurezas presentes en el LNMO mediante EDX. En la **figura 18** se observa que el porcentaje de C, N, Na y S son inferiores al 2%., por lo cual este resultado confirma que se tiene un material de gran pureza.



Figura 18. EDX del cátodo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Durante las mediciones de EDX se enfocaron distintas áreas de la muestra y los espectros correspondientes son mostrados en las **figuras 19a-c**

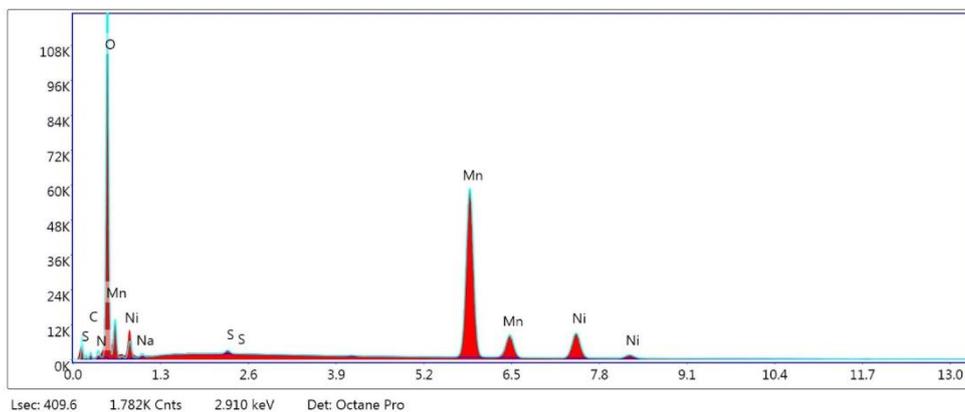


Figura 19a. Espectro EDX del LNMO (espectro 1)

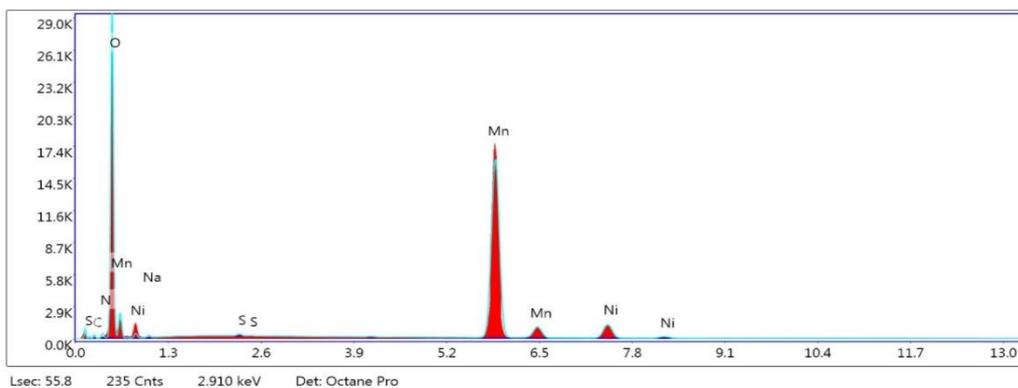


Figura 19b. Espectro EDX del LNMO (espectro 2)

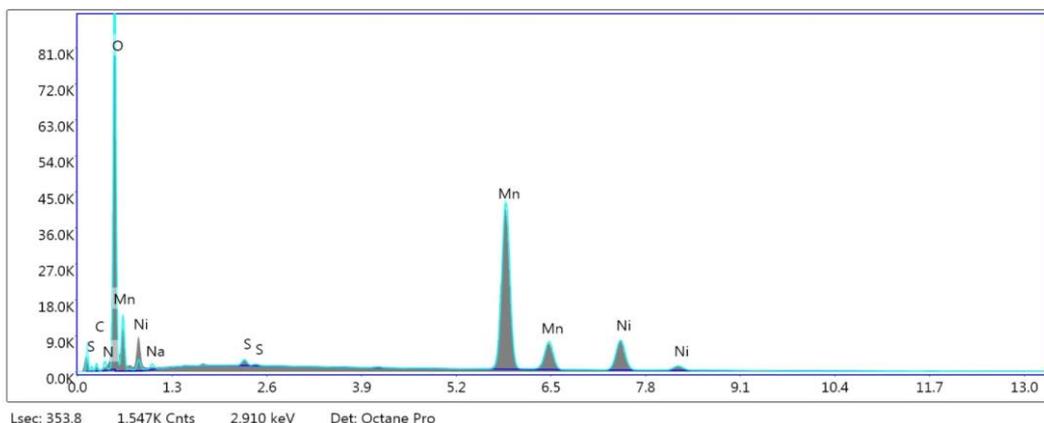


Figura 19c. Espectro EDX del LNMO (espectro 3)

Los detalles de los tres espectros EDX de los valores en porcentaje atómico y en peso de la muestra de LNMO son enumerados en la **tabla 4**.

Tabla 4. Porcentajes en pesos y atómicos del Mn y Ni tomados de los espectros EDX.

Muestra de LNMO	Manganeso (Mn)		Níquel (Ni)	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
Espectro 1	51,78	28,06	13,60	6,90
Espectro 2	61,51	35,39	8,22	4,42
Espectro 3	48,47	25,74	15,25	7,58

La relación atómica teórica entre el Ni:Mn del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ es de 1:3 [56] y la experimental fue de 1,0:4,59. El EDX es una técnica semicuantitativa y de allí la discrepancia. En el DRX y Raman no se observaron fases secundarias.

3.6. Análisis de voltametría cíclica

Se investigó la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ con electrolito de 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v con la finalidad de probar el material catódico sintetizado con un electrolito convencional (**figura 20**). Hay dos pares de picos redox en cada ciclo correspondientes a los procesos de óxido - reducción del manganeso y níquel. El pico alrededor de 4,0 V es asignado al proceso de oxidación de Mn^{+3} a Mn^{+4} , asimismo aparece su pico de reducción

en 3,9 V aproximadamente. La presencia de estos picos demuestra que está presente la fase Fd-3m del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ [44,53] la cual favorece en el rendimiento de la batería.

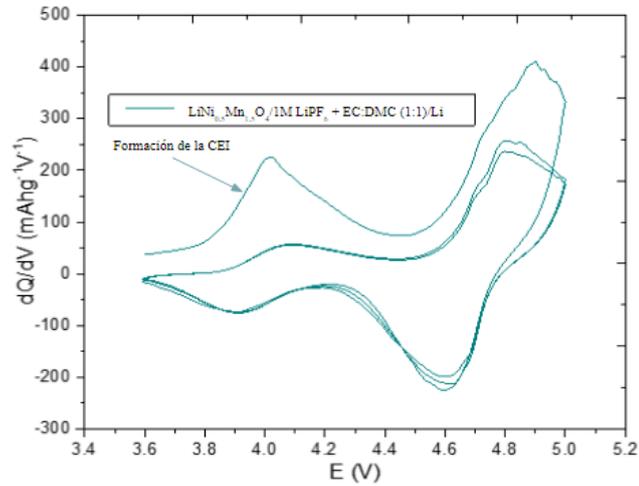


Figura 20. Voltametría cíclica de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 1M LiPF_6 en EC/DMC 50:50 v/v a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y a una ventana de potencial desde 3,6 hasta 5,0 V vs Li/Li^+ .

En los primeros tres ciclos se observa la formación de la interfaz electrolito cátodo (CEI), la cual es una capa protectora necesaria para el buen desempeño de la batería debido a que evita la descomposición prolongada del electrolito, solvente y el deterioro del cátodo [57]. En el primer ciclo, se manifiesta la formación de la capa CEI y en los ciclos posteriores, se observan ciclos uniformes y estables. Hay un desplazamiento de onda apreciable en los picos de oxidación del Mn y Ni (ciclo 2 y 3) de 66 mV y 67 mV, respectivamente. La uniformidad y la estabilidad de la curva se refleja en una buena formación de la capa CEI, por ende, se infiere que el sistema electrolito empleado es compatible con el cátodo sintetizado.

La forma de las curvas del voltamperograma cíclico nos indica que estamos en sistema químico reversible, ya que se encuentran presentes los picos de oxidación y reducción del manganeso y níquel. Además, se aprecia una mayor densidad de energía en el proceso de óxido-reducción del níquel, lo cual se relaciona con la capacidad de almacenamiento de la batería de ion litio [58]. Esta capacidad que ofrece el níquel podría deberse a que sufre un proceso de transferencia electrónica de $2e^-$ ($\text{Ni}^{+2} \rightarrow \text{Ni}^{+3}$ y $\text{Ni}^{+3} \rightarrow \text{Ni}^{+4}$), en lugar de $1e^-$ como es el caso del manganeso ($\text{Mn}^{+3} \rightarrow \text{Mn}^{+4}$).

Durante la reducción electroquímica, no se observa un desplazamiento de picos a diferencia del proceso de oxidación, ya que al ocurrir el proceso de transferencia electrónica en la superficie del electrodo y al estar más cerca los iones Mn^{+4} y Ni^{+4} el camino difusional es más corto. A diferencia del proceso de oxidación electroquímica, los iones litio deben viajar desde el seno de la solución a la superficie del electrodo, lo que conlleva a un mayor camino difusional (lenta cinética de transferencia de masa) y por ende un desplazamiento de picos.

En la figura 21, se observa la voltametría cíclica del sistema $\text{Li} / \text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$ como sistema electrolito. En el primer ciclo, los picos en 4,05 V, 4,77 V y 4,905V están relacionados con los procesos de oxidación del $\text{Mn}^{+3} / \text{Mn}^{+4}$, $\text{Ni}^{+2} / \text{Ni}^{+3}$ y $\text{Ni}^{+3} / \text{Ni}^{+4}$, respectivamente. Además, aparece un pico en 4,5 V relacionado a la reducción del Ni^{+4} a Ni^{+2} . A partir del segundo y tercer ciclo, en el barrido anódico se aprecian desplazamientos positivos de 157,5 mV y 90 mV correspondientes a los procesos de oxidación del manganeso y del níquel, respectivamente. Se puede inferir que los cambios positivos se deben a la lenta cinética de transferencia de masa debido a que el N-metil N-propilpiperidinio bis(flurosulfonil)imida ($\text{Pip}_{13}\text{FSI}$) es un solvente viscoso. Al comparar la **figura 20 y 21**, se puede observar un desplazamiento de onda de los picos de oxidación debido a efecto de sobrepotenciales dado la diferencia de viscosidades de los sistemas electrolitos.

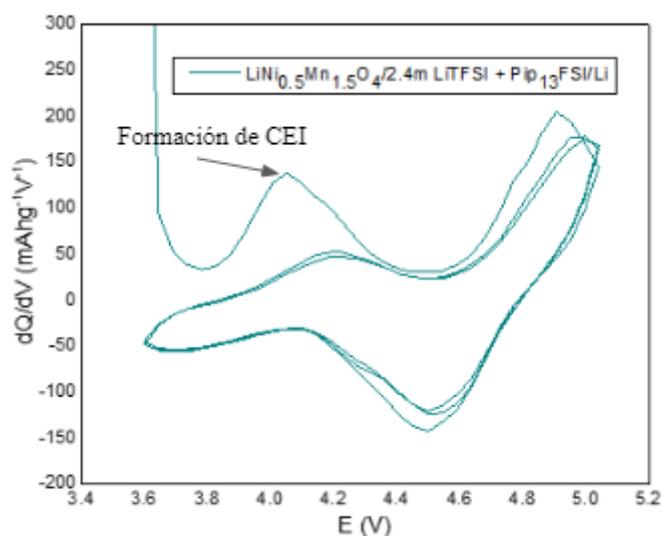


Figura 21. Voltametría cíclica de la media celda $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4m $\text{LiTFSI} + \text{Pip}_{13}\text{FSI}$ a una velocidad de barrido de 0,1 mV/s y a una ventana de potencial desde 3,6 hasta 5,0 V vs Li/Li^+ .

3.7. Análisis de ensayo de carga y descarga galvanostática

La dinámica y estabilidad del electrodo, puede ser evaluada mediante el *performance* a diferentes tasas de descarga. La capacidad de retención a diferentes tasas de carga (0.2C, 0.5C, 1C, 0.5C y 0.2C) fueron realizadas con diferentes electrolitos (**figura 22 y 23**). En ambas figuras, se puede apreciar que al incrementar la tasa de carga disminuye la capacidad específica de la media celda. Cuando se trabaja con una tasa de carga más elevada, se da un incremento de la resistencia limitando la cantidad de transferencia de iones en el electrodo y, por lo tanto, la capacidad disminuirá [46,59]. Asimismo, se observa que la capacidad específica de la celda con electrolito convencional es mayor que la que contiene líquido iónico puro en todas las tasas de descarga.

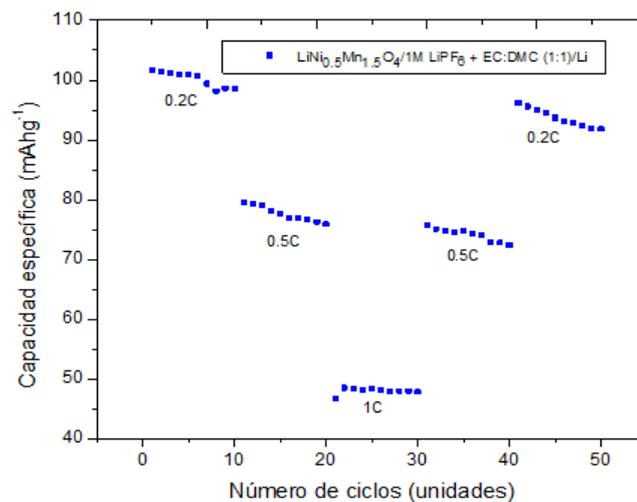


Figura 22. Ensayo de Chg-DChg de la media celda LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ / Li en electrolito de 1M LiPF₆ en EC: DMC (1:1). Ventana de potencial de 3,6-5,0V. Tasas de carga de 0.2C, 0.5C, 1C, 0.5C y 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹).

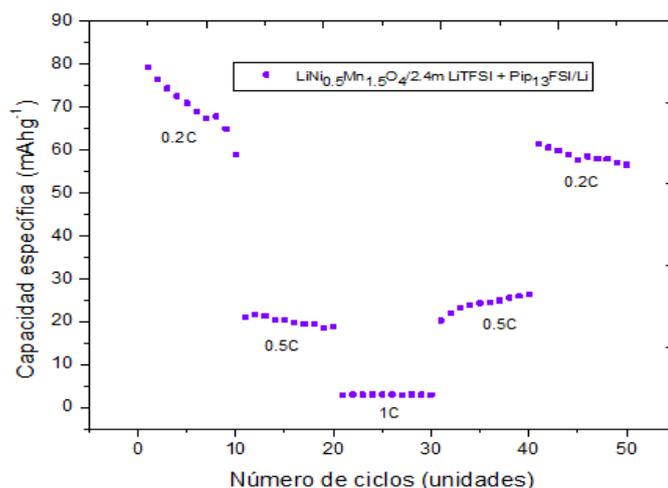


Figura 23. Ensayo de Chg-DChg de la media celda $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4 m LiTFSI en Pip₁₃FSI. Ventana de potencial de 3,6-5,0V. Tasas de carga de 0.2C, 0.5C, 1C, 0.5C y 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹).

Se han investigado los perfiles de carga y descarga de la media celda $\text{Li} / \text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ con 1M LiPF₆ en EC/DMC 50:50 v/v (electrolito convencional) y 2,4m LiTFSI + Pip₁₃FSI a 0.2C (figura 24 y 25). En el ensayo de carga y descarga galvanostática, la coin cell con electrolito convencional exhibe una meseta de 4,0V relacionado con el proceso de oxidación del Mn⁺³ al Mn⁺⁴, lo cual confirma la fase Fd-3m del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. [60,61].

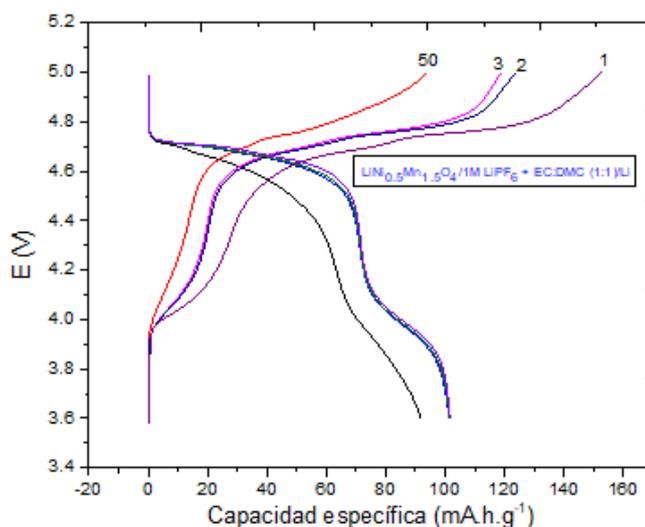


Figura 24. Curvas de carga/descarga de la media celda $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 1M LiPF₆ en EC/DMC 50:50 v/v. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹).

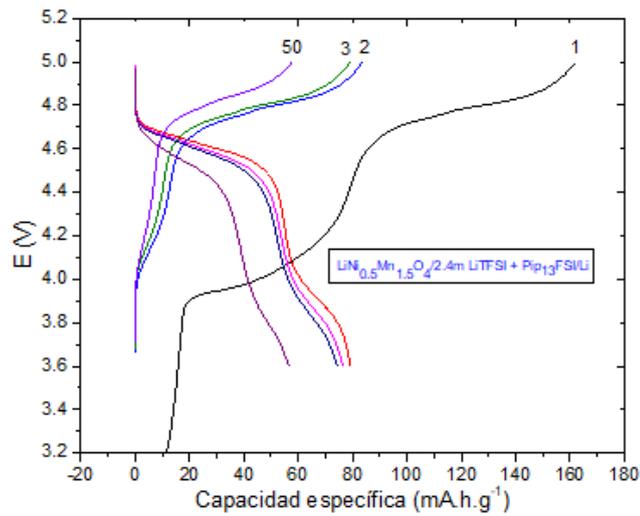


Figura 25. Perfil de carga/descarga de la media celda $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en 2,4 m LiTFSI en Pip₁₃FSI. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹)

Para el electrolito convencional (**figura 24**), la primera capacidad de carga es 152,81 mAhg⁻¹, la cual es superior a la capacidad teórica del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ de 147 mAhg⁻¹, mientras que la capacidad de descarga fue de 101,59 mAhg⁻¹. Este fenómeno de sobrecarga y pérdida de capacidad son asociados a la descomposición de los carbonatos presentes en el electrolito [55]. Cuando se emplea líquido iónico puro con sal de litio (**figura 25**), la primera capacidad de carga y descarga resultaron ser de 162,30 mAhg⁻¹ y 79,13 mAhg⁻¹, respectivamente. Al exceder la capacidad teórica del LNMO indica que se está consumiendo una gran cantidad de Li⁺ irreversible durante la primera carga [59].

La eficiencia coulombica de la media celda $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}$ con diferentes electrolitos es mostrado en la **figura 26**. La eficiencia coulombica para el electrolito convencional después de 20 ciclos de carga y descarga a 0.2C, se encuentra alrededor del 96-97% y es estable; mientras que para el electrolito líquido iónico es de 92-93% e inestable.

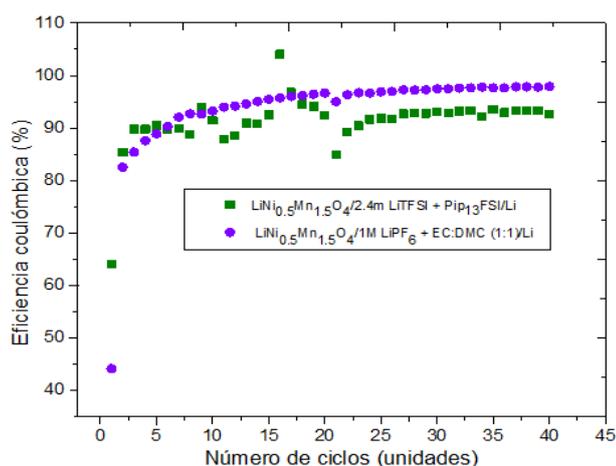


Figura 26. Eficiencia coulombica de las medias celda LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ / Li en 1M LiPF₆ en EC/DMC 50:50 v/v y 2,4 m LiTFSI en Pip₁₃FSI. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹)

La menor eficiencia coulombica del líquido iónico, posiblemente se deba a su elevada viscosidad comparada con el electrolito convencional. Al ser un medio viscoso la transferencia de masa del litio se ve limitada y no se va a insertar la cantidad de litio óptimo en el LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄. La eficiencia coulombica se calcula mediante la relación de la capacidad de descarga y la capacidad de carga. Si la capacidad de carga y descarga son menores, la eficiencia coulombica será menor (figura 27).

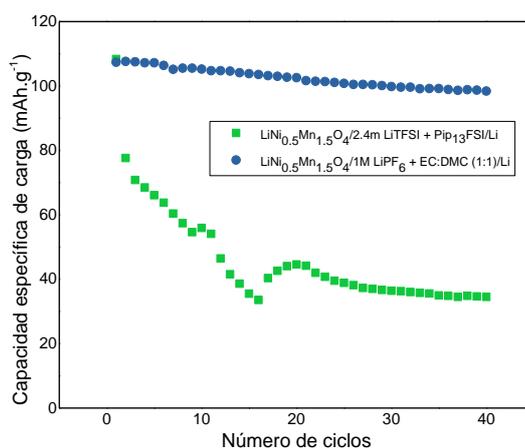


Figura 27. Capacidad específica de carga versus número de ciclos de las medias celda LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ / Li en 1M LiPF₆ en EC/DMC 50:50 v/v y 2,4 m LiTFSI en Pip₁₃FSI. La tasa de carga fue de 0.2C (1C= 147 mA.g⁻¹).

3.8. Análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica

La resistividad del electrolito se ha evaluado mediante estudios de impedancia electroquímica (**figura 28**). El electrolito convencional presenta una resistividad de 4 Ω , mientras que el sistema electrolito con líquido iónico de 138 Ω . Esta respuesta se da debido a la diferencia de viscosidades que presentan ambos electrolitos.

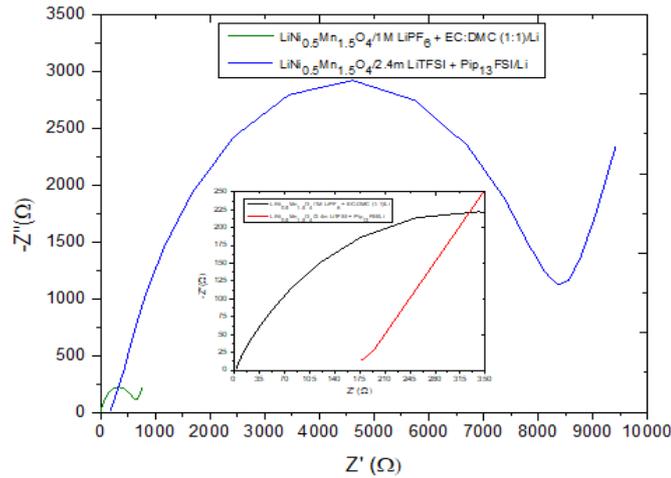


Figura 28. Espectro EIS de la media celda $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 / \text{Li}$ en electrolito de 2,4 m LiTFSI en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$ y 1M LiPF_6 EC: DMC (1:1). Rango de frecuencia de 150kHz a 0.1mHz. Amplitud de 10 mV. Número de frecuencia de 25.

En la **figura 29**, se muestra el gráfico de Nyquist el cual permite estudiar el efecto del líquido iónico sobre el cátodo $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ después de 200 ciclos de carga y descarga a 1C, asimismo se realiza una comparación con un electrolito convencional (**figura 29b**). El gráfico de Nyquist muestra dos semicírculos. El primer semicírculo de alta frecuencia, donde se intercepta la curva de la impedancia con el eje real (eje horizontal) representa la resistencia de la solución (resistividad del electrolito). El primer semicírculo a alta frecuencia se da debido a la formación de la capa CEI sobre el LNMO, posteriormente, el segundo semicírculo a frecuencia intermedia representa la impedancia a la transferencia de carga sobre el electrodo, por último, a bajar frecuencias se aprecia una línea recta de 45°, el cual representa la impedancia de difusión del ion litio (impedancia de Warburg). En la **figura 29a**, se observa que luego del ensayo de voltametría cíclica, se aprecia la formación de la capa CEI (semicírculo a alta frecuencia) sobre el LNMO ratificando la compatibilidad del líquido iónico con el cátodo. Después del ensayo de carga y descarga a 1C, se observa que para el sistema líquido iónico presenta una resistencia de transferencia de carga de 12000 Ω aproximadamente, mientras que para el electrolito convencional es menor a 1500 Ω . Comparando ambos sistemas electrolitos, se puede apreciar el mayor desgaste de la coin cell con líquido iónico dado a su mayor

resistencia. Esta respuesta va de la mano con los resultados obtenidos durante los ensayos de carga y descarga a 0.2C, dado que la capacidad específica de carga para el sistema líquido iónico es 2,5 veces menor que el electrolito convencional.

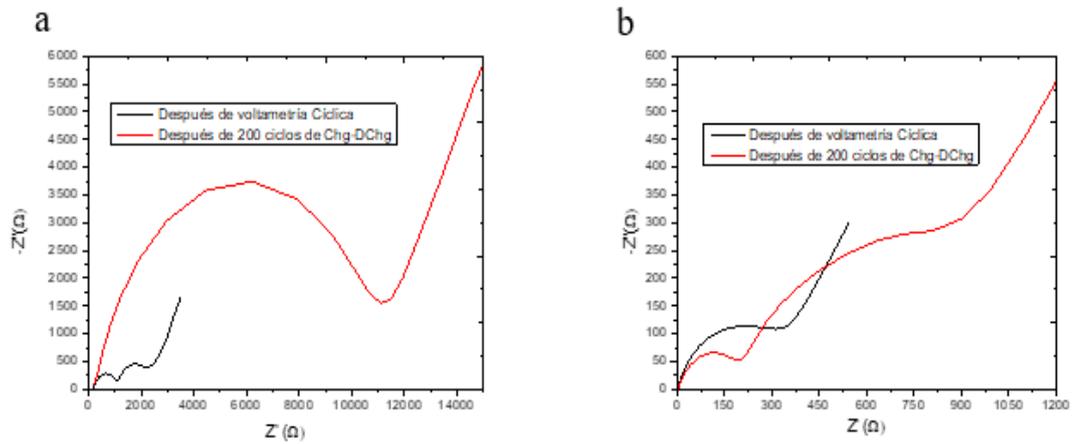


Figura 29. Espectro EIS de la media celda LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ / Li en a) 2,4 m LiTFSI en Pip₁₃FSI y b) 1M LiPF₆ EC: DMC (1:1). Rango de frecuencia de 150kHz a 0.1mHz. Amplitud de 10 mV. Número de frecuencia de 25. Después de 3 ciclos de voltametría cíclica a 0,1mV/s (negro) y después de 200 ciclos de carga y descarga a 1C (rojo).

Capítulo IV: Conclusión

4.1. Conclusiones

- Con la espectroscopia IR y Raman se identificó la fase Fd-3m del $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ y mediante DRX se observó la alta cristalinidad del material sintetizado.
- Mediante estudios SEM se observó una espinela uniformemente distribuida y de superficie lisa. Asimismo, el análisis de EDX señala que el porcentaje de impurezas es mínimo, sin embargo, la relación molar de Ni: Mn no es la esperada.
- Mediante la caracterización electroquímica se corrobora la presencia de la fase Fd-3m del LNMO, asimismo, se apreció la compatibilidad del 2,4 m LiTFSI disuelto en $\text{Pip}_{13}\text{FSI}$ con el cátodo, dado a que se forma la capa CEI durante los primeros tres ciclos.
- Durante los ensayos de carga y descarga galvanostática, los fenómenos de sobrecarga y la pérdida de capacidad no han podido ser suprimidos con el reemplazo del electrolito convencional por el líquido iónico.
- La técnica EIS nos permitió ratificar la formación de la capa CEI cuando se emplea el líquido iónico e inferir el desgaste de la batería después de ensayos de carga y descarga a 1C, resultando ser menos favorable cuando se emplea líquido iónico puro.

4.2. Trabajos futuros

Los resultados presentados en la tesis sugieren nuevas líneas de investigación:

- Se han realizado investigaciones con líquido iónico en baterías de ion litio, pero como aditivo [51,62,63]. Debido a que el N-metil N-propilpiperidinio bis(fluorosulfonil)imida empleado en esta tesis forma la capa CEI en la superficie del electrodo, se sugiere emplear el líquido iónico como aditivo en electrolito convencional con la finalidad de mejorar el rendimiento de la batería.
- Un estudio más desafiante sería modificar el grupo propilo la cadena del N-metil N-propilpiperidinio por un grupo alilo con la finalidad de disminuir la viscosidad del líquido iónico y aumentar su conductividad iónica [26]. De igual manera, se debería emplear como aditivo en electrolito convencional y evaluar el rendimiento de la batería.

Referencias bibliográficas

1. Hannan MA, Wali SB, Ker PJ, Rahman MSA, Mansor M, Ramachandramurthy VK, et al. Battery energy-storage system: A review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues. *J Energy Storage*. 2021;42(103023):103023.
2. Hannan MA, Hoque MM, Hussain A, Yusof Y, Ker PJ. State-of-the-art and energy management system of lithium-ion batteries in electric vehicle applications: Issues and recommendations. *IEEE Access*. 2018;6:19362–78.
3. Wang Y, Wang E, Zhang X, Yu H. High-voltage “single-crystal” cathode materials for lithium-ion batteries. *Energy Fuels*. 2021;35(3):1918–32.
4. Shi J-L, Xiao D-D, Ge M, Yu X, Chu Y, Huang X, et al. High-capacity cathode material with high voltage for Li-ion batteries. *Adv Mater*. 2018;30(9):1705575
5. Francis CFJ, Kyratzis IL, Best AS. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: A review. *Adv Mater*. 2020;32(18):e1904205.
6. González I. Premio Nobel de Química 2019: baterías Ion-Li. *Educ quím*. 2020;31(1):12.
7. Ke F-S, Wu Y-S, Deng H. Metal-organic frameworks for lithium-ion batteries and supercapacitors. *J Solid State Chem*. 2015;223:109–21.
8. Zhu G. Development of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ as an advanced cathode for lithium-ion batteries [Tesis de pregrado]. Columbus: The Ohio State University; 2018. Disponible en: <https://kb.osu.edu/handle/1811/84606>
9. Yapa Abeywardana M. Increased cycling performance of Li-ion batteries by phosphoric acid modified $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes in the presence of Lithium bis(oxalato)borate [Tesis de maestría]. Rhode Island: University of Rhode Island; 2018. Disponible en: <https://digitalcommons.uri.edu/theses/1392/>
10. Anitha Sukkurji P. Advanced anode and cathode materials for Li-ion batteries: Application to printing methodology [Tesis doctoral]. Karlsruhe: Karlsruhe Institute of Technology; 2021. Disponible en: <https://publikationen.bibliothek.kit.edu/1000137243>
11. Wang M, Shan Z, Tian J, Yang K, Liu X, Liu H, et al. Mixtures of unsaturated imidazolium based ionic liquid and organic carbonate as electrolyte for Li-ion batteries. *Electrochim Acta*. 2013;95:301–7.

12. Balducci A. Ionic liquids in lithium-ion batteries. *Top Curr Chem (J)* . 2017;375(2):20
13. Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Proietti Zaccaria R, Capiglia C. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J Power Sources*. 2014;257:421–43.
14. Qie L, Chen W-M, Wang Z-H, Shao Q-G, Li X, Yuan L-X, et al. Nitrogen-doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium-ion batteries with a super high capacity and rate capability. *Adv Mater*. 2012;24(15):2047–50.
15. Wang R, Cui W, Chu F, Wu F. Lithium metal anodes: Present and future. *J Energy Chem*. 2020;48:145–59.
16. Choi N-S, Chen Z, Freunberger SA, Ji X, Sun Y-K, Amine K, et al. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angew Chem Int Ed Engl*. 2012;51(40):9994–10024.
17. Chen J. Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. *Materials (Basel)*. 2013;6(1):156–83.
18. Whittingham MS. Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries. *Chem Rev*. 2014;114(23):11414–43.
19. Li H, Wang Z, Chen L, Huang X. Research on advanced materials for Li-ion batteries. *Adv Mater*. 2009;21(45):4593–607.
20. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater Res Bull*. 1980;15(6):783–9.
21. Belov D, Yang M-H. Failure mechanism of Li-ion battery at overcharge conditions. *J Solid State Electrochem*. 2008;12(7–8):885–94.
22. Aktekin B. The electrochemistry of $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4-\delta}$ in Li-ion batteries : Structure, side-reactions and cross-talk [Tesis doctoral]. Uppsala: Uppsala University; 2019. Disponible en: <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1339478&dswid=514>
23. Aurbach D, Gottlieb H. The electrochemical behavior of selected polar aprotic systems. *Electrochim Acta*. 1989;34(2):141–56.
24. Etacheri V, Marom R, Elazari R, Salitra G, Aurbach D. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ Sci*. 2011;4(9):3243.
25. Csic.es. Líquidos Iónicos, procedimiento de preparación y su uso como electrolito para dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía [Internet]. 2014

- [citado el 16 de abril de 2021]. Disponible en: <https://digital.csic.es/bitstream/10261/125159/1/WO2014174134A1.pdf>
26. Reiter J, Nadherna M. N-Allyl-N-methylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide—A film-forming ionic liquid for graphite anode of Li-ion batteries. *Electrochim Acta*. 2012;71:22–6.
 27. Pan XN, Hou J, Liu L, Yang PX, Zhang JQ, An MZ, et al. A piperidinium-based ester-functionalized ionic liquid as electrolytes in Li/LiFePO₄ batteries. *Ionics (Kiel)*. 2017;23(11):3151–61.
 28. Cruañes CB. Study of rechargeable iron-ion batteries fabrication using ionic liquid electrolyte [Tesis de pregrado]. Bergen: Western Norway University of Applied Sciences; 2020. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11250/2658369>
 29. Ababtain K, Babu G, Lin X, Rodrigues M-TF, Gullapalli H, Ajayan PM, et al. Ionic liquid–organic carbonate electrolyte blends to stabilize silicon electrodes for extending lithium-ion battery operability to 100 °C. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(24):15242–9.
 30. Liu K, Wang Z, Shi L, Jungsuttiwong S, Yuan S. Ionic liquids for high performance lithium metal batteries. *J Energy Chem*. 2021;59:320–33.
 31. Garcia B, Lavallée S, Perron G, Michot C, Armand M. Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte. *Electrochim Acta*. 2004;49(26):4583–8.
 32. Garcia, B. and Armand, M. Aluminium corrosion in room temperature molten salt. *Journal of Power Sources*. 2004; 132(1-2):206-208.
 33. Wang X, Salari M, Jiang D-E, Chapman Varela J, Anasori B, Wesolowski DJ, et al. Electrode material–ionic liquid coupling for electrochemical energy storage. *Nat Rev Mater*. 2020;5(11):787–808.
 34. Rath PC, Wang Y-W, Patra J, Umesh B, Yeh T-J, Okada S, et al. Composition manipulation of bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte for high-voltage graphite//LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ lithium-ion batteries. *Chem Eng J*. 2021;415(128904):128904.
 35. Peled E, Menkin S. Review—SEI: Past, present, and future. *J Electrochem Soc*. 2017;164(7): A1703–19.
 36. Tripathi AM, Su W-N, Hwang BJ. In situ analytical techniques for battery interface analysis. *Chem Soc Rev*. 2018;47(3):736–851.

37. Nobili F, Marassi R. Fundamental principles of battery electrochemistry [Internet]. Encyclopedia of Electrochemistry. Wiley; 2020. p. 1–36. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1002/9783527610426.bard110001>
38. Electrochemistry- cells and batteries [Internet]. Chemistry LibreTexts. Libretexts; 2019 [citado el 6 de octubre de 2022]. Disponible en: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Chemistry_for_Changing_Times_\(Hill_and_McCreary\)/08%3A_Oxidation_and_Reduction/8.03%3A_Electrochemistry-_Cells_and_Batteries](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_Chemistry/Chemistry_for_Changing_Times_(Hill_and_McCreary)/08%3A_Oxidation_and_Reduction/8.03%3A_Electrochemistry-_Cells_and_Batteries)
39. Zhao E, Wei L, Guo Y, Xu Y, Yan W, Sun D, et al. Rapid hydrothermal and post-calcination synthesis of well-shaped $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ cathode materials for lithium ion batteries. *J Alloys Compd.* 2017;695:3393–401.
40. Li Y, Gu Y-J, Chen Y-B, Liu H-Q, Ding J-X, Wang Y-M. Phase transformation during synthesis of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ by oxalate co-precipitation. *Mater Lett.* 2016;180:105–8.
41. Gu Y-J, Li Y, Fu Y, Zang Q-F, Liu H-Q, Ding J-X, et al. $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ synthesized through ammonia-mediated carbonate precipitation. *Electrochim Acta.* 2015;176:1029–35.
42. Santhanam R, Rambabu B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ material. *J Power Sources.* 2010;195(17):5442–51.
43. Lu D, Yuan L, Chen Z, Zeng R, Cai Y. Co-precipitation preparation of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ hollow hierarchical microspheres with superior electrochemical performance for 5 V Li-ion batteries. *J Alloys Compd.* 2018;730:509–15.
44. Wang L, Li H, Huang X, Baudrin E. A comparative study of Fd-3m and P4332 “ $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ ”. *Solid State Ion.* 2011;193(1):32–8.
45. Li S, Geng S. Synthesis of the spinel $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ as 5V cathode material by carbonate co-precipitation method. En: Proceedings of the 2015 2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology. Paris, France: Atlantis Press; 2016.
46. Rath PC, Wang Y-W, Patra J, Umesh B, Yeh T-J, Okada S, et al. Composition manipulation of bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte for high-voltage graphite// $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ lithium-ion batteries. *Chem Eng J.* 2021;415(128904):128904.

47. Xiao Z, Wang R, Li Y, Sun Y, Fan S, Xiong K, et al. Electrochemical analysis for enhancing interface layer of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ using p-toluenesulfonyl isocyanate as electrolyte additive. *Front Chem.* 2019;7:591.
48. Al-Shammari H, Farhad S. Performance of cathodes fabricated from mixture of active materials obtained from recycled lithium-ion batteries. *Energies.* 2022;15(2):410.
49. Liu S, Liu D, Wang S, Cai X, Qian K, Kang F, et al. Understanding the cathode electrolyte interface formation in aqueous electrolyte by scanning electrochemical microscopy. *J Mater Chem A Mater Energy Sustain.* 2019;7(21):12993–6.
50. Lee HJ, Brown Z, Zhao Y, Fawdon J, Song W, Lee JH, et al. Ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in bis(fluorosulfonyl)imide-based ionic liquid electrolyte: Importance of the cathode–electrolyte interphase. *Chem Mater.* 2021;33(4):1238–48.
51. Zhang W, Ma Q, Liu X, Yang S, Yu F. Novel piperidinium-based ionic liquid as electrolyte additive for high voltage lithium-ion batteries. *RSC Adv.* 2021;11(25):15091–8.
52. Xiong L, Chen G, Tang Y, Hao J, Wang L, Tang J, et al. Equation of state of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ at high pressure. *Solid State Commun.* 2020;321(114045):114045.
53. Yang J, Han X, Zhang X, Cheng F, Chen J. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for rechargeable lithium ion batteries: Nano vs micro, ordered phase ($P4_332$) vs disordered phase ($Fd-3m$). *Nano Res [Internet].* 2013;6(9):679–87.
54. Amdouni N, Zaghib K, Gendron F, Mauger A, Julien CM. Structure and insertion properties of disordered and ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels prepared by wet chemistry. *Ionics (Kiel) [Internet].* 2006;12(2):117–26.
55. Li S, Xie J, Zhao D, Geng S, Li H, Li C, et al. Morphological evolution of spinel disordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries by modified solid-state method. *Ionics (Kiel) [Internet].* 2019;25(5):1999–2006.
56. Sivakumar P, Nayak PK, Markovsky B, Aurbach D, Gedanken A. Sonochemical synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and its electrochemical performance as a cathode material for 5 V Li-ion batteries. *Ultrason Sonochem [Internet].* 2015;26:332–9.
57. Fang C, Tran T-N, Zhao Y, Liu G. Electrolyte decomposition and solid electrolyte interphase revealed by mass spectrometry. *Electrochim Acta [Internet].* 2021;399(139362):139362.

58. Noerochim L, Suwarno S, Idris NH, Dipojono HK. Recent development of nickel-rich and cobalt-free cathode materials for lithium-ion batteries. *Batteries* [Internet]. 2021;7(4):84.
59. Zhang W, Zhao Y, Huo Y. Effect of FSI based ionic liquid on high voltage Li-ion batteries. *Energies* [Internet]. 2020;13(11):2879.
60. Gao X-W, Feng C-Q, Chou S-L, Wang J-Z, Sun J-Z, Forsyth M, et al. LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel cathode using room temperature ionic liquid as electrolyte. *Electrochim Acta* [Internet]. 2013;101:151–7.
61. Yu X, Yu WA, Manthiram A. Advances and prospects of high-voltage spinel cathodes for lithium-based batteries. *Small Methods* [Internet]. 2021;5(5):e2001196.
62. Tsurumaki A, Branchi M, Rigano A, Poiana R, Panero S, Navarra MA. Bis(oxalato)borate and difluoro(oxalato)borate-based ionic liquids as electrolyte additives to improve the capacity retention in high voltage lithium batteries. *Electrochim Acta* [Internet]. 2019;315:17–23.
63. Zhang W, Wang Y, Lan X, Huo Y. Imidazolium-based ionic liquids as electrolyte additives for high-voltage Li-ion batteries. *Res chem intermed* [Internet]. 2020;46(6):3007–23.
64. Watanabe M, Thomas ML, Zhang S, Ueno K, Yasuda T, Dokko K. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices. *Chem Rev*. 2017;117(10):7190–239.
65. Gao X. Development of novel materials for rechargeable lithium batteries [Tesis doctoral]. Wollongong: University of Wollongong; 2014. Disponible en: <https://ro.uow.edu.au/theses/4364/>
66. Stuart BH. Introduction. In *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Chichester: UK: John Wiley & Sons, Ltd; 2005. p. 1–13.
67. Gabrielli G. Studies of high voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as positive electrode material in lithium ion cells [Tesis doctoral]. Ulm: Universität Ulm; 2017. Disponible en: <https://oparu.uni-ulm.de/xmlui/handle/123456789/4260>
68. Zhuo Y. Investigation of nanostructured lithium-ion battery materials [Tesis doctoral]. Baviera: Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU); 2021. Disponible en: <https://opus4.kobv.de/opus4-fau/frontdoor/index/index/docId/15486>

69. Igrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A practical beginner's guide to cyclic voltammetry. *J Chem Educ.* 2018;95(2):197–206.
70. Akturk A. The effect of buckling on the interface conductance in flexible lithium-ion batteries [Tesis de pregrado]. Houston: University of Houston; 2015. Disponible en: <https://uh-ir.tdl.org/handle/10657/2131>
71. Wang Y, Shao X, Xu H, Xie M, Deng S, Wang H, et al. Facile synthesis of porous LiMn_2O_4 spheres as cathode materials for high-power lithium ion batteries. *J Power Sources.* 2013;226:140–8.

Anexos

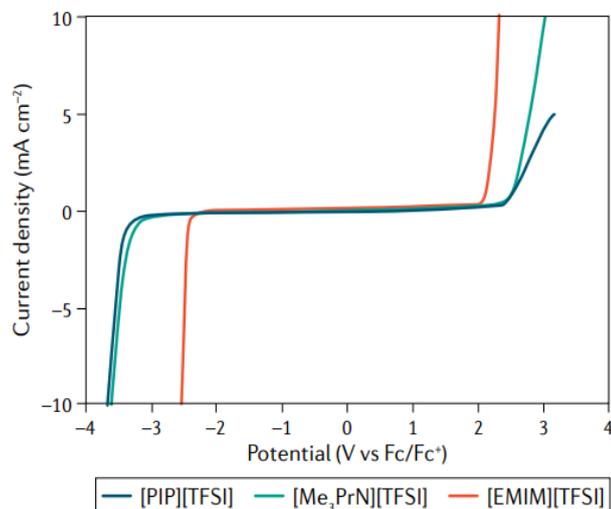


Figura 30. Influencia del catión en la interacción interfacial.
Fuente: Extraído de “Electrode material–ionic liquid coupling for electrochemical energy storage” [33].

Cation		
[C _n mim]	[C _n mpyr]	[C _n mpip]
[DEME]	[Nabcd]	[Pabcd]
[C _n dmim]	[dema]	[DBU]
Anion		
[TFSA]	[FSA]	[FTA]
[BETA]	[TSAC]	[FAP]
[TFO]	[MS]	[DFOB]
[DCA]		

Figura 31. Abreviaturas de cationes y aniones típicos que comprenden ILs.
Fuente: Extraído de “Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices” [64].

Técnicas de Caracterización Experimental

Introducción

Este anexo involucra una breve descripción de los principios que abarcan las técnicas de caracterización experimental para la identificación del LNMO, y posteriormente los ensayos electroquímicos en la celda tipo moneda. Las técnicas estructurales (tales como: espectroscopia Raman, IR y DRX), morfológicas (Ej: SEM) y composicional (Ej: EDX) son explicadas en esta sección. Finalmente, se discuten las técnicas electroquímicas tales como: Voltametría Cíclica, pruebas de Carga y Descarga Galvanostática y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.

1. Caracterización física

1.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en la dispersión inelástica (dispersión Raman) de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango visible, infrarrojo cercano o ultravioleta cercano que incide sobre una muestra de interés [10,22,65]. La luz dispersada es detectada mediante un espectrómetro Raman y representa la huella digital química de la muestra. Hay tres tipos de procesos de dispersión que son de suma importancia para la espectroscopia Raman: dispersión anti-Stokes Raman, dispersión Stokes Raman y la dispersión de Rayleigh (**figura 32**).

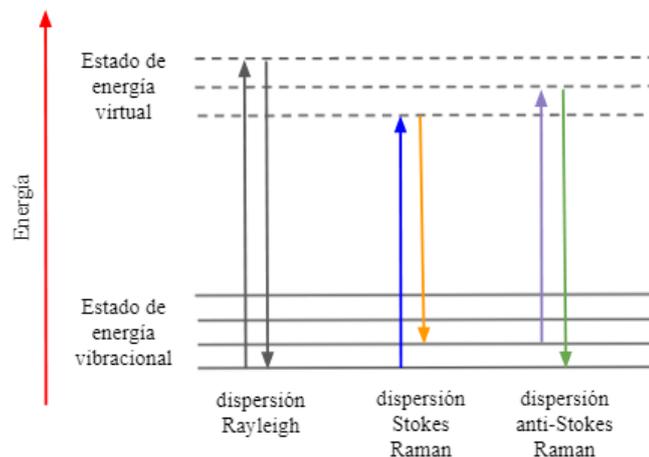


Figura 32. Esquema de los procesos de dispersión Raman.

Fuente: Adaptado de “Advanced anode and cathode materials for Li-ion batteries: Application to printing methodology” [10].

- a. La dispersión de Rayleigh es el proceso que tiene la mayor cantidad de luz dispersada. Durante este proceso, no hay una modificación de la longitud de onda del fotón disperso cuando el fotón incidente interacciona con la muestra. Por lo cual, este proceso de dispersión no aporta información de la muestra [10].

- b. La dispersión Stokes Raman se da cuando la luz dispersada presenta una menor energía que la luz incidente [10].
- c. La dispersión anti-Stokes Raman se presenta cuando la luz dispersada tiene una mayor energía que la luz incidente [10].

1.2. Espectroscopia IR

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación IR. Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, parte de la radiación puede ser absorbida por la muestra siempre que haya un cambio en el momento dipolar durante la vibración [66]. En la **figura 33** se ilustra un ejemplo de una molécula 'activa en el IR', una molécula diatómica heteronuclear. El momento dipolar de dicha molécula cambia a medida que el enlace se expande y se contrae [66]. En comparación, un ejemplo de una molécula "inactiva en el IR" es una molécula diatómica homonuclear porque su momento dipolar permanece cero sin importar cuánto tiempo dure el enlace [66].

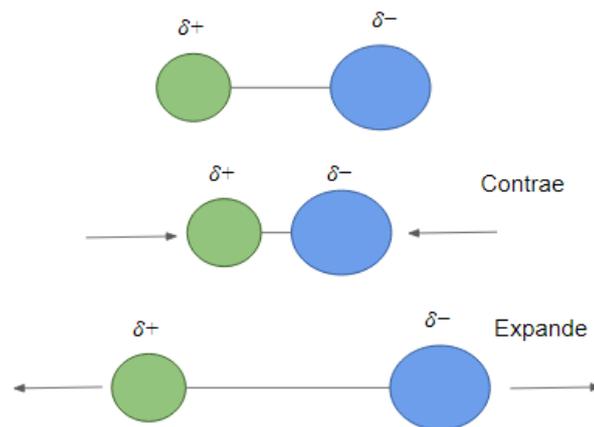


Figura 33. Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.

Fuente: Autoría propia

Entonces, con esta técnica una muestra puede ser identificada comparando los picos de absorción (número de onda) con una base de datos de espectros IR.

1.3. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica de caracterización que revela información acerca de la estructura de la muestra y su composición. El DRX se basa en el principio de la ley de Bragg, cuando la muestra es bombardeada con rayos X a diferentes ángulos se produce una interferencia constructiva y se recogen los rayos difractados (**figura 34**) [10,65].

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda (λ) de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción (θ) y el espaciado de la red en una muestra cristalina (d).

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Ecuación 9

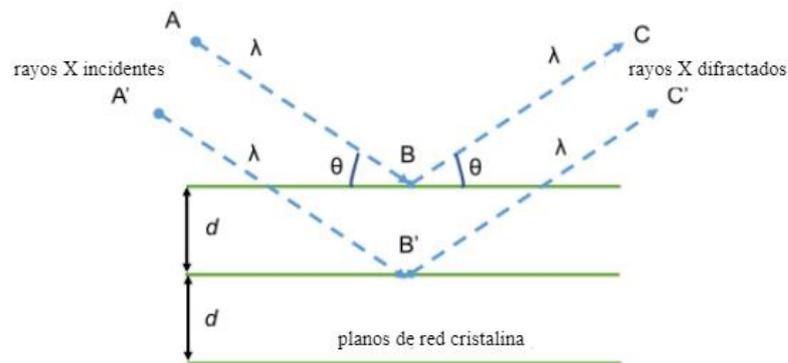


Figura 34. Esquema de rayos X incidentes en un conjunto de planos (con espaciado interplanar d) y ángulo de difracción (θ).

Fuente: Extraído de “Advanced anode and cathode materials for Li-ion batteries: Application to printing methodology” [10].

Estos rayos X son generados mediante un tubo de rayos catódicos, calentando un filamento de tungsteno para producir los electrones, estos electrones son acelerados hacia un material objetivo (normalmente de Cu) al aplicar un voltaje. Cuando los electrones tienen suficiente energía para desalojar los electrones de la capa interna (normalmente la capa K) del cobre, en ese momento se producen los espectros de rayos X característicos. Posteriormente, se requiere filtrar los espectros de rayos X para producir rayos X monocromáticos para la difracción. Luego, estos rayos X se coliman y son direccionados hacia la muestra. La muestra se escanea a través de un rango de ángulos de 2θ para obtener todas las direcciones de difracción posibles de la red debido a la orientación aleatoria de la muestra [10,65].

1.4. Microscopia electrónica de barrido y espectroscopia de rayos X de dispersión de energía

La microscopia electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*, SEM) es una técnica poderosa que permite investigar a detalle la superficie de los materiales [10,22]. Esta técnica se basa en enviar un haz de electrones enfocados que interactúen con la superficie de la muestra, posteriormente se evalúa las señales generadas por esta interacción. Los electrones interactúan inelásticamente con los átomos de la muestra, induciendo a la emisión de electrones secundarios. Estos electrones de baja energía son detectados y recolectados para generar una imagen bidimensional de la superficie de la muestra [10,22,65]. Cabe resaltar que la interacción del haz de electrones con los átomos de la muestra a diferentes profundidades no solo genera electrones secundarios, sino también, electrones retrodispersados, electrones Auger y rayos X característicos (figura 35) [10].

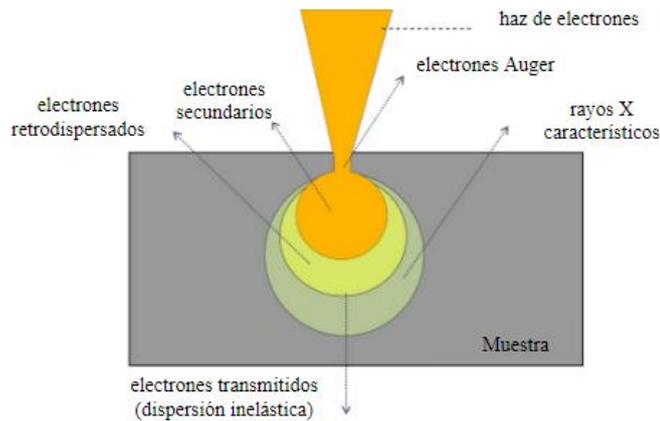


Figura 35. Esquema del haz de electrones interactuando con la muestra

Fuente: Extraído de “Advanced anode and cathode materials for Li-ion batteries: Application to printing methodology” [10].

Cada una de estas señales generadas durante la interacción del haz de electrones con la muestra presenta un detector específico en el SEM. Cuando el SEM incluye un detector de rayos X es posible emplear esta técnica para determinar la composición atómica de la superficie de la muestra mediante espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX). Los rayos X característicos son generados cuando el haz de electrones expulsa un electrón de la capa interna de un átomo de la muestra (**figura 36**). Esta ionización da como resultado que un electrón de un nivel superior ocupe esa vacante y de esa manera se libera la energía en forma de rayos X [10,67].

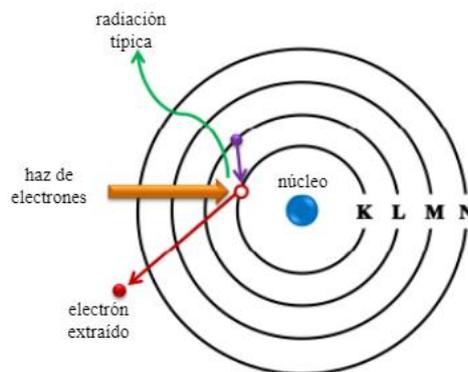


Figura 36. Principio de emisión de radiación en la Espectroscopia de dispersión de energía.

Fuente: Extraído de “Studies of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as positive electrode material in lithium ion cells” [67].

2. Caracterización electroquímica

2.1. Voltametría cíclica

La voltametría cíclica (*Cyclic voltammetry*, CV) es una técnica electroquímica poderosa y muy popular, ya que permite estudiar los procesos de oxidación y reducción que ocurren en la interfaz entre el electrodo de trabajo y el electrolito [10,65,68]. La CV puede ser empleada para investigar procesos de reacción electroquímica, el rango de la ventana de potencial, la formación y estabilización de la interfaz electrolito-cátodo (*cathode electrolyte interphase*, CEI), etc [10].

La CV consiste en la variación lineal del potencial en función del tiempo. Primero, se realiza el barrido directo (A→B) desde un potencial inicial (V_1) a un potencial establecido (V_2) y posteriormente se realiza el barrido inverso (B→C) hasta retornar al potencial inicial (V_1) formando de esa manera un ciclo (**figura 37**) [68,69]. Durante la variación de los potencial V_1 a V_2 y viceversa deberían ocurrir reacción de oxidación (potenciales altos) y reducción (potenciales bajos) en la interfaz del electrodo de trabajo [69]. Un voltamograma cíclico es una gráfica que se obtiene al medir la corriente en el electrodo de trabajo durante un barrido de potencial.

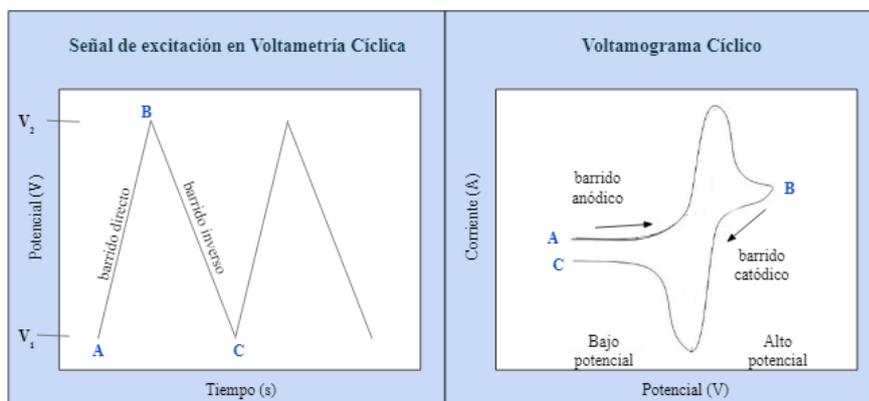


Figura 37. Curvas de comportamiento de un voltamograma

Fuente: Autoría propia

2.2. Carga y descarga galvanostática

Los ciclos de carga y descarga galvanostática es una técnica que permite evaluar la capacidad específica, la estabilidad cíclica, eficiencia coulombica, etc [10,67]. Esta técnica se basa en aumentar y disminuir cíclicamente el potencial de la celda entre dos valores límite mediante la aplicación de una corriente constante. En una celda completa, durante una medición de carga galvanostática, se aplica una corriente constante desde el circuito externo al cátodo, el cátodo sufre una reacción de oxidación (des-intercalación de iones Li^+), mientras que el ánodo sufre una reacción de reducción (intercalación de iones Li^+) [67,68]. En este ejemplo, la corriente aplicada al cátodo es positiva y el voltaje

de celda varía de un valor inicial E_i a un valor final E_f [67,68]. El proceso de descarga de la celda completa opera en la dirección opuesta, variando el voltaje de celda de un valor E_f a un valor E_i . La carga y descarga juntas corresponden a un ciclo galvanostático (**figura 38**).

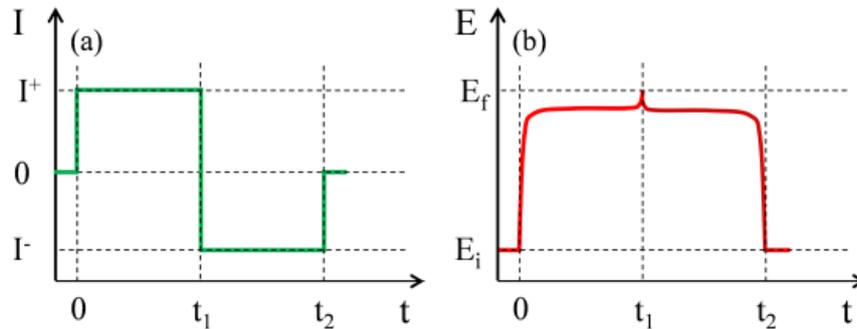


Figura 38. (a) Variación de la corriente en función del tiempo y (b) variación del voltaje en términos de tiempo durante un ensayo de ciclo de carga y descarga.

Fuente: Extraído de “Studies of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ as positive electrode material in lithium ion cells” [67].

La corriente de carga y descarga son a menudo expresadas como tasa de corriente (*current rate*, C-rate). Por ejemplo, un C-rate de 1C indica que se aplica o drena la corriente necesaria de la batería para cargarla o descargarla por completo en una hora [67,68]. En esta tesis, el C-rate es calculado a partir de la cantidad de material activo (LNMO) cargado en el electrodo y la capacidad específica teórica del LNMO.

2.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) es una técnica electroquímica que provee información acerca de las propiedades de impedancia de las celdas de la batería [10]. La EIS no es una técnica destructiva, ya que se aplica una señal de excitación sinusoidal de pequeña amplitud (basados en ondas de corriente alterna) al electrodo de trabajo en un rango de frecuencias (normalmente de mHz a MHz) [10,67,68]. Los voltajes aplicados y las corrientes registradas se pueden expresar como unas funciones sinusoidales como se indican en las siguientes ecuaciones (**figura 39**):

$$E_i = E_0 \text{ sen } (\omega t) \tag{Ecuación 10}$$

$$I_i = I_0 \text{ sen } (\omega t + \phi) \tag{Ecuación 11}$$

Y aplicando la ley de Ohm ($V = IR$), la impedancia puede ser expresada de la siguiente manera:

$$Z(\omega) = \frac{E_i}{I_i} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad \text{Ecuación 12}$$

donde los términos, ω es la frecuencia radial, ϕ denota el cambio de ángulo de fase, I_0 y E_0 son amplitudes absolutas.

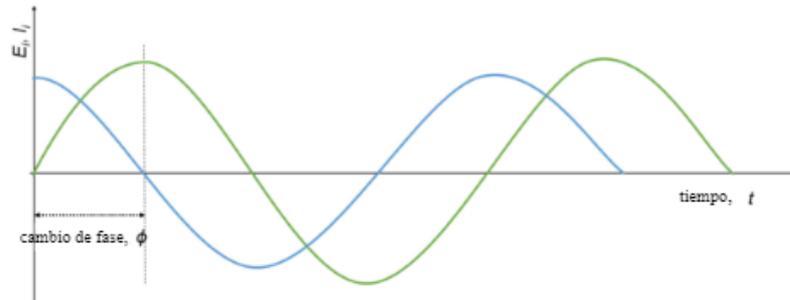


Figura 39. Entrada de tensión aplicada (E_i) y respuesta de corriente desfasada (I_i) en EIS.

Fuente: Extraído de “Advanced anode and cathode materials for Li-ion batteries: Application to printing methodology” [10].

El diagrama de Nyquist está representado en la **figura 40**. En un diagrama de Nyquist se compara la parte imaginaria de la impedancia con la parte real en un rango de frecuencias [67]. La impedancia a frecuencias altas se debe a la migración de los iones litio en el electrolito (resistencia del electrolito, R_e), a frecuencias medias se da las reacciones de transferencia de iones litio (resistencia a la transferencia de carga, R_{ct}) y a frecuencias bajas se da el proceso de difusión de los iones litio (impedancia de Warburg, W_{dif}) [70,71].

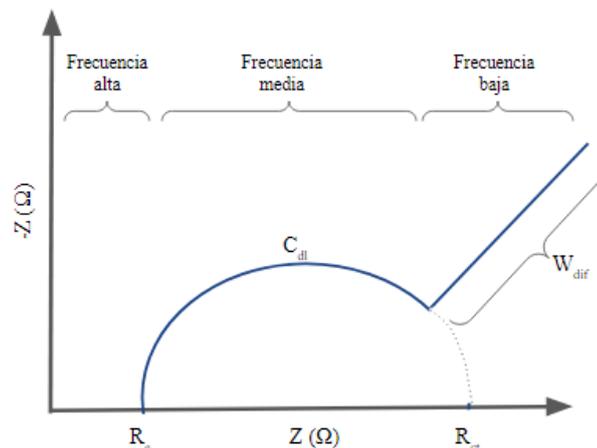


Figura 40. Diagrama de Nyquist

Fuente: Autoría propia