



Universidad Nacional de Córdoba · Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Nacional de La Plata · Facultad de Ciencias Exactas

Tesis para optar por el grado de Doctor en Ciencias Químicas

**Desarrollo de Materiales a Base de Dióxido de Titanio  
para Empleo como Electrodo Negativo  
en Baterías de Ion Litio**

Licenciada Susana Chauque  
Año 2017

Directores:  
Oswaldo R. Cámara  
Arnaldo Visintín

Miembros de Comisión Evaluadora de Tesis:  
Fabiana Oliva  
Jorge Pérez  
Alejandro Granados  
Abel Chialvo  
Fabián Vaca Chávez



Córdoba, 18 de diciembre de 2017

El presente trabajo fue realizado en el Departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ), Universidad Nacional de Córdoba (UNC) en cooperación con el INIFTA de la Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Dr. Osvaldo Cámara y el Dr. Arnaldo Visintín. También se llevaron a cabo experimentos en el Laboratorio de Energías Sustentables ubicado en la Facultad de Matemática, Astronomía y Física de la UNC y se presenta en la FCQ para optar por el grado de Doctor en Ciencias Químicas.

---

Osvaldo R. Cámara

Director

---

Arnaldo Visintín

Director

---

Fabiana Y. Oliva

---

Jorge Pérez

---

Alejandro Granados

---

Abel C. Chialvo

---

Fabián Vaca Chávez

Miembros de Comisión Evaluadora de Tesis



*A mis padres*



# ÍNDICE

<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Motivación</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Vectores energéticos</b>	<b>5</b>
1.2.1. Baterías.	6
1.2.2. Definiciones empleadas a lo largo de éste trabajo.	8
1.2.3. Historia de las baterías.	10
<b>1.3. Baterías de ion litio: ¿Cómo funcionan?</b>	<b>19</b>
1.3.1. $\text{TiO}_2$ .	21
1.3.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .	22
<b>1.4. Objetivos y estructura de la tesis</b>	<b>25</b>
<b>1.5. Referencias</b>	<b>27</b>
<b>CAPÍTULO 2: METODOLOGÍA DE TRABAJO Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES</b>	<b>33</b>
<b>2.1. Metodología de trabajo</b>	<b>34</b>
<b>2.2. Síntesis de materiales</b>	<b>35</b>
2.2.1. Método cerámico.	35
2.2.2. Método sol-gel.	37
<b>2.3. Técnicas de caracterización estructural y morfológica</b>	<b>38</b>
2.3.1. Difracción de rayos X.	38
2.3.2. Espectroscopia Raman.	41
2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido.	42
2.3.4. Espectroscopia de Energía Dispersiva (EPMA/EDS).	43
2.3.5. Ángulo de contacto.	43
2.3.6. Análisis de termogravimetría.	44
<b>2.4. Electrodo de trabajo y celda electroquímica</b>	<b>45</b>
2.4.1. Preparación de los electrodos de trabajo.	45

2.4.2. Celda electroquímica.	47
<b>2.5. Técnicas de caracterización electroquímica</b>	<b>49</b>
2.5.1. Cronopotenciometría.	50
2.5.2. Voltametría cíclica.	53
2.5.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.	56
<b>2.6. Referencias</b>	<b>58</b>

### **CAPÍTULO 3: TITANATOS DE METALES ALCALINOS COMO MATERIALES PARA ELECTRODOS**

#### **NEGATIVOS DE BATERÍAS DE ION LITIO** **61**

<b>3.1. Introducción</b>	<b>62</b>
<b>3.2. Metodología de trabajo</b>	<b>63</b>
3.2.1. Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método cerámico y post-tratamiento en molino de bolas (5 minutos).	63
3.2.2. Síntesis de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{TiO}_2(\text{B})$ a partir de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .	64
3.2.3. Caracterización estructural y morfológica.	65
3.2.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.	65
<b>3.3. Resultados y discusión</b>	<b>66</b>
3.3.1. Caracterización estructural y morfológica de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (MA y MB).	66
3.3.2. Caracterización estructural y morfológica de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{TiO}_2\text{B}$ .	72
3.3.3. Análisis electroquímico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ y el efecto del post-tratamiento en molino de bolas.	74
3.3.4. Análisis de la capacidad de almacenamiento de carga de la serie $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{TiO}_2\text{B}$ .	85
<b>3.4. Conclusiones</b>	<b>86</b>
<b>3.5. Referencias</b>	<b>88</b>

## **CAPÍTULO 4: EFECTO DE LA MOLIENDA MECANICA DE LTO EN EL ALMACENAMIENTO DE ION**

### **LITIO** **91**

---

<b>4.1. Introducción</b>	<b>92</b>
<b>4.2. Metodología de trabajo</b>	<b>93</b>
4.2.1. Síntesis de LTO mediante el método cerámico.	93
4.2.2. Síntesis de LTO mediante el método sol-gel.	93
4.2.3. Post-tratamiento de los materiales sintetizados en molino de bolas de alta energía a diferentes tiempos.	94
4.2.4. Caracterización estructural y morfológica.	95
4.2.5. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.	96
<b>4.3. Resultados y discusión</b>	<b>97</b>
4.3.1. Caracterización estructural y morfológica de LTO sintetizado por el método cerámico y post-tratado en molino de bolas a diferentes tiempos.	97
4.3.2. Caracterización estructural y morfológica de LTO sintetizado por el método sol-gel y post-tratado en molino de bolas a diferentes tiempos.	101
4.3.3. Análisis electroquímico y efecto de la molienda energética en la capacidad de almacenamiento de ion litio del LTO sintetizado por el método cerámico.	105
4.3.4. Análisis electroquímico y efecto de la molienda energética en la capacidad de almacenamiento de ion litio del LTO sintetizado por el método sol-gel.	124
<b>4.4. Conclusiones</b>	<b>127</b>
<b>4.5. Referencias</b>	<b>130</b>

### **CAPÍTULO 5: OPTIMIZACION DE LOS MÉTODOS DE SINTESIS DE LTO** **133**

---

<b>5.1. Introducción</b>	<b>134</b>
<b>5.2. Metodología de trabajo</b>	<b>135</b>
5.2.1. Síntesis de LTO vía método cerámico a diferentes temperaturas.	135
5.2.2. Síntesis de LTO vía método sol-gel a diferentes temperaturas.	135
5.2.3. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados.	136

5.2.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados.	137
<b>5.3. Resultados y discusión</b>	<b>138</b>
5.3.1. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados por el método cerámico.	138
5.3.2. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados por el método sol-gel.	140
5.3.3. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados a partir del método cerámico.	143
5.3.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados a partir del método sol-gel.	149
<b>5.4. Conclusiones</b>	<b>155</b>
<b>5.5. Referencias</b>	<b>157</b>

## **CAPÍTULO 6: MATERIALES HÍBRIDOS COMO ELECTRODOS NEGATIVOS PARA BATERÍAS DE ION LITIO** **159**

<b>6.1. Introducción</b>	<b>160</b>
<b>6.2. Metodología de trabajo</b>	<b>161</b>
6.2.1. Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-C}$ utilizando sacarosa como precursor carbonoso.	161
6.2.2. Caracterización estructural y determinación de la relación LTO/C obtenida.	163
6.2.3. Caracterización electroquímica y capacidad de almacenamiento de ion-litio.	163
<b>6.3. Resultados y discusión</b>	<b>164</b>
6.3.1. Caracterización estructural y determinación de la relación LTO/C y NTO/Cobtenida.	164
6.3.2. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.	166
<b>6.4. Conclusiones</b>	<b>171</b>
<b>6.5. Referencias</b>	<b>173</b>

## **CAPÍTULO 7: EMPLEO DE LIQUIDOS IONICOS COMO ELECTROLITO DE BATERIAS DE ION**

### **LITIO** **175**

---

<b>7.1. Introducción</b>	<b>176</b>
<b>7.2. Metodología de trabajo</b>	<b>178</b>
7.2.1. Material activo para ser utilizado como ánodo y solvente empleado.	178
7.2.2. Síntesis de membranas delgadas de aglutinante.	178
7.2.3. Caracterización de las membranas delgadas.	179
7.2.3.1. Conductividad iónica.	180
7.2.3.2. Determinación del número de transporte de Li <sup>+</sup> .	180
7.2.3.3. Medidas de ángulo de contacto.	180
7.2.4. Caracterización electroquímica de cada combinación LTO/aglutinante.	181
7.2.4.1. Experimentos de voltamperometría cíclica.	181
7.2.4.2. Experimentos de carga-descarga galvanostática.	182
<b>7.3. Resultados y discusión</b>	<b>182</b>
7.3.1. Síntesis y caracterización de las membranas sintetizadas.	182
7.3.1.1. Conductividad iónica.	182
7.3.1.2. Número de transporte de Li <sup>+</sup>	183
7.3.1.3. Medidas de ángulo de contacto.	184
7.3.2. Caracterización electroquímica de cada combinación LTO/aglutinante.	185
7.3.2.1. Experimentos de voltametría cíclica.	185
7.3.2.2. Experimentos de carga-descarga galvanostática.	186
<b>7.4. Conclusiones</b>	<b>190</b>
<b>7.5. Referencias</b>	<b>192</b>

### **CAPÍTULO 8: PROTOTIPOS DE BATERÍAS DE ION LITIO** **195**

---

<b>8.1. Introducción</b>	<b>196</b>
<b>8.2. Metodología de trabajo</b>	<b>198</b>
8.2.1. Preparación de los electrodos negativo y positivo.	198
8.2.2. Caracterización electroquímica.	198

<b>8.3. Resultados y discusión</b>	<b>199</b>
8.3.1. Estabilidad y eficiencia Coulómbica a tiempos prolongados de ciclado galvanostático de los electrodos negativos.	199
8.3.2. Caracterización electroquímica del LFP.	202
8.3.3. Capacidad de almacenamiento de ion litio de los prototipos de BILs montados.	203
<b>8.4. Conclusiones</b>	<b>208</b>
<b>8.5. Referencias</b>	<b>209</b>
<b><u>CAPÍTULO 9: CONCLUSIONES GENERALES</u></b>	<b><u>211</u></b>
<b><u>RESUMEN</u></b>	<b><u>215</u></b>
<b><u>ABSTRACT</u></b>	<b><u>217</u></b>
<b><u>LISTA DE PUBLICACIONES Y ASISTENCIAS A REUNIONES CIENTÍFICAS</u></b>	<b><u>219</u></b>
<b><u>AGRADECIMIENTOS</u></b>	<b><u>223</u></b>



# Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

### 1.1.Motivación

El mundo actual enfrenta dos grandes desafíos energéticos: por una parte, la sustitución de los combustibles fósiles para la producción de electricidad, mediante el empleo de fuentes de energías renovables y, por otra parte, el reemplazo de los automóviles impulsados por combustión interna, por vehículos eléctricos (VE). Las fuentes de energía renovables, como la solar, la mareomotriz y la eólica, fluctúan durante el día y por lo tanto, el uso de esta energía para la producción de electricidad requiere de la disponibilidad de la tecnología adecuada para su almacenamiento y uso según demanda. Dentro de los medios de almacenamiento de energía y en el contexto de la presente tesis, son de particular relevancia los sistemas electroquímicos, en especial las baterías. Aunque hemos sido testigos de progresos muy importantes durante los últimos años en el desarrollo de la tecnología para la recolección de energía sustentable, como por ejemplo, la mejora de las turbinas de viento [1], de los receptores fototérmicos [2], y de las celdas fotovoltaicas [3, 4] el desarrollo de dispositivos de almacenamiento continua siendo motivo de muchos proyectos de investigación en el mundo. Por lo que, el desarrollo de baterías que puedan almacenar la energía sostenible a largo plazo con estabilidad, ciclo de vida muy prolongada y bajo impacto ambiental constituye un reto importante para la electroquímica moderna y para la industria. Otra necesidad importante de la sociedad moderna, es la reducción del empleo de derivados del petróleo para el transporte, dada la existencia de recursos muy limitados. En consecuencia, existe un acuerdo general entre los políticos, los líderes en el campo de la economía, la comunidad científica-tecnológica y los fabricantes de automóviles más importantes a nivel mundial, de que es necesario avanzar hacia el uso intensivo de VE. En principio, la más alta densidad de energía podría ser proporcionada por las celdas de combustible (*Fuel Cells*, FC). Sin embargo, ocurre que, en el futuro inmediato, la tecnología de las FC no está lo suficientemente madura para su aplicación práctica en VE, debido a problemas de operación relacionados con la electrocatálisis de las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno, y a los costos globales, así como a problemas serios relacionados con el almacenamiento de hidrógeno. De este modo, en el

futuro próximo, parece que sólo las baterías de ion litio (BILs) presentan una densidad de energía razonable y un ciclo de vida adecuado para su aplicación en VE.

Haciendo una contextualización local sobre los aspectos político-económicos relacionados con el recurso de litio, cabe destacar que tres países de la región, Bolivia, Argentina y Chile concentran, en el llamado triángulo del litio, alrededor del 85 % de las reservas mundiales de este elemento provenientes de salares continentales [5] (Figura 1.1).



**Figura 1.1:** Triángulo del litio: Argentina – Bolivia – Chile.

Cabe mencionar que el primer compuesto de litio derivado del proceso de extracción en el salar es el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), y se comercializa en el mercado mundial con una pureza del 99,7%, denominado “carbonato de litio grado de batería”, para la fabricación de todos los compuestos de litio que se requieren en la construcción de la batería, tanto en materiales activos o en el electrolito.

No obstante esta disponibilidad de la materia prima, actualmente en Argentina las baterías de ion litio son importadas. Este es el caso, por ejemplo, de la batería 18650 denominada así por sus dimensiones, que corresponden a cilindros de 18 mm de diámetro en su base y 650 mm de largo, con 2,2 Ah de capacidad (o mayor, según el fabricante), 3,7 V y 8,14 Wh de energía, que contiene aproximadamente 780 miligramos de litio. Hoy se pueden adquirir en Buenos Aires dichas baterías 18650 individuales fabricadas en China por alrededor de 7 dólares, lo que representa un valor de algo más de 9000 dólares por kg de

litio equivalente. Dicho de otra manera 9.000.000 de dólares en baterías por tonelada de carbonato de litio que en la actualidad se vende a 6000-8000 dólares la tonelada. Por otro lado, el precio del carbonato de litio en el mercado mundial en el año 2014 fue aproximadamente de 5000 dólares/tonelada, lo que da un equivalente de 48 dólares por kg de litio. Si bien no es posible realizar un análisis lineal de los costos enunciados, esta diferencia, de casi 200 veces mayor en el producto terminado respecto a la materia prima, da una idea de la enorme valorización (o valor agregado) del recurso litio en la medida en que éste es industrializado.

En el triángulo del litio, Argentina goza de un *status* privilegiado, como se analiza a continuación. De los tres países, Argentina posee los grupos de investigación en el campo de la electroquímica más numerosos, y mejor consolidados, y es quien ha comenzado a introducirse en la temática de investigación básica y aplicada sobre materiales activos para ánodos, cátodos, y celdas. En este momento, la empresa YPF Tecnología (Y-TEC) se encuentra realizando desarrollos de investigación en la temática, con miras a emprendimientos de investigación y desarrollo (I+D). En el caso de Chile, y como lo reconocen los mismos especialistas en análisis económico de este país, no ha existido en los últimos 30 años voluntad política para la integración vertical de la industria del litio, desde la extracción hacia productos sofisticados [6 - 8]. Lo que ocurre en Bolivia es, por el contrario, bastante interesante en el sentido de que el gobierno Plurinacional ha decidido poseer un férreo control sobre la mitad de las reservas mundiales de litio hasta lograr confeccionar la batería. Hoy por hoy, para lograrlo se encuentra investigando sus propios modos de extraer el litio, tarea que no le está resultando del todo fácil dado que es técnicamente más difícil que en los países vecinos por la significativa presencia de magnesio y por las precipitaciones que retrasan la concentración por evaporación. Siendo así, la planta piloto anunciada que produciría litio y potasio no entró aún en operaciones. En suma, entre los desafíos a superar por parte del país andino-amazónico se encuentran la ausencia de capacidad técnica local y de mercado para las baterías, todo lo cual no desmerece el destino que se han trazado: la alternativa contraria a ser mero productor de materias primas, proyecto que desde el lejano Potosí se ha probado sucesivas veces con

resultados negativos. En este marco, lo que contribuya a la articulación entre Argentina y Bolivia estimularía a la integración regional. De este modo, el desarrollo de emprendimientos I+D resulta de interés no solo para nuestro país sino para toda la región que cuenta con estos recursos.

## **1.2. Vectores energéticos**

La ineficiencia operacional, el futuro agotamiento de los recursos existentes y el aumento de la contaminación ambiental, son conocidos problemas asociados al uso de los combustibles fósiles convencionales. Frente a esto, el uso de fuentes de energía basadas en recursos renovables (energías limpias), ya ha sido ampliamente reconocido como la alternativa más viable para resolver estos problemas. La incorporación masiva en el sector productivo local de sistemas de generación de electricidad por métodos alternativos no contaminantes, tales como convertidores solares fotovoltaicos o turbinas eólicas, contribuirá a reducir la demanda de combustibles derivados del petróleo, preservar el medio ambiente y mejorar la calidad de vida. Por sus características de funcionamiento intermitente, estos sistemas deben complementarse con dispositivos de almacenamiento de energía adecuados. Entre éstos, los sistemas electroquímicos de acumulación de carga eléctrica, tales como las baterías recargables avanzadas, o sistemas de almacenamiento de hidrógeno, resultan de gran importancia actual. Tales dispositivos se denominan vectores energéticos. Particularmente, el estudio de celdas electroquímicas, conocidas en general como baterías y pilas, es de gran interés en el mundo de hoy debido principalmente a que tienen la característica de permitir transportar la energía eléctrica almacenada en forma directa. Como bien se sabe, existe una gran cantidad de dispositivos que utilizan este método de alimentación de energía, tales como juguetes, radios, controles remotos, notebooks, teléfonos celulares y herramientas, entre otros, y que están definiendo las características propias de nuestra actual sociedad, basada cada vez más en el uso de recursos tecnológicos sofisticados. A continuación se abordarán las principales características, ventajas y desventajas, particularmente de las baterías.

### 1.2.1. Baterías

Una batería es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía contenida en los materiales activos presentes en cada electrodo en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción (redox). Existen dos tipos de baterías: las primarias y las secundarias. La primera clasificación hace referencia a las que vienen preparadas para ser empleadas en una única oportunidad y luego deben ser desechadas, es decir, que no admiten la posibilidad de ser recargadas. Las baterías secundarias por el contrario, una vez utilizadas (descargadas), es posible volver a cargarlas para ser empleadas nuevamente, proceso que puede repetirse numerosas veces. Las características particulares de ambos tipos de baterías, son dependientes de los materiales con las que estén construidas, los cuales van a definir el potencial de salida, la intensidad de corriente y carga entregada, y la posibilidad de ofrecer un ciclado largo<sup>1</sup>. En el caso de un sistema recargable, la batería se recarga invirtiendo los procesos (reacciones electroquímicas) que ocurren durante la descarga. Este tipo de reacción electroquímica involucra la transferencia de electrones de un material de electrodo al otro a través de un circuito eléctrico externo. En el caso particular de la combustión (química) directa, el proceso de reacción ocurre directamente entre los reactivos y se utiliza para generar calor pero no para producir una corriente eléctrica externa. Como la batería convierte energía química en energía eléctrica, este proceso no está sujeto, como en el caso de la combustión o en motores térmicos, a las limitaciones del ciclo de *Carnot* dictado por la Segunda Ley de la Termodinámica. Por consiguiente, las baterías son dispositivos que permiten alcanzar más altas eficiencias en la conversión de energía.

Mientras el término “batería” se usa comúnmente, la unidad electroquímica básica a ser referida es la “celda”. Una batería consiste en una o más de estas celdas, conectadas en serie, en paralelo, o con ambos arreglos en forma simultánea, dependiendo del voltaje, de la corriente de salida y de la capacidad deseada.

Una celda consta de tres componentes principales [7]:

---

<sup>1</sup> Número de veces que se carga y descarga una batería o celda.

- El ánodo o electrodo negativo, reductor o electrodo combustible que entrega los electrones al circuito externo y se oxida durante la reacción electroquímica. En nuestro caso el material se reduce para permitir el ingreso de litio en su estructura cristalina.

- El cátodo o electrodo positivo, oxidante que acepta los electrones del circuito externo y se reduce durante la reacción electroquímica.

- El electrolito, es el conductor iónico que proporciona el medio para la transferencia de carga, a través de iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente un líquido, tal como agua, líquidos iónicos u otros solventes, con sales disueltas, ácidos, o álcalis para aumentar la conductividad iónica. Algunas baterías usan electrolitos sólidos, que son conductores iónicos a la temperatura de operación de la celda.

Las combinaciones más ventajosas de los materiales de ánodo y cátodo son aquellas en las que se obtenga una batería más liviana, que entregue el voltaje adecuado, una alta corriente y gran capacidad de almacenamiento de carga (o energía). Sin embargo, tales combinaciones no siempre pueden ser factibles de obtener en la práctica, debido múltiples factores como: la reactividad con otros componentes de la celda, los procesos de polarización, dificultades en la manipulación de los componentes durante su construcción, alto costo, entre otros.

En la práctica, el electrodo negativo, que funciona como ánodo durante el proceso de descarga, se selecciona teniendo en cuenta las siguientes propiedades:

- Eficiencia como agente reductor.
- Alta capacidad específica teórica de almacenamiento (cantidad de carga teóricamente disponible por unidad de masa, Ah g<sup>-1</sup>).
- Buena conductividad eléctrica.
- Estabilidad química y estructural.
- Facilidad de fabricación.
- Bajo costo.
- Seguridad.

Cabe mencionar que estos aspectos se han referido al material de ánodo, que es el objeto del presente trabajo de tesis, pero también se aplican en líneas generales para los materiales del electrodo positivo (o cátodo) de una celda, con la diferencia en el primero de los aspectos mencionados, donde debe tener buena eficiencia como agente oxidante.

### 1.2.2. Definiciones empleadas a lo largo de éste trabajo

**Material activo:** es el componente principal que forma parte del electrodo, ya sea positivo o negativo, y es el responsable de almacenar la carga eléctrica a través de reacciones electroquímicas específicas. Es el componente principal en la fabricación de los electrodos preparado mediante un depósito compuesto del material activo, un aglutinante y aditivos conductores sobre una lámina metálica que actuará como colector de corriente.

**Potencial de celda o *fem* a circuito abierto:** Es la diferencia de potencial que se establece entre los dos electrodos de la celda (el ánodo y el cátodo) cuando la corriente es estrictamente nula.

**Capacidad gravimétrica (o específica) teórica:** es la cantidad de carga eléctrica que puede producir la reacción electroquímica, por unidad de masa del material activo, considerando teóricamente que todo el material es consumido en la reacción. Depende exclusivamente del material activo que se use. En el campo de la investigación básica habitualmente se refiere a la capacidad de un sólo electrodo, aunque también se puede expresar la capacidad teórica de la batería, y ésta contempla la combinación de las capacidades del electrodo negativo y el positivo. Se expresa en unidades de carga eléctrica (culombio o coulomb, C), por unidad de masa: C g<sup>-1</sup>, pero más habitualmente en unidades de corriente por tiempo, por unidad de masa Ah g<sup>-1</sup> o mAh g<sup>-1</sup>. Su expresión matemática se puede derivar de la ley de *Faraday* de la electrólisis. A través de experimentos en electrólisis, *Faraday* mostró que la masa liberada en el electrodo es directamente proporcional a la carga transferida y a la masa atómica de la sustancia liberada, e inversamente proporcional a la cantidad de electrones involucrados en el proceso [9]. Así, la ley de *Faraday* en términos matemáticos se puede representar según la Ecuación [1.1]:

$$masa = \frac{MQ}{nF} \quad [1.1]$$

donde  $m$  es la masa de sustancia formada en el electrodo en gramos,  $M$  es la masa molar de la sustancia formada en  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $Q$  es la cantidad total de carga eléctrica que pasa por el electrodo en coulombios (C),  $n$  es el número de moles de electrones transferidos por mol de sustancia y  $F$  la constante de *Faraday* en  $\text{C mol}^{-1}$ . La capacidad específica teórica es precisamente  $Q \text{ masa}^{-1}$ . Así, despejando y multiplicando por las constantes necesarias para que las unidades de la capacidad específica queden en  $\text{mAh g}^{-1}$ , se puede obtener la expresión matemática para la capacidad específica teórica ( $C_T$ ), según se expresa en la Ecuación [1.2]:

$$C_T[\text{mAh g}^{-1}] = \frac{Q}{\text{masa}} = 26801 \frac{n}{M} \quad [1.2]$$

Para conocer la capacidad específica teórica de un compuesto basta con conocer el número de electrones involucrados en la reacción y la masa molar del compuesto que se forma.

**Capacidad gravimétrica (o específica) real:** no obstante lo mencionado anteriormente, en los estudios experimentales de un material activo, la capacidad específica teórica rara vez es alcanzada totalmente. Así, la capacidad específica real obtenida para un material dado siempre es menor a la teórica, y depende de la corriente aplicada, la temperatura y de los parámetros fijados en el experimento electroquímico. Como criterio para la determinación de la capacidad específica real de los materiales evaluados a lo largo del desarrollo de la presente Tesis, se considerará el valor de capacidad específica en los límites de potencial de corte para cada experimento.

**Eficiencia Coulómbica:** es el cociente entre la cantidad de electricidad entregada y la cantidad de electricidad almacenada en una batería secundaria, para un ciclo de carga/descarga. Experimentalmente es determinada como el porcentaje de capacidad gravimétrica de descarga respecto a la capacidad gravimétrica de carga para cada ciclo.

**Densidad energética:** es la cantidad de energía contenida o almacenada por unidad de volumen o masa, en un material activo o dispositivo, expresada en  $\text{Wh L}^{-1}$  o  $\text{Wh kg}^{-1}$ , respectivamente. Resulta del producto entre el potencial de celda (en voltios) y la capacidad específica por unidad de volumen o masa (en  $\text{Ah L}^{-1}$  o  $\text{Ah kg}^{-1}$ , respectivamente).

**Estado de carga (SOC, por sus siglas en inglés):** Es la carga disponible en la batería en un momento dado de su operación, respecto de la carga máxima que se puede obtener, en unidades porcentuales. Se puede determinar según la Ecuación [1.3]:

$$\%SOC = \frac{Q}{Q_{max}} \times 100 \quad [1.3]$$

**Corriente C:** Es una forma de expresar la velocidad de cargado/descargado de un electrodo o batería relativo a la máxima capacidad que posee el mismo [10]. Es el valor de corriente que produce la descarga completa del material en una hora. A modo de ejemplo, a una corriente de 1 C, la batería o electrodo se cargará/descargará en una hora, a 0,2 C en 5 horas y a 5 C en 12 minutos, independientemente del material que se trate ya que es una medida normalizada. Es usualmente utilizada en los experimentos para evaluar la respuesta de un electrodo a distintas corrientes de descarga, a fin de analizar su rendimiento en forma comparativa con otros materiales y bajo otras condiciones experimentales.

**Interfaz sólido-electrolito (SEI, por sus siglas en inglés):** es una película delgada, de naturaleza polimérica, formada sobre la superficie de un electrodo como consecuencia de una reducción electroquímica de las moléculas del solvente, que comienza a ocurrir a potenciales menores a 0,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. Esta película es conductora de iones litio pero no de electrones y pasiva al electrodo, protegiéndolo de reacciones no deseadas con la solución del electrolito y permite que la batería continúe funcionando reversiblemente [11].

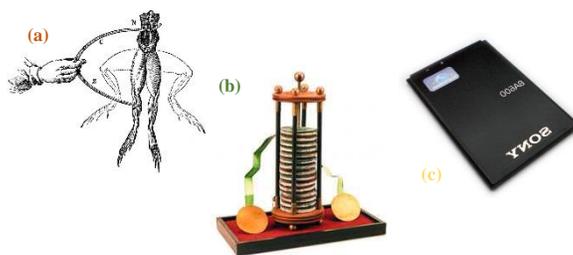
**Número de transporte de litio:** es la fracción de corriente transportada por iones litio en un electrolito determinado, durante el proceso de carga o descarga. En general, para un electrolito compuesto por diversos iones, la sumatoria de las fracciones de corriente aportada por cada ion (tanto de aniones como cationes), debe ser igual a 1 [12].

### 1.2.3. Historia de las baterías

La evolución de cualquier dispositivo está influenciada por su historia pasada, y esto también se aplica a las baterías de litio. En 1800, *Alessandro Volta*, profesor de la Universidad de Pavía en Italia, fue a la corte de Napoleón en Francia para revelar su "pila eléctrica". Ciertamente en ese momento, no podría haber imaginado que su invención, simplemente como resultado de una disputa con su colega y competidor *Luigi Galvani* de la

Universidad de Bolonia (Figura 1.2), abriría, a través de varios pasos progresistas en la evolución tecnológica, una ruta al desarrollo de la fuente de energía electroquímica que hoy domina el mercado de la electrónica de consumo y que está a punto de revolucionar nuestro concepto común de medios de transporte. Esta es la batería de litio. Sin la aparición de este tipo de batería, de alta capacidad energética, alta potencia y pequeño tamaño, no se habrían podido desarrollar los teléfonos celulares multifuncionales cada vez más sofisticados año tras año ni los dispositivos portátiles de larga duración. Por ejemplo, sería imposible escuchar música en un pequeñísimo reproductor *Mp3*. De hecho, el trabajo de *Volta* tuvo un impacto tremendo en el progreso de la ciencia electroquímica al catalizar la rápida evolución de la historia de la batería a través de los descubrimientos acumulados de muchos sistemas electroquímicos importantes, la mayoría de ellos en el siglo XIX. Estos incluyen la celda zinc-óxido de manganeso, inventada en 1866 por el ingeniero francés *Georges-Lionel Leclanché*. La batería recargable de plomo-ácido sulfúrico, inventada en 1859 por el científico francés *Gaston Planté*, y la batería recargable de níquel-cadmio, inventada en 1901 por el ingeniero sueco *Waldmar Jungner* [13]. Es interesante notar que, aunque mejorado por las innovaciones en el diseño de la construcción, todos los sistemas de energía electroquímica citados anteriormente todavía se utilizan para el desarrollo de baterías comerciales diseñadas para aplicaciones importantes. Entre éstas se encuentran, la alimentación de dispositivos electrónicos de bajo consumo (pila de zinc-óxido de manganeso de *Leclanché*), herramientas portátiles (pila de níquel-cadmio de *Jungner*) y el encendido de automóviles (batería de plomo-ácido sulfúrico de *Planté*). En las versiones de hoy, las baterías tempranas han sido reestructuradas a partir del concepto original. Por ejemplo, en el caso de la celda de *Leclanché*, cambiando el electrolito líquido por una mezcla de pasta de dióxido de manganeso-carbono, y el recipiente a una caja de acero inoxidable para formar la batería alcalina común. Similar en estructura del electrodo y el diseño de las celdas de *Planté*, son las actuales baterías de plomo-ácido, usadas extensamente para el encendido e iluminación de los automóviles. Tanto las baterías alcalinas como las de plomo-ácido se producen y comercializan actualmente a tasas anuales de varios miles de millones de unidades y, por consiguiente, uno puede preguntarse si otras

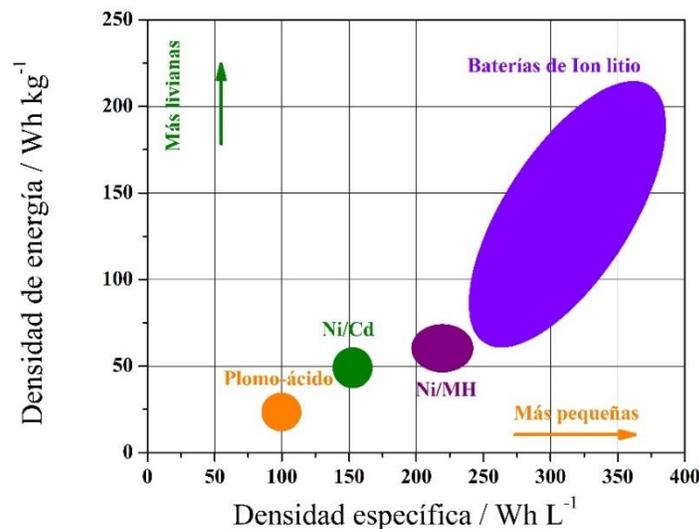
baterías son realmente necesarias para satisfacer las necesidades de los mercados electrónicos portátiles y de transporte.



**Figura 1.2:** (a) 1781, Universidad de Bolonia, Italia, *Luigi Galvani* llevó a cabo su experimento en el que observó que la pierna de una rana temblaba cuando era tocada por dos metales. (b) 1800, *Alessandro Volta* en la Universidad de Pavía, Italia, inventó la pila voltaica, formada por una secuencia alternante de dos metales diferentes (zinc y plata) separados por un paño impregnado en cloruro de sodio. (c) 1991 *Sony* comercializaba la primera batería de ion litio.

Efectivamente, no hubo mucha innovación en el mercado de baterías durante más de un siglo después del descubrimiento de baterías alcalinas, níquel-cadmio y plomo-ácido ya que, con cambios menores en su química y configuración, estos primeros sistemas cumplían los requisitos de la tecnología en ese momento. No fue hasta fines de los años 60 que se produjo un cambio en la tecnología de las baterías, provocada por una serie de innovaciones en la demanda de energía portátil, incluyendo el progreso en dispositivos médicos implantables, la primera crisis petrolera y el estallido del mercado de electrónica de consumo (teléfonos celulares, cámaras fotográficas y filmadoras, computadoras portátiles). Por lo tanto, pronto quedó claro que la deficiencia más importante de las baterías convencionales era su baja densidad de energía (en  $\text{Wh kg}^{-1}$  o  $\text{Wh L}^{-1}$ ), que está asociada con sus combinaciones de materiales de electrodos (lo que determina el voltaje de celda), que podrían ofrecer sólo un valor de capacidad específica limitada (en términos de amperes-horas por gramo,  $\text{Ah g}^{-1}$ ). En la Figura 1.3 se ilustra la relación entre densidad de energía gravimétrica y volumétrica (o específica) para una serie de baterías. Claro está que las baterías alcalinas de manganeso, níquel-cadmio y plomo-ácido ofrecen una densidad de energía muy baja. En pocas palabras, estas baterías eran demasiado pesadas y demasiado grandes para servir a la evolución de las tecnologías de manera satisfactoria. Un ejemplo de

esto último es el caso los de dispositivos médicos implantables, en particular el marcapasos cardíaco. Este dispositivo, esencial para salvar las vidas de pacientes afectados por una arritmia grave, requiere de una batería para alimentar el microcircuito electrónico que, ayuda al corazón a latir. Claramente, se necesitaban urgentemente nuevos tipos de baterías, que asegurasen una mayor energía a partir de la relación peso/volumen, combinada con una larga vida útil.



**Figura 1.3:** Densidad gravimétrica de energía ( $\text{Wh kg}^{-1}$ ) vs densidad específica de energía ( $\text{Wh L}^{-1}$ ) para una serie de baterías. Una batería dirigida al mercado de consumo de electrónica, y especialmente al mercado de los VE, debe ser tan ligera (alta densidad de energía) y tan pequeña (alta densidad específica) como sea posible, es decir, la batería ideal debería situarse en la esquina superior derecha del diagrama. Las baterías convencionales como el plomo-ácido, Ni/Cd, y Ni/MH están en la esquina opuesta, siendo pesadas y voluminosas. Diferente es el caso de las baterías de litio, que se acercan al objetivo ideal [14].

Un gran avance llegó, con el desarrollo de nuevas baterías bajo el concepto de la utilización del litio como uno de los materiales de electrodo (para el electrodo negativo o ánodo). Debido a su elevado equivalente electroquímico, el más alto entre todos los metales, el litio puede proporcionar una capacidad específica mucho más alta que la del zinc (empleado en las pilas de zinc-óxido de manganeso), y más aún que el plomo (en las baterías de plomo-ácido):  $3860 \text{ Ah g}^{-1}$  frente a  $820 \text{ Ah g}^{-1}$  y  $259 \text{ Ah g}^{-1}$ , respectivamente. Obviamente, el litio metálico no es compatible con el agua y su empleo requiere pasar del

uso de electrolitos acuosos comunes a medios orgánicos más estables electroquímicamente, formados generalmente por una solución de una sal de litio en un disolvente orgánico del tipo de ésteres de carbonato (por ejemplo propilen-carbonato, etilen-carbonato o una mezcla de ellos). Es fácil imaginar que al pasar de una batería basada en zinc a una batería basada en litio, se podría obtener un considerable aumento en la densidad de energía. De hecho, una batería que combina un ánodo de metal de litio con un cátodo basado en yodo, la batería de litio-yodo [15], proporciona una densidad de energía práctica de aproximadamente  $250 \text{ Wh kg}^{-1}$ , casi cinco veces mayor que la de una batería de zinc-óxido de mercurio, que está limitada a  $50 \text{ Wh kg}^{-1}$ . La batería de litio-yodo se fabricó con una forma especial diseñada para ajustarse a la caja del marcapasos. De hecho, hoy en día, casi todos los marcapasos implantados son alimentados por una batería de litio-yodo. El éxito de la batería de litio-yodo resaltó la validez del litio como material de electrodos de alta energía y abrió una ruta para el desarrollo de una serie de baterías nuevas dirigidas a satisfacer diversas aplicaciones. La evolución de la batería de litio fue acelerada por la explosión en la década de 1970, de la electrónica de consumo que puso en el mercado una serie de dispositivos populares como relojes electrónicos, juguetes y cámaras. Estos dispositivos requerían de baterías capaces de combinar una buena operación de alimentación con un volumen pequeño y un precio adecuado. Esta necesidad fomentó extensamente la investigación y el desarrollo, de donde surgió una serie de baterías que, inclusive emplean nuevos materiales catódicos (por ejemplo, cátodo de dióxido de manganeso,  $\text{MnO}_2$  [16], fluoruro de carbono,  $\text{CF}_x$  [17] o sulfuro de hierro,  $\text{FeS}_2$  [7]), fabricadas en su mayor parte en forma de celdas botón, para encajar fácilmente en el estuche de pequeños dispositivos (relojes, audífonos, etc.).

#### *La llegada de la batería de litio recargable*

Todas las baterías fabricadas en la fase inicial de la tecnología de litio eran del tipo primario. El éxito de estas baterías estimuló un obvio interés en pasar a sistemas recargables. En teoría, no se observó ninguna dificultad aparente en el lado del electrodo negativo, ya que se esperaba que los iones litio formados en la descarga se depositaran reversiblemente sobre el litio metálico durante la carga. De hecho, la deposición de litio a

partir de soluciones basadas en propilen-carbonato se demostró ya en 1958 [18]. Con el objetivo de identificar materiales que pudieran soportar una larga duración con el ciclado pero evitando la deposición de litio metálico, se desarrollaron en 1978 los materiales de inserción de iones litio (o electrodos de intercalación) [19], es decir, compuestos que pueden reversiblemente incorporar y liberar iones de litio de su estructura abierta, y al mismo tiempo pueden asumir diferentes estados de oxidación. Estas condiciones son satisfechas por compuestos de metales de transición, de los cuales el sulfuro de titanio es un ejemplo clásico. La estructura básica de una celda de Li-TiS<sub>2</sub>, implica la oxidación del litio en el electrodo negativo, con la formación de iones litio que viajan a través del electrolito no acuoso para alcanzar el electrodo positivo y finalmente insertarse en su estructura de láminas. Durante la reducción del cátodo, en el proceso de descarga, se produce una modificación de la estructura electrónica del TiS<sub>2</sub> por la variación del estado de oxidación del metal de transición, que pasa de Ti(IV) a Ti(III), y para mantener la electro-neutralidad del material, los iones litio (que mantienen su carga) son insertados dentro del TiS<sub>2</sub>. Además, para permitir que la reacción electroquímica se pueda llevar a cabo numerosas veces (ciclos de carga y descarga), y obtener una prolongada vida útil de la batería, era necesario que también ocurrieran cambios altamente reversibles tanto de la estructura electrónica (para equilibrar la carga positiva de los iones litio insertados) como de la estructura cristalina (para evitar que la red colapse).

El éxito de los electrodos de intercalación estimuló un gran interés académico e industrial y, en consecuencia, aparecieron numerosos anuncios del desarrollo de nuevos tipos de baterías de litio recargables en los años ochenta. Uno que estimuló un debate considerable fue la propuesta de utilizar polímeros conductores, tales como poli(acetileno) o poli(pirrol) como electrodos positivos [20]. Sin embargo, el entusiasmo inicial decayó rápidamente cuando se hizo evidente que estos materiales poliméricos tenían un comportamiento electroquímico muy limitado [21].

Todos estos acontecimientos importantes centraron la atención en las baterías de litio recargables. Los primeros prototipos comerciales aparecieron a finales de los años 70, uno de ellos producido por *Exxon Company* en los Estados Unidos, utilizando un cátodo de

TiS<sub>2</sub> [22] y otro por el grupo de baterías *Moli Energy* en Canadá, usando un cátodo de MoS<sub>2</sub> [23], ambos empleando electrolitos orgánicos líquidos. Sin embargo, algunas fallas operacionales, incluyendo incidentes de incendios, condujeron a la rápida conclusión de que había algunos problemas que impedían el funcionamiento seguro y extendido de estas primeras baterías de litio. Pronto se dieron cuenta de que los problemas estaban asociados al electrodo negativo (litio metálico). Debido a su muy alta reactividad, el litio metálico reacciona fácilmente con el electrolito, formándose una película pasivante sobre su superficie, normalmente llamada interface de electrolito sólido (*SEI*, por sus siglas en inglés) [24], la cual es permeable a los iones litio, permitiendo así la continuación del proceso de descarga. Sin embargo, las irregularidades en la *SEI* pueden conducir a la deposición desigual del litio durante la etapa de carga, con la consiguiente formación de dendritas que eventualmente pueden crecer hasta provocar un corto circuito interno en la batería. En casos extremos, estos acontecimientos incontrolados pueden dar lugar a efectos de elevado sobrecalentamiento local con fugas de solvente y explosiones. Claramente, para asegurar la vida útil y la seguridad del ciclo de carga/descarga, eran posibles dos opciones de modificación: (1) una elección cuidadosa del sistema de electrolitos para asegurar una deposición de litio homogénea y optimizada, o (2) la sustitución del litio metálico por un material de ánodo menos reactivo. La viabilidad de la primera opción fue demostrada a principios de los años ochenta por *Abraham* y sus colaboradores [25] quienes mostraron que mediante la selección de electrolitos adecuados, por ejemplo, los basados en solventes orgánicos formados por éteres alifáticos tales como 2-metiltetrahidrofurano, 2MeTHF, con un aditivo de 2-metilfurano, se podrían desarrollar baterías de litio con una serie de electrodos positivos incluyendo los compuestos TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>3</sub> y V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, con vidas operativas de varios cientos de ciclos. Sin embargo, tuvieron que pasar más de 10 años antes de que el concepto pudiera alcanzar una aplicación práctica con una batería introducida por la empresa japonesa *Sony* en 1991 [26]. La característica clave de la batería de *Sony*, llamada "batería de ion litio", fue la elección de materiales de electrodo adecuados, empleando como electrodo negativo al grafito y como electrodo positivo, el óxido de cobalto y litio (LiCoO<sub>2</sub>).

El uso de un electrodo de grafito para el ánodo puede considerarse el avance clave que abrió paso a las baterías de ion litio (BILs) comerciales. Efectivamente, la elección del grafito como electrodo negativo es bastante sorprendente, ya que su proceso electroquímico de iones litio ocurre fuera de la ventana de estabilidad de los solventes orgánicos más comunes. El solvente, de hecho, se descompone en la superficie del grafito durante el proceso de reducción que ocurre en el proceso de cargado, y donde se almacena carga electrónica en la red del grafito y simultáneamente se insertan iones litio entre las láminas. Sin embargo, la formación de la película polimérica superficial, que bloquea electrónicamente pero que es iónicamente conductora detiene la descomposición del solvente pero permite que continúe el proceso electroquímico de inserción de iones litio. Por lo tanto, el grafito es termodinámicamente inestable pero está cinéticamente protegido. La investigación y comprensión de las características de la interfase de estos electrodos, promovida particularmente por el trabajo pionero de *Peled* [24], que llamó a esta capa de pasivación, interfase de electrolito sólido, y más tarde por *Jeong et al* [27], que demostró su formación, han sido de fundamental importancia para la comprensión del proceso de la BILs y para el uso correcto del ánodo de grafito. El trabajo de la empresa *Sony* despertó interés en todo el mundo, y muchos fabricantes de baterías, ubicados principalmente en Asia, ahora están produciendo BILs en forma masiva. El éxito de estas baterías ha sido excepcional. Debido a sus propiedades específicas, principalmente en términos de su densidad de energía, que generalmente supera la del níquel-cadmio (Ni-Cd) convencional y otros sistemas jóvenes más modernos, como la batería de níquel-metal hidruro (Ni-MH), las BILs son hoy las fuentes de energía de los dispositivos portables más populares, tales como teléfonos celulares, *tablets*, videocámaras, y reproductores *Mp3*. En consecuencia, la producción de estas baterías asciende a varios miles de millones de unidades al año.

### *Una vista al futuro*

Aunque el grafito es generalmente el ánodo más utilizado en las BILs, en la actualidad se están considerando otros materiales como alternativas válidas. Un ejemplo es el óxido de titanio y litio o titanato de litio, de fórmula  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). Este material,

revelado a mediados de 1990 por *Ohzuku* y colaboradores [28], tiene una estructura de espinela y se caracteriza por intercalar/de-intercalar iones litio a través de un proceso electroquímico que involucra dos fases estructurales del titanato de litio y lo hace a un potencial constante. Respecto al grafito convencional, la capacidad específica teórica del LTO es menor, y el valor de potencial al que ocurre el proceso de intercalación/de-intercalación de litio es más alto. Ambas diferencias dan como resultado una energía específica más baja para una batería con este tipo de material de ánodo; sin embargo, el interés en el LTO es grande debido a otras propiedades específicas importantes. Entre otras se incluyen que presenta cambios insignificantes en su estructura cristalina al intercalar/de-intercalar iones litio con un cambio en volumen de alrededor del 0,2% y que el proceso de operación electroquímico ocurre dentro de una ventana de potenciales donde el electrolito es estable (no se produce la formación de la *SEI*). De hecho, las baterías que utilizan LTO han demostrado una larga vida con numerosos ciclos de carga/descarga y alta confiabilidad [29 - 31]. Por lo tanto, es muy probable que el LTO pronto se pueda aplicar en prototipos comerciales a gran escala, debido a que éste material activo ya está disponible comercialmente. Otra clase atractiva de materiales de ánodo es la de las aleaciones de litio metálico, como son las aleaciones de litio-silicio y de litio-estaño, que en principio, tienen una capacidad específica teórica que excede en gran medida la del grafito. Estos materiales constituyen los electrodos negativos más prometedores, aunque actualmente presentan grandes inconvenientes para sostener numerosos ciclos de carga/descarga sin pérdidas significativas en su capacidad.

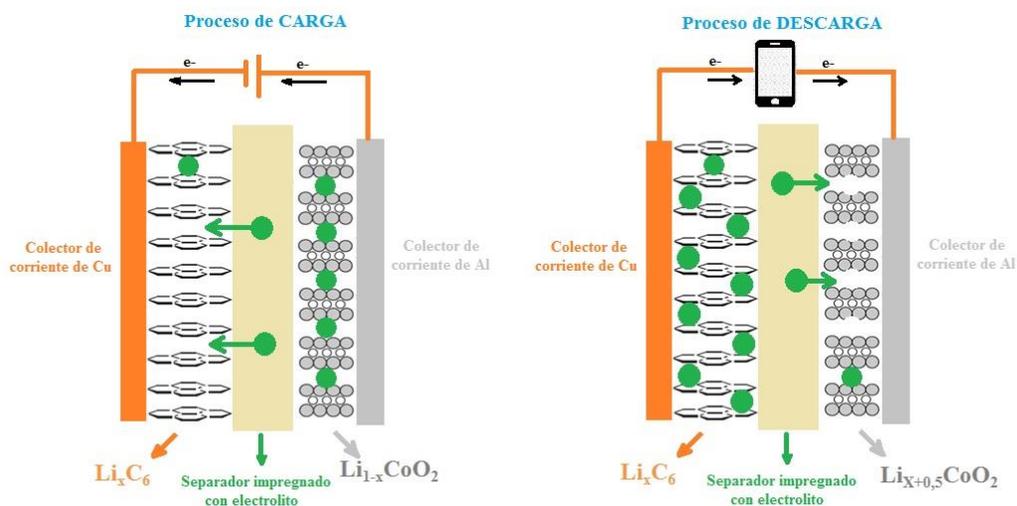
El papel del cátodo en las BILs es particularmente importante ya que debe ser capaz de proporcionar iones litio para asegurar el proceso electroquímico global durante la carga, así como para aceptarlos de nuevo en forma reversible durante la descarga, para asegurar la vida útil de la batería. Estas propiedades han sido ampliamente satisfechas por el óxido de cobalto y litio,  $\text{LiCoO}_2$ , un material estudiado por *Goodenough* y sus colaboradores en 1981 [32]. Sin este descubrimiento fundamental, el éxito de la BILs en términos prácticos no se hubiera podido lograr. Sin embargo, aunque sigue siendo el cátodo más utilizado para la producción comercial de BILs, el óxido de cobalto y litio tiene algunos inconvenientes, tales

como alto costo y un importante grado de toxicidad, un factor relevante a la hora de la disposición final como residuo de las baterías agotadas. Si bien este material de cátodo no presenta mayores inconvenientes en su uso para baterías de dispositivos electrónicos pequeños (teléfonos celulares o *notebooks*), su uso en aplicaciones de mayor envergadura, tal como la batería de un vehículo eléctrico, no es conveniente. Esto se debe a que cuando este tipo de batería sufre una ruptura completa, un impacto severo o una perforación, entra en cortocircuito en forma explosiva, produciéndose la ignición completa de la misma. Por lo tanto, otros materiales catódicos están actualmente en estudio. La alternativa más calificada al óxido de cobalto y litio es el fosfato de hierro y litio,  $\text{LiFePO}_4$ , otro éxito importante del grupo de *Goodenough* [33]. El gran interés en este material está motivado por sus muchas características atractivas, que incluyen una buena capacidad específica teórica, un proceso electroquímico de dos fases que ocurre con una meseta de potencial plana a 3,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  y, lo que es más significativo, un costo que en principio es mucho menor que el del  $\text{LiCoO}_2$ . Por otra parte, el  $\text{LiFePO}_4$  posee una resistencia intrínseca muy alta, lo cual requiere de preparaciones especiales de electrodos que implican sofisticados procesos de recubrimiento para alcanzar una buena conductividad electrónica y, finalmente, permitir la disponibilidad completa de su capacidad específica teórica. La atención también se ha dirigido hacia el óxido de níquel-manganeso y litio,  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  [34]. Este material, que adopta una estructura de espinela, se caracteriza por un proceso electroquímico bifásico que se refleja en un perfil de potencial plano alrededor de 4,5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . La capacidad específica teórica está en el mismo orden que el óxido de cobalto y litio convencional,  $\text{LiCoO}_2$ . Sin embargo, la diferencia clave está en el más alto potencial de trabajo, que hace al  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  un cátodo de mayor voltaje y muy competitivo para el progreso de la tecnología de las baterías de ion litio [35].

### 1.3. Baterías de ion litio: ¿Cómo funcionan?

El mecanismo principal de operación en todas las BILs se basa en ciclos reversibles de intercalación/de-intercalación de iones litio entre dos compuestos laminares, presentes en cada electrodo. Lo que puede variar de un tipo de batería a otro son los materiales

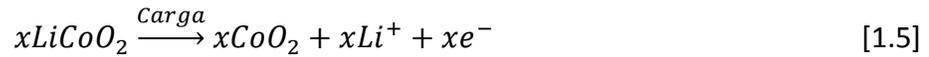
activos que se utilizan, y por ende la cantidad de energía o la capacidad (cantidad de carga eléctrica) que se puede almacenar en ellos. En la Figura 1.4 se esquematiza, a modo de ejemplo, el mecanismo de funcionamiento de una BIL típica, con ánodo de carbono grafito (C) y cátodo de óxido de cobalto y litio ( $\text{LiCoO}_2$ ).



**Figura 1.4:** Esquema del funcionamiento de la batería de ion litio durante el proceso de carga (izquierda) y de descarga (derecha), con material de grafito en el ánodo (electrodo a la izquierda) y óxido de cobalto y litio en el cátodo (electrodo a la derecha). En verde se representan los iones litio.

En la celda de  $\text{C}/\text{LiCoO}_2$  la fuente de litio proviene del óxido de cobalto y litio y del electrolito (estado descargado de la batería). El electrolito que se usa habitualmente, suele ser una solución de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$  disuelto en una mezcla de solventes orgánicos. Los más utilizados son el etilen-carbonato (EC) y el dimetil-carbonato (DMC) en proporción 1:1 en volumen. Cuando se aplica una diferencia de potencial mayor a 3,7-3,8 V entre el cátodo (electrodo positivo) y el ánodo (electrodo negativo), los cationes  $\text{Co(III)}$  se oxidan a  $\text{Co(IV)}$  y los iones litio salen del material del cátodo, para insertarse en el ánodo de grafito, que es reducido para formar los compuestos de intercalación de grafito. En la descarga ocurre el proceso inverso de forma espontánea y los iones litio salen del grafito para intercalarse nuevamente en el cátodo, produciendo un flujo de corriente eléctrica a través del circuito externo.

Las reacciones electroquímicas que ocurren en cada electrodo durante el proceso de carga, pueden representarse de acuerdo a las siguientes ecuaciones [1.4] y [1.5], donde  $C_6$  representa la unidad del anillo de seis átomos de carbono en una lámina de grafito:

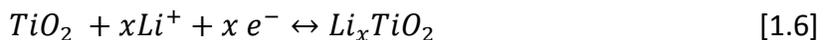


Durante el proceso de descarga, ocurren las reacciones electroquímicas inversas.

A lo largo de esta tesis, se mostrarán resultados vinculados a la síntesis y caracterización de diferentes compuestos a base de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ), particularmente titanatos de metales alcalinos, para ser empleados como materiales activos en electrodos negativos o ánodos de BILs. De los materiales de titanato estudiados, el titanato de litio de fórmula  $Li_4Ti_5O_{12}$  (LTO) presentó las propiedades más atractivas, por lo que, a continuación se describen las principales características del  $TiO_2$  y LTO como materiales activos para ser empleados como electrodos negativos en BILs.

### 1.3.1. $TiO_2$

Un posible material activo para ser empleado como electrodo negativo (alternativo al grafito) es el óxido de titanio (IV),  $TiO_2$ , el cual es un material abundante, de bajo costo y ambientalmente benigno que tiene un potencial de oxidación-reducción de 1,8-2,0 V vs  $Li^+/Li^0$ . Este material, es intrínsecamente seguro como ánodo en las BILs debido a que al poseer un potencial de operación alto, se evita la posibilidad de deposición de litio metálico o formación de la *SEI*. La reacción electroquímica que ocurre durante el proceso de carga/descarga está representado en la Ecuación [1.6].

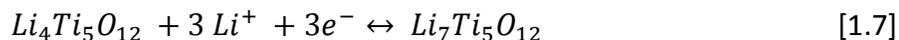


Otra característica de los materiales basados en  $TiO_2$  que lo hacen interesantes para su uso como material activo de ánodos, es que el proceso de inserción/de-inserción de iones litio está acompañado de cambios estructurales insignificantes, que conducen a una mayor estabilidad estructural y a una más prolongada vida útil del material. Sin embargo, un inconveniente importante es que la baja conductividad iónica y electrónica intrínseca del  $TiO_2$  limita su velocidad de carga/descarga. Para evitar este problema, se sintetizan

partículas de  $\text{TiO}_2$  nanoporosas o nanométricas para disminuir el recorrido de difusión de los iones litio y así evitar los problemas de transporte asociados [36 - 39]. La capacidad específica teórica que presenta este material es de  $335 \text{ mAh g}^{-1}$ .

### 1.3.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

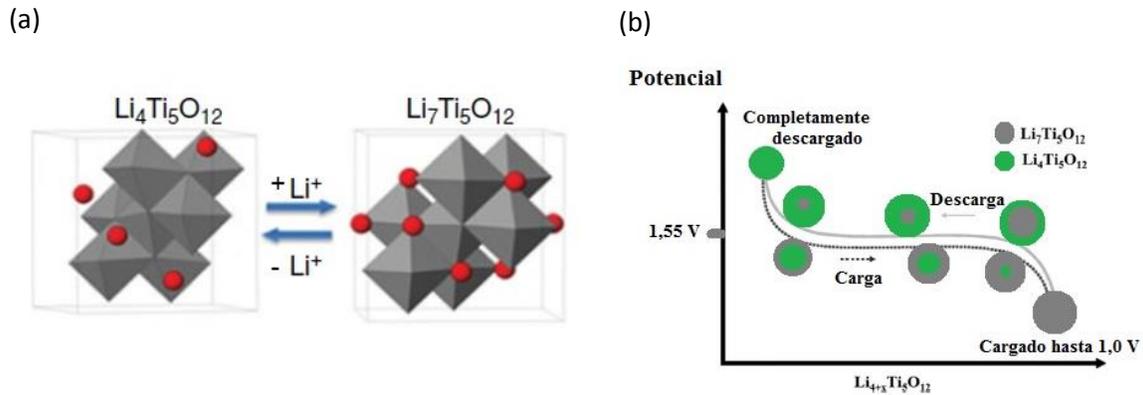
Un material que utiliza óxido de titanio como precursor químico y que resulta de gran interés para ser empleado como electrodo negativo de BILs, es el titanato de litio de fórmula  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO). El LTO, tiene la propiedad de intercalar/de-intercalar tres iones litio por fórmula unidad del compuesto de forma reversible a  $1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ , de acuerdo a la Ecuación [1.7]. Esta reacción ocurre a potenciales mayores de  $0,8 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ , donde ocurre la descomposición de los solventes orgánicos y la consecuente formación de la *SEI*.



El LTO, presenta una significativa ventaja de seguridad y una larga vida de ciclado de carga/descarga respecto al resto de los materiales anódicos, lo que lo hace un material muy interesante y sobre el cual se está intentando desarrollar un mayor potencial de inserción, particularmente para aplicaciones en VE.

EL LTO, presenta una estructura cristalina cúbica con grupo espacial  $Fd3m$  perteneciente a la familia de las espinelas. Cada celda unidad contiene ocho unidades de fórmula  $[(\text{Li})_{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})_{16d}(\text{O}_4)_{32e}]$ , donde  $8a$ ,  $16d$  y  $32e$  son sitios de ocupación en la red estructural denominados, sitios de *Wyckoff*. Los sitios  $8a$  son sitios intersticiales de iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ) con geometría tetraédrica, y se encuentran completamente ocupados por iones litio; los  $16d$  son sitios intersticiales octaédricos y se encuentran ocupados por iones litio y titanio (IV) en una relación 1:6, y los sitios  $32e$  se encuentran ocupados por oxígeno. Cada fórmula unidad de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  tiene la posibilidad de intercalar hasta tres iones litio, cuando se lleva a cabo el proceso electroquímico en una ventana de potencial entre  $3,0$  y  $1,0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$ , obteniéndose una capacidad específica teórica de  $175 \text{ mAh g}^{-1}$ . Este proceso de "litiación" produce una transición de fase cristalina desde la estructura cúbica ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , estado descargado) a la estructura de sal de roca ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , estado cargado). Durante el proceso de cargado, los tres iones litio de la estructura espinela de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ubicados en las

posiciones tetraédricas 8a migran a posiciones octaédricas 16c, y los tres iones litio que ingresan desde la solución electrolítica para balancear el cambio de carga producido por la reducción de tres iones Ti(IV) a Ti(III), pasan por las posiciones tetraédricas 8a y terminan también en posiciones octaédricas 16c. La estructura de LTO cargada hasta un potencial final de 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  resulta entonces con la siguiente distribución  $\text{Li}_{6(16c)}[\text{Li}_{(16d)}\text{Ti}_{5(16d)}\text{O}_{12(32e)}]$ . En la Figura 1.5a se puede observar una representación de esta transformación de fase en la estructura de LTO espinela ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  descargada) a la fase sal de roca ( $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cargada). Tal transformación da como resultado sólo una pequeña contracción en el parámetro de red  $a$ , desde 8,3595 a 8,3538 Å y consecuentemente un reducción del volumen de celda unidad de aproximadamente 0,2% [40].



**Figura 1.5:** (a) Celdas unidad de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  y  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  durante el proceso de carga/descarga [37]. (b) Ilustración del proceso de transformación de fases (de estructura cúbica a sal de roca) durante la etapa de carga y el proceso inverso reversible durante la etapa de descarga. Los potenciales son referenciados a la cupla redox de  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  [41].

El LTO es un compuesto caracterizado por ser un material de deformación nula (o "zero-strain"), debido al insignificante cambio estructural que posee al intercalar/deintercalar iones litio, y por lo tanto presenta un muy buen desempeño o rendimiento cuando es sometido a un ciclado prolongado o sea a numerosos ciclos de carga y descarga. La inserción de iones litio en la estructura del LTO resulta entonces, en un proceso que involucra la transición de dos fases estructurales ocurriendo debido a un proceso electroquímico que ocurre en una meseta de potencial estable a 1,55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  (Figura

1.5b). Si el LTO es cargado electroquímicamente hasta potenciales más bajos que 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , por ejemplo hasta aproximadamente 0,01 V, se pueden insertar dos iones litio más, para completar el máximo de cinco, que responden a los cinco iones  $\text{Ti(IV)}$  que pueden reducirse a  $\text{Ti(III)}$ . Estos iones litio adicionales pueden ir a posiciones octaédricas 16c, o tetraédricas 8a o 48f [41].

En resumen, la espinela de LTO, presenta numerosas ventajas en su aplicación como material de ánodo de baterías de ion litio, esto es: la excelente reversibilidad en los procesos de inserción/de-inserción de iones litio, el insignificante cambio de volumen en la celda unidad durante tal proceso, el potencial constante durante el proceso de litación y, debido al mayor potencial de operación de este material, se evitan problemas de deposición de litio metálico (con eventual formación de dendritas) y de formación de *SEI*. Estos aspectos representan ventajas importantes sobre el electrodo negativo de grafito, comúnmente usado.

La desventaja que presenta el LTO, así como también todos los materiales preparados a base de  $\text{TiO}_2$ , es la baja conductividad eléctrica intrínseca, particularmente en el estado descargado. Por lo tanto, no muestran una buena respuesta para alcanzar su capacidad específica teórica, cuando se aplican altas corrientes (de cargado o descargado). Se han reportado en bibliografía, valores experimentales de capacidad específica de aproximadamente 150 – 160  $\text{mAh g}^{-1}$ [42 – 45], los cuales son significativamente menores que las capacidades obtenidas empleando grafito como electrodo negativo. Para superar este problema, numerosos grupos de investigación se encuentran trabajando en diferentes estrategias de síntesis y modificación de este material [46 - 48].

A lo largo del presente trabajo de tesis, se ha enfocado la atención en desarrollar ciertas estrategias en los métodos de síntesis y/o de post-tratamientos más adecuadas para disminuir estos problemas intrínsecos al  $\text{TiO}_2$  y al titanato de litio  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

#### 1.4. Objetivos y estructura de la tesis

En el marco descrito anteriormente se plantea como objetivo general de la presente tesis, aportar conocimiento en el área de síntesis de materiales activos de bajo costo, basados en dióxido de titanio, para su empleo como electrodos negativos en baterías de ion litio, con miras a su aplicación práctica.

La tesis consiste en 9 capítulos, incluyendo la introducción general (Capítulo 1). Cada capítulo de resultados experimentales consiste en una breve introducción abordando la temática a desarrollar, detalles de la metodología de trabajo llevada a cabo, posteriormente se presentan los resultados con sus respectivas discusiones y, finalmente, conclusiones parciales.

El Capítulo 2 contiene una descripción detallada de los procedimientos experimentales desarrollados respecto a los métodos de síntesis, técnicas de caracterización estructural, morfológica y electroquímica. Además, se describe la metodología de trabajo llevada a cabo a lo largo del desarrollo de la tesis.

En el Capítulo 3 se realiza un estudio de la capacidad de almacenamiento de ion litio, en función de las propiedades estructurales de tres diferentes materiales activos a base de dióxido de titanio como son los titanatos de metales alcalinos,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

En el Capítulo 4, se parte del mejor material obtenido en el capítulo anterior, en cuanto a respuesta electroquímica para el almacenamiento de carga y se evalúan dos métodos de síntesis diferentes. En ambos casos se realiza un post-tratamiento que consiste en una molienda energética a diferentes tiempos y se analiza su influencia en la capacidad de almacenamiento de ion litio.

El Capítulo 5 consiste en la optimización de los métodos de síntesis empleados para obtener el material de titanato de litio estudiado en el Capítulo 4, con el fin de evitar post-tratamientos adicionales.

En el Capítulo 6, se evalúa la capacidad de almacenamiento de ion litio de materiales híbridos del tipo titanato/C, empleando sacarosa como material fuente de carbono.

En el Capítulo 7 se muestran resultados experimentales obtenidos con el empleo de diferentes líquidos iónicos como solventes en BILs y LTO como material activo del electrodo negativo. Estos estudios fueron llevados a cabo en el Instituto de Química de la Universidad de São Paulo, Brasil, bajo la orientación del Dr. Roberto M. Torresi.

En el Capítulo 8 se muestran los resultados obtenidos en el estudio de prototipos de BILs de baja potencia, empleando como electrodos negativos dos materiales sintetizados y caracterizados a lo largo de la presente tesis y como electrodo positivo un material de  $\text{LiFePO}_4$  comercial.

Finalmente, en el Capítulo 9 se describen aspectos y conclusiones finales.

## 1.5. Referencias

- [1] L. Lu, H. Yang and J. Burnett, *Investigation on wind power potential on Hong Kong islands—an analysis of wind power and wind turbine characteristics*. *Renew. Energy*, 27 (2002), 1.
- [2] T. T. Chow, *A review on photovoltaic/thermal hybrid solar technology*. *App. Energy*, 87 (2010) 365.
- [3] Z. Tachan, S. Ruhle and A. Zaban, *Dye-sensitized solar tubes: A new solar cell design for efficient current collection and improved cell sealing*, *Sol. Energy Mat. and Solar Cells*, 94 (2010), 317.
- [4] M. K. Nazeeruddin, E. Baranoff and M. Graetzel, *Dye-sensitized solar cells: A brief overview*, *Solar Energy*, 85 (2011) 1172.
- [5] L. Gonzalez, M. Merubia, C. Vercellone, G. Gutierrez, S. Cejas, *Impacto Económico del Proyecto Salar de Olaroz, Informe Final*, San Salvador de Jujuy, Abril 2012.
- [6] G. Lagos C.C., *El Desarrollo del Litio en Chile: 1984-2012*, Pontificia Universidad Católica de Chile, Publicación de trabajo, 15 de agosto 2012.
- [7] Linden, D. & Reddy, T. B. *Handbook of batteries*. 1200 (McGraw-Hill, 2002).
- [8] B. Fornillo, *Geopolítica del Litio: Industria, Ciencia y Energía en Argentina*, ISBN 978-987-1497-75-1.
- [9] R. A. Serway, C. J. Moses, & C. A. Moyer, *Modern Physics*. (Thomson Learning 2005).
- [10] A Guide to Understanding Battery Specifications. (2008). [http://web.mit.edu/evt/summary\\_battery\\_specifications.pdf](http://web.mit.edu/evt/summary_battery_specifications.pdf).
- [11] R. J. Brodd, *Batteries for Sustainability*. (Springer New York, 2013).
- [12] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Ch. 2, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).

[13] B. Scrosati, *History of lithium batteries*, J. of Solid State Electrochem., 15(2011) 1623.

[14] K. Kordesch and W. Taucher-Mautner, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, New York, Vol 4(2009) p. 62.

[15] C. F. Holmes, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, New York, Vol. 4 (2009) p. 76.

[16] K. Nisho, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, New York, Vol 4 (2009) p. 83.

[17] R. Yazami and H. Touhara, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, New York, Vol. 4 (2009) p. 93.

[18] W. S. Harris, Ph.D. dissertation, University of California, Berkeley, UCRL-8381, 1958.

[19] M. S. Whittingham, *Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts*, Progress in Solid State Chemistry, 12 (1978) 41.

[20] P. J. Nigrey, D. Mac Innes, Jr., D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene,  $(CH)_x$  as the Cathode-Active Material*, J. Electrochem. Soc., 128(1981) 1651.

[21] B. Scrosati, A. Padula, and G. C. Farrington, *An electrochemical investigation of polyacetylene electrodes in lithium organic electrolyte cells*, Solid State Ionics, 447 (1983) 9–10.

[22] M. S. Whittingham, *Lithium Batteries and Cathode Materials*, Chem. Rev., 2004, 104 (10), p 4271–4302.

[23] P. Kurzweil and K. Brandt, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Elsevier, New York, 2009, Vol. 5, p. 1.

[24] E. Peled, D. Golodnitski, G. Ardel, and V. Eshkenazy, *The SEI model—application to lithium-polymer electrolyte batteries*, Electrochim. Acta, 40 (1995) 2197.

- [25] K. M. Abraham, J. L. Goldman, and M. D. Dempsey, *Rechargeable lithium/vanadium Oxide cells utilizing 2Me-THF/LiAsF<sub>6</sub>*. J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 2493.
- [26] T. Nagaura and K. Tazawa, *Lithium ion rechargeable battery*, Prog. Batteries Solar Cells, 9 (1990) 20.
- [27] S.-K. Jeong, M. Inaba, P. Abe, and Z. Ogumi, *Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study in an Ethylene Carbonate-Based Solution*, J. Electrochem. Soc., 148, (2001) A989.
- [28] T. Ohzuku, T. Ueda, and N. Yamamoto, *Zero-Strain Insertion Material of Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub> for Rechargeable Lithium Cells*, J. Electrochem. Soc., 142, (1995) 1431.
- [29] S. Panero, D. Satolli, M. Salomon, and B. Scrosati, *A new type of lithium-ion cell based on the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/Li<sub>2</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.4</sub>Mn<sub>3.2</sub>O<sub>8</sub> high-voltage, electrode combination*, Electrochem. Comm. 2, (2000) 810.
- [30] T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, and Y. Makimura, *A 3-Volt Lithium-Ion Cell with Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub> and Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>: A Method to Prepare Stable Positive-Electrode Material of Highly Crystallized Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub>*, Chem. Lett., 12(2001) 1270.
- [31] P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, J. Garche, M. Wohlfart-Meherens, and M. Wachtler, *A Safe, Low-Cost, and Sustainable Lithium-Ion Polymer Battery*, J. Electrochem. Soc., 151 (2004) 12.
- [32] K. Mizushima, P. C. Jones, and J. B. Goodenough, *Li<sub>x</sub>CO<sub>2</sub> (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density*. Solid State Ionics, 7, (1981), 314.
- [33] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 1188.
- [34] J. Hassoun, P. Reale, and B. Scrosati, *Recent advances in liquid and polymer lithium-ion batteries*, J. Mat. Chem. 17 (2007) 3668.

[35] B. Scrosati, K.M. Abraham, W. Van Schalkwijk and J. Hassoun. *Lithium Batteries, Advanced Technologies and Applications*. 1<sup>st</sup> Ed., Ch. 2, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2013).

[36] D. Wang, D. Choi, Z. Yang, V. V. Viswanathan, Z. Nie, C. Wang, Y. Song, J. Zhang, and J. Liu, *Synthesis and Li-Ion Insertion Properties of Highly Crystalline Mesoporous Rutile TiO<sub>2</sub>*. Chem.Mat.20 (2008) 3435–3442.

[37] Rui Wang, X. Xue, W. Lu, H. Liu, C. Lai, K. Xi, Y. Che, J. Liu, S. Guo and D. Yang, *Tuning and Understanding the Phase Interface of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for More Efficient Lithium Ion Storage*, J. Name., 2013, 00, 1-3.

[38] X. Bai, T. Li, Y. Qi, X. Gao, L. Yina, H. Li, H. Zhu, N. Lun, Y. Bai, *Simple fabrication of TiO<sub>2</sub>/C nanocomposite with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries*, <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.electacta.2015.04.091>

[39] Q. Wu, J. Xu, X. Yang, F. Lu, S. He, J. Yang, H. J. Fan, and M. Wu, *Ultrathin Anatase TiO<sub>2</sub> Nanosheets Embedded with TiO<sub>2</sub>-B Nanodomains for Lithium-Ion Storage: Capacity Enhancement by Phase Boundaries*, Adv. Energy Mater. 2014, 1401756.

[40] B. Scrosati, K.M. Abraham, W. Van Schalkwijk and J. Hassoun. *Lithium Batteries, Advanced Technologies and Applications*. 1<sup>st</sup> Ed., Ch. 13, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2013).

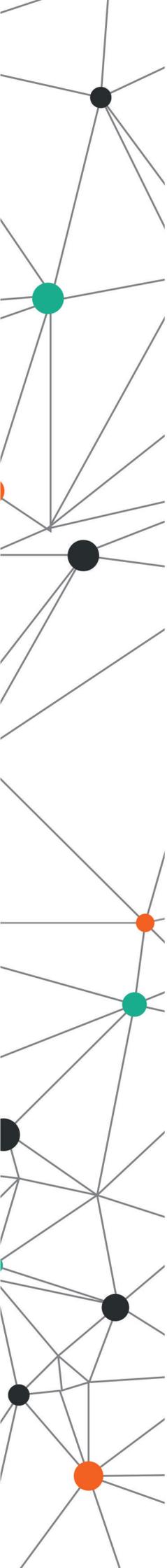
[41] X. Sun, P. V. Radovanovic and B. Cui. *Advances in spinel Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> anode materials for lithium-ion batteries*. N. J. Chem., 39 (2015) 38-63.

[42] A. Mahmoud, J. M. Amarilla, I. Saadoune, *Effect of thermal treatment used in the sol–gel synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> spinel on its electrochemical properties as anode for lithium ion batteries*, Electrochim. Acta 163 (2015) 213–222.

[43] C. Lin, B. Ding, Y. Xin, F. Cheng M. On Lai, L. Lu, H. Zhou, *Advanced electrochemical performance of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-based materials for lithium-ion battery: Synergistic effect of doping and compositing*, J. Power Sources 248 (2014) 1034-1041.

- [44] G. Zhu, Y. Wang and Y. Xia, *Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries*, Energy Environ. Sci., (2012) 5, 6652.
- [45] Z. Chen, I. Belharouak, K. Sun, and K. Amine, *Titanium-Based Anode Materials for Safe Lithium-Ion Batteries*, Adv. Funct. Mater. (2012) DOI: 10.1002/adfm.201200698.
- [46] K. Qian, L. Tang, M. Wagemaker, Y. He, D. Liu, H. Li, R. Shi, B. Li and F. Kang, *A Facile Surface Reconstruction Mechanism toward Better Electrochemical Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in Lithium-Ion Battery*, Adv. Sci. (2017) 1700205.
- [47] C. Wang, S. Wang, L. Tang, Y. He, L. Gan, J. Li, H. Du, B. Lia, Z. Lin, F. Kang, *A robust strategy for crafting monodisperse  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanospheres as superior rate anode for lithium ion batteries*, Nano Energy (2016) 21, 133–144.
- [48] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintín, D. Barraco, E.P.M Leiva and O.R. Cámara. *Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: synthesis, post-treatment and its electrochemical response*. J. Electroanal. Chem. 799 (2017) 142–155.





# Capítulo 2

Metodología de trabajo y procedimientos experimentales

### 2.1. Metodología de trabajo.

En el presente capítulo se describen los diferentes procedimientos experimentales que fueron empleados durante el desarrollo de la tesis. En forma general se divide en cuatro categorías que son:

2.2. Fundamentos de los métodos de síntesis llevados a cabo y en particular algunos detalles de las metodologías empleadas para la síntesis de titanatos de metales alcalinos.

2.3. Técnicas de caracterización estructural y morfológica.

2.4. Preparación de los electrodos de trabajo y ensamble de la celda electroquímica.

2.5. Fundamentos de las técnicas de caracterización electroquímica empleadas.

Teniendo en cuenta el objetivo de esta tesis, expresado en el capítulo anterior, y que es la búsqueda de nuevos materiales activos a base de óxido de titanio que tengan las propiedades adecuadas para ser utilizados como electrodo negativo en BILs, es que se plantea el siguiente esquema de trabajo resumido en la Figura 2.1.



**Figura 2.1:** Metodología de trabajo empleada en el desarrollo de la tesis.

En éste esquema, se relacionan tres aspectos o áreas de trabajo importantes que se retroalimentan en función de ciertas figuras de mérito que se han tenido en cuenta para la elección, y posteriormente re-dirección de los métodos de preparación de mejores

materiales. En primer lugar, se parte de la síntesis de los materiales activos en función de búsqueda bibliográfica y conocimientos previos de nuestro grupo de trabajo. Posteriormente, los materiales sintetizados, son caracterizados estructural y morfológicamente. Este segundo aspecto es fundamental debido a la importancia de determinar el grado de pureza, cristalinidad, morfología superficial y además, el tamaño de partícula de los materiales preparados. A continuación se procede a la preparación de electrodos de trabajo con el material activo para realizar la caracterización físico-química/electroquímica de los materiales sintetizados. A partir de los resultados electroquímicos obtenidos, se han establecido ciertas figuras de mérito para discriminar entre los diferentes materiales, con la intención de identificar y posteriormente seleccionar el mejor material activo para ser utilizado como electrodo negativo de BILs. En ésta área de trabajo se han tenido en cuenta aspectos tales como la capacidad específica de almacenamiento de ion litio, obtenida a un determinado valor de corriente  $C$  (0,5 C); la respuesta cinética, a través de la determinación de los valores de coeficiente de difusión de ion litio obtenidos a partir de la técnica de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido y la respuesta de los materiales activos cuando son descargados a altos valores de corriente. En función de estas figuras de mérito, se han re-direccionado los métodos de síntesis y además, se han elaborado ciertos protocolos de post-tratamientos, con la finalidad de obtener mejoras en los aspectos recién nombrados.

## **2.2. Síntesis de materiales.**

A lo largo del desarrollo de la presente tesis se sintetizaron diversos materiales a base de óxido de titanio a partir de dos técnicas diferentes que son, el método cerámico y el método sol-gel. En la presente sección, se describen los fundamentos y características de ambas técnicas empleadas.

### **2.2.1. Método cerámico.**

El método cerámico consiste en el mezclado de los polvos cristalinos precursores bajo la forma química de óxidos, carbonatos, oxalatos, nitratos, u otras sales de los metales que compondrán el material sintetizado en las cantidades estequiométricas correspondientes, la

posterior molienda de estos polvos y el calentamiento de la mezcla a la temperatura apropiada y durante el tiempo seleccionado, sobre un soporte inerte adecuado. El objetivo de este proceso es obtener muestras policristalinas de composición química y estructura cristalina deseadas, como fase única, y en la medida de lo posible, con un mínimo de impurezas (precursores que no reaccionaron, otros subproductos o productos secundarios).

La mezcla de los precursores de reacción es sometida inicialmente a una molienda moderada (en forma manual en mortero de ágata) para conseguir una distribución homogénea de los componentes, así como tamaños de granos tan pequeños como sea posible, que faciliten el proceso de difusión que es activado posteriormente mediante el tratamiento térmico.

El soporte sobre el que se coloca la mezcla debe ser inerte, no debe interactuar con los componentes de la reacción que espera llevarse a cabo, ni participar en ella, ni incorporarse como otro reactivo. Existen diferentes materiales que se utilizan como soportes y que constituyen los crisoles de reacción: cerámicas, alúmina, platino, cuarzo. Cada uno de ellos es apropiado en determinadas condiciones e intervalo de temperatura. Forma parte del proceso de diseño la adecuada selección del material que conforma el crisol y contenedor de la reacción. Para las diversas síntesis llevadas a cabo en el presente trabajo se emplearon crisoles o navcillas de alúmina.

Otra variable de gran importancia durante la etapa de síntesis es la atmósfera de reacción, que puede ser oxidante, inerte o reductora, según la necesidad de modificar o no el estado de oxidación de algunos de los componentes de los precursores. Las atmósferas oxidantes se consiguen con oxígeno o directamente a atmósfera abierta.

El tratamiento térmico está destinado a permitir la difusión de los iones de interés en toda la masa de la mezcla precursora, para que la movilidad de los componentes permita la ocurrencia de la reacción química de formación del material con la estequiometría y estructura cristalina deseada, pero todo el proceso debe transcurrir en el estado sólido. Por esto la temperatura debe ser tal que esté cercana a la temperatura de fusión pero que no la alcance verdaderamente. Al principio la reacción es rápida en las regiones donde los granos están en contacto, pero a medida que los pasos de difusión se hacen más largos, la velocidad

de la reacción se hace más lenta. Para favorecer el transcurso de la reacción en toda la masa del material se pueden realizar moliendas intermedias entre tratamientos térmicos consecutivos. Cuando se realizan síntesis en el estado sólido, la separación posterior de las fases obtenidas no suele ser una posibilidad real. Por esto un objetivo de gran importancia es la obtención del producto de interés como fase única y en una sola etapa de calcinación.

Se utilizan diferentes técnicas en etapas previas a los tratamientos térmicos para disminuir la longitud de los pasos de difusión presentes en las mezclas de precursores. Una de ellas es la vía húmeda de descomposición de sales de citratos, que se discutirá más adelante en este capítulo.

Los precursores que se utilizan generalmente para la síntesis de titanatos de metales alcalinos son sales de carbonatos e hidróxidos de metales alcalinos y dióxido de titanio de fase anatasa. Para facilitar el proceso de mezclado de los precursores se utiliza generalmente acetona como medio dispersante y posteriormente, el calcinado se realiza a altas temperaturas con los precursores completamente secos. Las temperaturas finales de calcinado típicas que se utilizan para las síntesis de titanatos de metales alcalinos por método cerámico varían desde 700 a 1000 °C, y los tiempos de tratamiento térmico pueden demorar hasta 24 horas [1-5]. Si bien éste método de síntesis es de alto consumo de energía, tiene la ventaja de ser un proceso fácilmente escalable para la producción a nivel industrial de materiales activos para BILs.

### 2.2.2. Método sol-gel.

El método sol-gel es una técnica de vía húmeda muy utilizada en ciencias de materiales, donde se parte de un material en forma de suspensión coloidal (sol) como precursor de una malla integrada (gel) de partículas discretas o de un entramado de polímeros interconectados.

El primer paso para utilizar este método de síntesis por vía húmeda consiste en disolver sales solubles de los metales que conformarán el material de interés y, una vez disueltos, estos cationes son acomplejados con un reactivo adecuado (por ejemplo ácido cítrico). El paso siguiente es tratar la solución resultante con agitación y calor para obtener

un sol, y posteriormente alcanzar un estadio de gel. El gel se seca con los tratamientos apropiados de manera que quede una mezcla en forma de polvo sólido para que la reacción de interés, mediante una etapa de calcinación moderada, transcurra nuevamente en el estado sólido. Con este procedimiento se logra que la duración de los procesos de difusión de los componentes disminuya enormemente, ya que los cationes disueltos tienen la oportunidad de integrarse a escala atómica previo a la etapa de tratamiento térmico.

Estas mezclas precursoras son mucho más reactivas que las mezclas manuales realizadas por el método cerámico tradicional, por lo tanto las reacciones transcurren más homogéneamente, las temperaturas de los tratamientos térmicos pueden ser mucho menores y las partículas obtenidas resultan también más homogéneas en tamaño y forma. Esta combinación de factores puede producir igualmente polvos menos cristalinos, en razón de que las partículas son, muchas veces, más pequeñas y las temperaturas de síntesis más bajas.

Una desventaja de esta técnica es que, para generar una fase cristalina pura (de algún titanato de metal alcalino puro por ejemplo), se requiere de una etapa de calcinación post-sintética a altas temperaturas (a partir de 700 °C), lo que genera un indeseable crecimiento del tamaño de las partículas por sinterización [1, 2, 6, 7].

### 2.3. Técnicas de caracterización estructural y morfológica

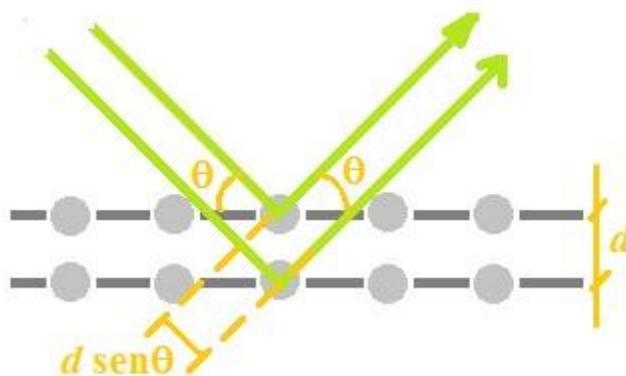
En esta sección se describen los fundamentos de las diferentes técnicas utilizadas para la caracterización de la estructura cristalina y morfología superficial de los materiales sintetizados.

#### 2.3.1. Difracción de Rayos X.

Los rayos X son radiación electromagnética de elevada energía y longitud de onda corta, del orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando los rayos X interactúan con la materia sólida la radiación se dispersa y dada cierta condición se produce el fenómeno de interferencia. Los rayos X interactúan con las nubes electrónicas de los átomos de una red cristalina. La condición que debe cumplirse para que se produzca interferencia constructiva es conocida como la ley de *Bragg* (Ecuación 2.1):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [2.1]$$

donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d$  es el espaciado entre los planos cristalinos,  $\theta$  es el ángulo de difracción que se forma entre el haz incidente y el plano cristalino. La aproximación de *Bragg* considera que los cristales están constituidos por capas o planos tales que cada uno actúa como un espejo semitransparente. Algunos de los rayos X son reflejados fuera del plano en un ángulo de reflexión igual al ángulo incidente, los demás rayos X son transmitidos para ser reflejados por los planos siguientes, esta situación se ilustra esquemáticamente en la Figura 2.2. Ángulos de incidencias distintos de aquellos que satisfacen esta condición interfieren destructivamente y no hay reflexión [8].



**Figura 2.2:** Esquema del proceso de difracción que ocurre cuando los rayos X inciden sobre una red periódica de átomos (esferas grises).

No obstante la sencillez de esta aproximación, debe recordarse que la difracción ocurre como resultado de la interacción entre los rayos X y los átomos y que estos últimos no reflejan a los rayos X, sino que los dispersan o los difractan en todas direcciones.

Para una longitud de onda constante, el ángulo de incidencia del haz difractado guarda relación con las distancias interplanares,  $d$ , que se relacionan con las dimensiones de la celda unidad. En consecuencia, a partir de los valores de  $d$  determinados para un dado patrón de difracción, pueden determinarse los parámetros de red y el sistema cristalino que conforman el material.

La difracción de rayos X de polvos es la técnica por excelencia para determinar la presencia de fases cristalinas en un material, ya que cada compuesto particular da un patrón

de difracción característico, el que consiste en una serie picos de difracción para ángulos ( $2\theta$ ) específicos, y con determinadas intensidades de difracción propias, registrándose entonces la intensidad del haz difractado en función del ángulo de difracción,  $2\theta$ . Esto significa que una mezcla de fases cristalinas puede resolverse, es decir, es posible establecer la presencia de cada una de ellas, mediante la correcta asignación de los picos de difracción de cada uno de los patrones que componen el patrón total medido. Esto se realiza mediante la comparación con patrones de difracción informados contenidos en bases de datos apropiadas.

El seguimiento del proceso sintético, encuentra solución en esta técnica porque cada material cristalino tiene su propio patrón de difracción de polvos característico, y de hecho, este método ha sido llamado método de la huella digital de polvos. Los dos factores primordiales que determinan el patrón de difracción son: el tamaño y forma de la celda unidad del material, el número atómico y la posición de los diferentes átomos en la red. Así, materiales que tengan la misma estructura tienen ciertamente, patrones de difracción de polvos diferentes. Para estructuras iguales, el hecho de que los átomos contenidos en la celda varíen, de un compuesto a otro, modifica el espaciamiento interplanar  $d$ , junto con las dimensiones de la celda. Los diferentes iones, con sus números atómicos diferentes, tienen en consecuencia, factores de dispersión distintos, lo que hace muy diferentes las intensidades de difracción.

Entonces, una síntesis puede seguirse a través de los pasos sucesivos: moliendas, tratamientos térmicos a temperaturas mayores o a diferentes tiempos, etc., si entre cada uno de ellos se analiza el patrón de difracción de polvos del producto de reacción, identificando así reactivos aún presentes, intermediarios de reacción y fases metaestables competitivas con la fase de interés. Todos ellos pueden ser identificados mediante el uso de bases de datos de patrones de difracción de polvos, y entonces es posible tomar las decisiones pertinentes que conduzcan a una síntesis exitosa.

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para cada material sintetizado en el desarrollo de esta tesis, fueron analizados a partir del método de Rietveld [9], el cual consiste en minimizar la función residual usando cuadrados mínimos no lineales entre el patrón de difracción experimental y un patrón simulado a partir de un modelo (obtenido de la base de

datos *Inorganic Crystal Structure Database*, ICSD). Este procedimiento permite determinar con facilidad la estructura cristalina de un compuesto, sus parámetros de celda, las posiciones atómicas, etc. En el caso de patrones de difracción de mezclas, este método es útil para cuantificar porcentajes de cada componente. A partir del ajuste Rietveld realizado a los patrones de difracción obtenidos, se obtuvieron las fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados, así como también, los parámetros de red correspondientes.

Las medidas de difracción de rayos X de todos los materiales sintetizados se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de polvos *Philips X'Pert PRO* perteneciente al Instituto de Investigaciones Físicoquímicas de Córdoba (INFIQC-CONICET) y Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba, con lámpara de Cu que opera a 40 kV y 40 mA ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ).

### 2.3.2. Espectroscopia Raman.

En espectroscopia Raman, la muestra es expuesta a radiación láser intensa en la región visible del espectro. La mayoría de los fotones se dispersan elásticamente (sin cambio de frecuencia), pero algunos se dispersan inelásticamente, habiendo dado parte de su energía para excitar las vibraciones. Los últimos fotones tienen frecuencias diferentes de la radiación incidente  $\nu_0$  en cantidades equivalentes a las frecuencias vibracionales  $\nu_i$  de la molécula. La espectroscopia Raman convencional, implica que el fotón provoque una transición a un estado excitado "virtual" que luego decae a un estado inferior real, emitiendo el fotón detectado [10].

A partir de esta técnica, se caracterizaron los materiales sintetizados que se describen en el Capítulo 3 (titanatos de sodio y de litio), ya que esta técnica junto con la de DRX brinda información complementaria respecto a la pureza y cristalinidad de las muestras sintetizadas. Los diferentes espectros Raman fueron tomados irradiando con láser de Ar ( $\lambda=514 \text{ nm}$ ) empleando el equipo *RAM HR HORIBA JOBIM YVONE* perteneciente al INFIQC-CONICET y la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba.

### 2.3.3. Microscopía electrónica de barrido.

La funcionalidad de la microscopia electrónica de barrido (MEB), se basa en la interacción entre un haz de electrones de alta energía con la muestra. El haz es dirigido sobre la superficie de la muestra realizando un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Estas interacciones, pueden proporcionar información sobre topografía, composición y morfología superficial. Este instrumento es una herramienta de gran importancia, utilizada para el análisis de la microestructura de todo tipo de materiales sólidos, esto es, desde muestras biológicas, materiales metálicos, polvos y cerámicos, porosidad de plásticos y materiales poliméricos, entre otros. Tiene la versatilidad de obtener imágenes en un rango de aumentos de 10X a 200.000X ya que usa electrones en lugar de radiación electromagnética en el rango de luz visible para formar una imagen.

Como resultado de la interacción entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra, se originan electrones que salen de la superficie y pueden ser detectadas para formar una señal. Existen principalmente dos tipos de señales: la proveniente de los electrones *secundarios* y la de los electrones *retrodispersados*. Los electrones *secundarios* provienen de la interacción inelástica del haz de electrones y los electrones de la capa interna K de la muestra, por lo tanto son electrones de baja energía (menor a 50 meV) y se originan en los primeros nanómetros de la superficie. Esta señal amplificada, es lo que produce la imagen digital de la muestra. Por otro lado, los electrones *retrodispersados* son de alta energía, y se originan en el choque elástico entre el haz de electrones provenientes del cátodo y los átomos de la muestra. Su energía es próxima a la del haz incidente, 10-30 keV [11, 12].

La técnica de MEB, se utilizó a lo largo de esta tesis para la caracterización morfológica de los diferentes materiales activos sintetizados. Además, a partir de un análisis realizado sobre las imágenes a una misma magnificación utilizando el programa *ImageJ*, se estimaron los tamaños de partícula promedio. Para la obtención de las imágenes de MEB, se utilizó un microscopio *Carl Zeiss modelo Sigma* perteneciente al Laboratorio de Microscopía Electrónica y Análisis por Rayos X (LAMARX), de la Facultad de Matemática Astronomía y Física (FaMAF) de la Universidad Nacional de Córdoba.

#### 2.3.4. Microanálisis con sonda de electrones (EPMA/EDS).

El espectrómetro dispersivo en energía incorporado en el microscopio electrónico de barrido descrito anteriormente, permite utilizar la técnica del microanálisis con sonda de electrones (EPMA), consistente en examinar la emisión de rayos X resultante de la interacción entre el haz de electrones y la muestra. El espectro de rayos X emitido por la muestra consta de dos partes: un fondo continuo debido a *Bremsstrahlung* y líneas características de los distintos elementos que componen el material analizado. Los rayos X generados en la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de alto voltaje, cuya altura es proporcional a la energía de los fotones incidentes. Estos pulsos electrónicos son luego procesados por un analizador multicanal y, finalmente, visualizados en un espectro que grafica la cantidad de pulsos en función de la energía característica de cada pulso. Así, con el sistema dispersivo en energía, se pueden identificar los elementos presentes en una muestra y se puede obtener incluso valores semi-cuantitativos de composición elemental si la concentración de un elemento dado es superior al 1%, sin mayores requerimientos sobre la calidad de la superficie de la muestra.

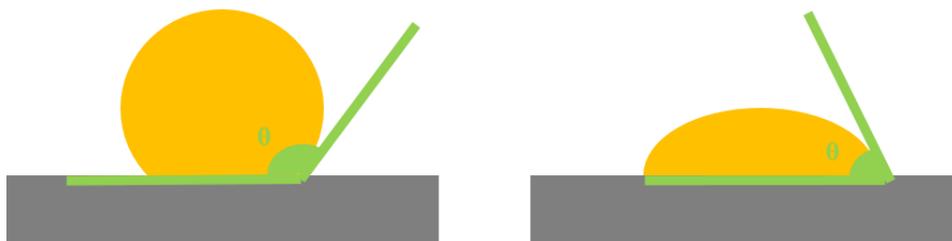
A partir de esta técnica acoplada al microscopio electrónico de barrido, en todos los casos donde se obtuvieron imágenes de MEB de los electrodos preparados con los diferentes materiales activos (además del carbono y el aglutinante depositados sobre el colector de corriente), se realizó un análisis elemental para observar la homogeneidad del material depositado y su distribución a lo largo de todo el electrodo (mapeo de titanio, carbono y oxígeno).

#### 2.3.5. Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto ( $\theta$ ) entre dos fases condensadas (sólida y líquida) en contacto con una fase gaseosa (aire), se relaciona con las fuerzas experimentadas en las interfases aire-líquido, líquido-sólido y aire-sólido. Cuando se forman gotas estáticas de un líquido sobre una superficie sólida, es posible determinar el ángulo de contacto trazando la línea tangente en el punto de contacto del líquido con el sólido, como puede observarse en la Figura 2.3. La medida del ángulo  $\theta$  provee información relativa a la naturaleza de la interfase y es un

parámetro termodinámico de gran utilidad, ya que valores inferiores a  $90^\circ$  indican afinidad química entre el líquido y el sólido, mientras que valores mayores a  $90^\circ$  indican, por el contrario, muy baja afinidad química entre ambos materiales. La capacidad de una superficie de ser humectada o mojada por un líquido puede determinarse a partir de la obtención del ángulo  $\theta$  [13]. Se trata de una propiedad importante al momento de seleccionar solventes o mezclas de solventes para que interaccionen con el material sintetizado.

En el Capítulo 7 de la presente tesis, se muestran resultados obtenidos utilizando la técnica de medición de ángulo de contacto. Tales medidas, se realizaron en el Instituto de Química de la Universidad de São Paulo, Brasil, empleando un equipo denominado *GBX Instrumentation Scientifique* acoplado a una cámara *Nikon PixeLink*.



**Figura 2.3:** Representación esquemática de la forma de determinar el ángulo de contacto entre una fase sólida y una líquida. Figura izquierda: ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$  y baja afinidad química líquido-sólido. Figura derecha: caso opuesto.

### 2.3.6. Análisis de termogravimetría.

El análisis de termogravimetría (TGA), es una técnica mediante la cual se determina la pérdida de masa de una muestra por efecto del aumento de la temperatura de la misma. Esencialmente consta de una microbalanza donde se coloca la muestra a analizar, en la cual es posible calentar o enfriar en forma controlada. La muestra se somete a un programa controlado de temperatura constante en el tiempo (habitualmente un incremento de temperatura o velocidad de calentamiento), y se monitorea la masa de la misma en función de la temperatura o tiempo. Esta determinación puede ser realizada en flujo de aire o bajo atmósfera controlada (de nitrógeno o argón) para evitar reacciones de oxidación, según la naturaleza de la muestra a analizar [14].

En el Capítulo 6 de la presente tesis se muestran diferentes resultados de TGA, donde se analizaron materiales de titanato de litio y titanato de sodio carbonizados (híbridos). Se determinaron las relaciones titanato:carbono en masa presentes en las diferentes muestras. Los experimentos se realizaron en atmósfera de oxígeno, aplicando una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta 950 °C. Las relaciones titanato:carbono son de vital importancia para determinar la capacidad específica de la muestra relativa a la masa de material activo y no a la masa total (titanato más carbono) utilizada en la preparación del electrodo.

## 2.4. Electrodo de trabajo y celda electroquímica

En la presente sección se muestran, en detalle, la metodología de preparación de los electrodos de trabajo y ensamble de las celdas electroquímicas para realizar las respectivas caracterizaciones.

### 2.4.1. Preparación de electrodos de trabajo.

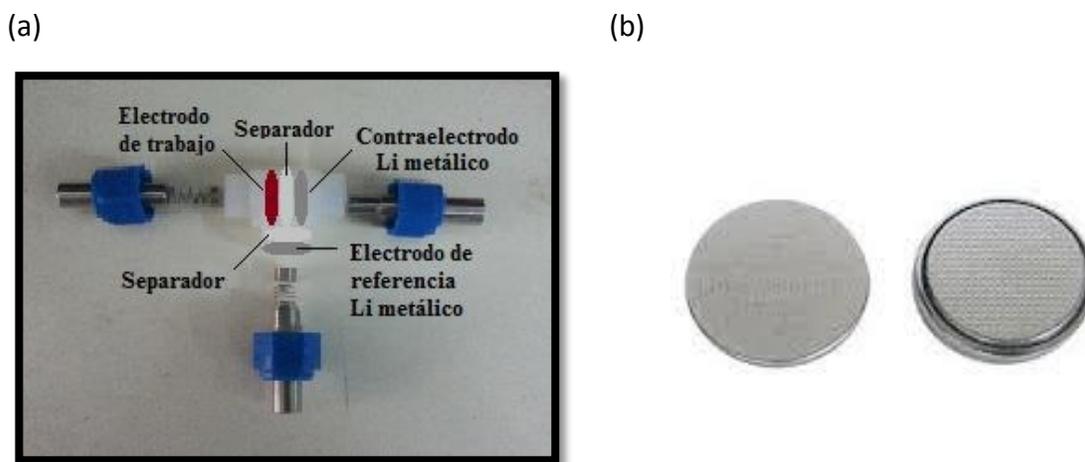
Para la preparación de los electrodos de trabajo utilizando los diferentes materiales activos sintetizados, se empleó el método estándar de preparación de electrodos para BILs. El método consiste en preparar una pintura mezclando el material activo correspondiente, con un aglutinante y un aditivo conductor utilizando un solvente como agente dispersante de la pintura. A excepción de los electrodos preparados en el Capítulo 7, los cuales se describen en esa sección, en general se empleó como aglutinante, fluoruro de polivinilideno (PVDF), como aditivo conductor el carbón *SuperP* y se empleó N-metil-2 pirrolidona (NMP) como solvente. En todos los casos, la composición que se utilizó fue de 80:10:10 (porcentaje en masa) de material activo, PVDF y *SuperP* respectivamente. Para la preparación de la pintura, primero se disuelve el aglutinante en la mínima cantidad posible de solvente. Una vez disuelto el aglutinante, se agregan los otros componentes de la mezcla, la cual se deja en agitación constante durante 12 horas para obtener una dispersión homogénea. Posteriormente, la pintura obtenida se desparrama empleando la técnica de *Dr. Blade* sobre el colector de corriente, el cual es una lámina de cobre de 15 µm de espesor. La pintura depositada en forma de película de aproximadamente 10 µm, se deja secar a temperatura ambiente y luego en estufa a 80 °C para evaporar completamente el solvente. La lámina con el depósito de pintura

seco, se presiona aplicando 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ , para finalmente cortar los discos de diámetro deseado y utilizarlos como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Se utilizaron electrodos de trabajo de 8 y de 12 mm de diámetro. Para determinar la capacidad específica de cada electrodo (en  $\text{mAh g}^{-1}$ ), es necesario determinar la masa de material activo depositada sobre el colector de corriente en el disco empleado en cada experimento. Para ello se pesan los electrodos cortados después de colocar el depósito de pintura, y se le resta la masa de un disco de cobre de igual diámetro. Conociendo el porcentaje de material activo con el cual se preparó la pintura, se determina la masa absoluta de material activo presente en cada electrodo.

Además, para los ensayos de prototipo de batería de ion litio (Capítulo 8), se prepararon electrodos positivos utilizando fosfato de hierro y litio ( $\text{LiFePO}_4$ ) comercial como material activo. Se empleó la misma relación de material activo, PVDF y carbón *SuperP* (80:10:10), y el depósito de pintura preparada se realizó sobre una lámina de aluminio del mismo espesor que la lámina de cobre empleada para colector de corriente de electrodos negativos. El cálculo de la masa absoluta del material  $\text{LiFePO}_4$  fue determinada siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente.

### 2.4.2. Celda electroquímica.

Para la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados se emplearon dos tipos de celdas: de tres electrodos (denominadas celdas Swagelok®) y de dos electrodos (celdas tipo botón). En la Figura 2.4 se muestran fotografías de los dos tipos de celdas empleadas.



**Figura 2.4:** (a) Celda de tres electrodos (Swagelok®) y (b) celda de dos electrodos tipo botón (cara posterior y cara anterior).

La celda de tres electrodos consiste en el ensamble de un electrodo de trabajo (descrito en la sección anterior), un electrodo auxiliar o contra-electrodo de litio metálico, los cuales se encuentran enfrentados y aislados eléctricamente por un separador mojado con la solución del electrolito. Entre estos dos electrodos, circula corriente eléctrica (a través de sus contactos eléctricos externos) e iones litio dentro de la celda electroquímica (a través del separador). Además, perpendicularmente a estos electrodos, la celda presenta un electrodo de referencia de litio metálico, el cual mantiene su potencial constante, ya que no circula corriente a través de él y se emplea para medir el potencial del electrodo de trabajo. En todos los resultados obtenidos, los potenciales se refieren al potencial de reducción de la cupla redox  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  (la cual tiene un potencial estándar de reducción de  $-3.04$  V vs el electrodo normal de hidrógeno, ENH).

Las celdas de dos electrodos, solo poseen el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, y se emplearon para realizar ciclados galvanostáticos prolongados de los materiales activos que mejor capacidad específica de almacenamiento de ion litio evidenciaron.

En todos los casos se utilizó como electrolito, soluciones  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiPF}_6$ , empleando como solvente una mezcla 1:1 en masa de etilencarbonato (EC) y dimetilcarbonato (DMC). En los experimentos descritos el Capítulo 7, se empleó como electrolito una solución  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  (bis(trifluorometano)sulfonamida de litio,  $\text{Li}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$ ) utilizando como solvente el líquido iónico  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  (N-butyl-N-metil piperidinio ( $\text{Pip}_{1,4}$ ) como catión, y  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  ( $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ) como anión).

Ambos tipos de celdas electroquímicas fueron ensambladas en ambiente desoxigenado y seco, proporcionado por una campana hermética en la cual se permite manipular desde el exterior (definición en inglés: glovebox). La campana hermética (Figura 2.5) con atmósfera inerte de argón y concentraciones de oxígeno y agua menores a 0,5 ppm permite conservar los reactivos empleados, debido a la gran inestabilidad del litio metálico y los electrolitos en presencia de trazas de oxígeno y agua. Luego del ensamble hermético de las celdas electroquímicas, las mismas se retiraron de la caja hermética para realizar los experimentos electroquímicos.

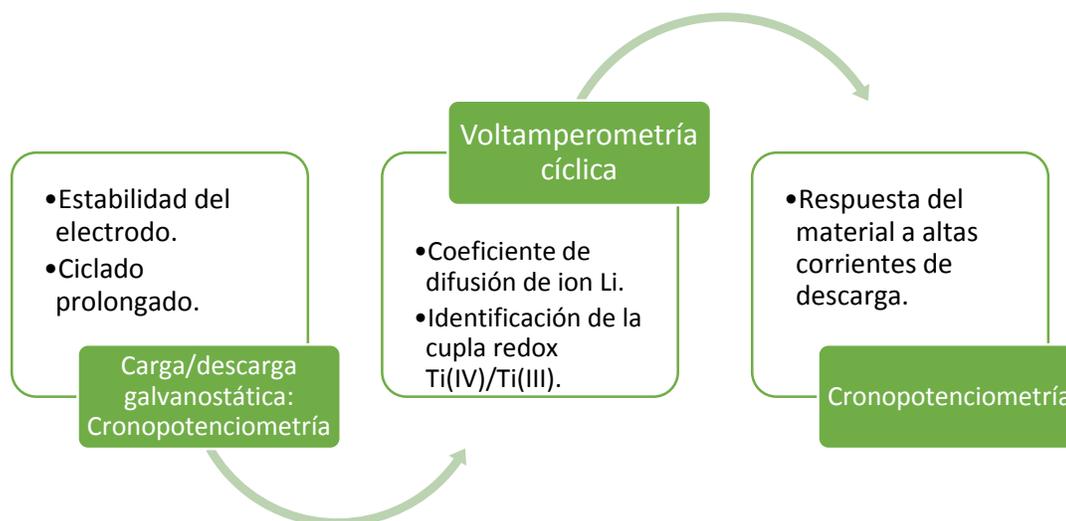


**Figura 2.5:** Cámara hermética con atmósfera controlada de argón y concentraciones de oxígeno e hidrógeno menores a 0,5 ppm. Marca MB10 compact, MBraun.

## 2.5. Técnicas de caracterización electroquímica

Para realizar la caracterización electroquímica de los electrodos de trabajo preparados con cada material sintetizado, se realizaron diferentes experimentos. En la Figura 2.6 se esquematizan los experimentos electroquímicos realizados y la información obtenida a partir de cada uno de ellos, en forma general. La secuencia de experimentos realizada para la caracterización de cada electrodo fue la siguiente: para la estabilización del material de electrodo en la celda, se realizaron primero diez ciclos de carga/descarga galvanostática (técnica electroquímica de cronopotenciometría) a una corriente de 0,5 C, estimada según la masa de material activo presente en el electrodo. Inmediatamente después se realizaron voltamperogramas cíclicos consecutivos a diferentes velocidades de barrido (entre 5,0 a 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ) y finalmente, experimentos consistentes en ciclos de carga/descarga galvanostática, a valores de corriente de descarga cada vez mayores (hasta 10 C).

En el Capítulo 7, además de la caracterización de los electrodos de trabajo empleando líquidos iónicos como solvente, se llevaron a cabo experimentos de espectros de impedancia electroquímica, con la finalidad de determinar valores de conductividad iónica y número de transporte de ion litio.



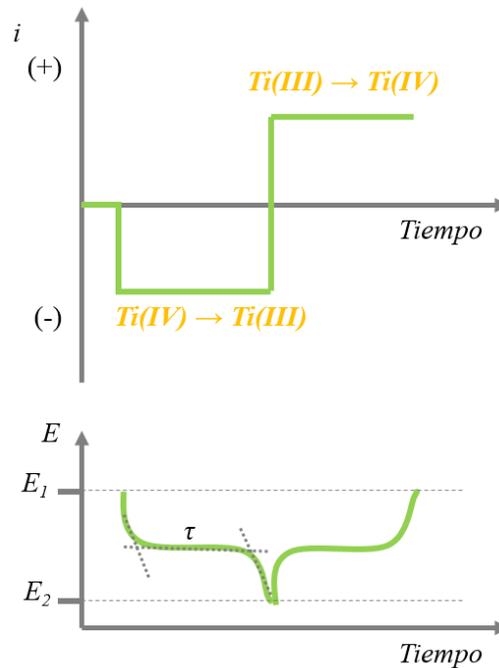
**Figura 2.6:** Esquema de los diferentes experimentos electroquímicos llevados a cabo durante el desarrollo de la tesis y la clase de información que permiten obtener.

A continuación se describen los fundamentos de las técnicas empleadas.

### 2.5.1. Cronopotenciometría.

En la técnica de cronopotenciometría (o carga/descarga galvanostática, CDG), se aplica una corriente constante al electrodo de trabajo, y se mide la variación del potencial resultante en el tiempo. En el área de baterías de ion litio esta técnica es ampliamente utilizada para caracterizar los diferentes materiales en cuanto a su capacidad específica real de almacenamiento de carga y estabilidad. El ciclado galvanostático consiste en aplicar pulsos alternados de corriente de signo opuesto en forma consecutiva durante tiempos prolongados. Cada par de pulsos de corriente, constituye un ciclo de carga/descarga del electrodo de trabajo. En los experimentos realizados a lo largo de esta tesis, se aplicó esta técnica de dos formas diferentes. Aplicando pulsos alternados de corriente de igual valor absoluto (ciclado de carga/descarga a una misma corriente de (des) carga) y aplicando pulsos de corriente de descarga mayores, manteniendo constante el valor de corriente de carga (experimentos denominados en inglés, *rate capability*). Se hará referencia a lo largo de esta tesis a este tipo de experimento con la abreviatura RC.

Particularmente en el estudio de materiales activos para ser utilizados como electrodos negativos a base de óxido de titanio (Figura 2.7), el pulso se realiza primero aplicando una corriente negativa ya que el material sintetizado se encuentra en el estado descargado, y se procede a cargarlo. A partir de la reducción de los centro Ti(IV) a Ti(III), los iones litio se intercalan en el material anódico para compensar las cargas (proceso de carga). Cuando se invierte el signo de la corriente, se produce la oxidación de los centros Ti(III) a Ti(IV) y la consecuente de-intercalación de los iones litio de la matriz del material (proceso de descarga), manteniéndose el potencial constante (o con muy poca variación) durante la mayor parte del tiempo que duran ambos procesos. Para establecer el inicio y la finalización del ciclo, es necesario establecer los valores límites del potencial del electrodo. Dentro de estos valores límites de potencial, debe necesariamente ocurrir la reacción electroquímica de interés.



**Figura 2.7:** Señal de perturbación (corriente, arriba) y respuesta obtenida (potencial, abajo) en función del tiempo para un experimento de ciclado galvanostático correspondiente a un ciclo de carga/descarga. En el ejemplo se considera que se está realizando el experimento inicialmente con el cargado (pulso de corriente negativa) sobre un electrodo a base de óxido de titanio.  $E_1$  y  $E_2$  son los potenciales de corte y  $\tau$  es el tiempo que dura cada proceso (carga o descarga).

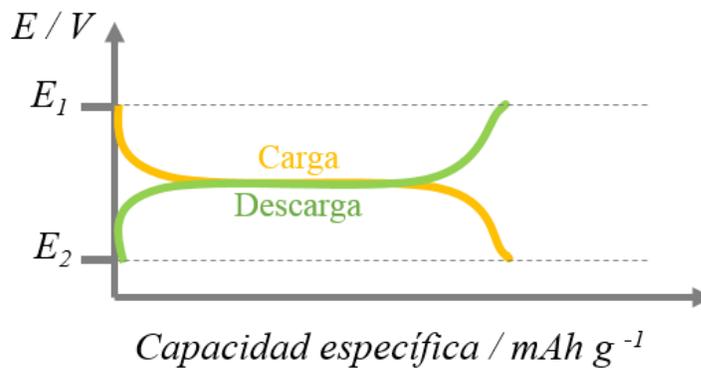
Una vez que se ha cargado/descargado todo el material activo, el potencial comienza a variar rápidamente y es entonces cuando se detiene el experimento. El tiempo que tarda en cargarse/descargarse el electrodo, se llama tiempo de transición de fase,  $\tau$ , y es utilizado para calcular la capacidad específica real del electrodo,  $C_{esp}$ , como se presenta en la Ecuación 2.2:

$$C_{esp} = \frac{i[mA]\tau[h]}{m[g]} \quad [2.2]$$

donde  $m$  es la masa de material activo depositada en el electrodo de trabajo e  $i$  es la corriente aplicada (en valor absoluto) [15].

Durante el desarrollo de la tesis, se representan los resultados de este tipo de mediciones electroquímicas bajo la forma de diferentes gráficos. En primer lugar se muestran gráficos de potencial en función de la capacidad específica (y no en función del tiempo como

se ejemplifica en la Figura 2.7). Es importante aclarar que tanto el proceso de carga como de descarga son representados en la misma escala de capacidad específica. Por lo tanto, para este tipo de materiales anódicos, el proceso de carga se representa como el proceso de intercalación de iones litio desde el potencial de corte mayor ( $E_1$ ) hasta el potencial de corte menor ( $E_2$ ). Mientras que la de-intercalación de iones litio o descarga del material anódico, se encuentra representado como el proceso que ocurre desde el potencial de corte menor ( $E_2$ ) hasta el potencial de corte mayor ( $E_1$ ). En la Figura 2.8 se muestra a modo de ejemplo un gráfico de potencial en función de la capacidad específica para ambos procesos electroquímicos de carga/descarga galvanostática.



**Figura 2.8:** Gráfico de potencial (V) en función de la capacidad específica ( $\text{mAh g}^{-1}$ ) de un proceso de carga (línea naranja) y descarga (línea verde) para un experimento de ciclado galvanostático correspondiente a un ciclo de carga/descarga.

Por otra parte, se representa la capacidad específica de carga/descarga de cada material en función del número de ciclos. Este último da información acerca de la estabilidad del material cuando es cargado/descargado numerosas veces.

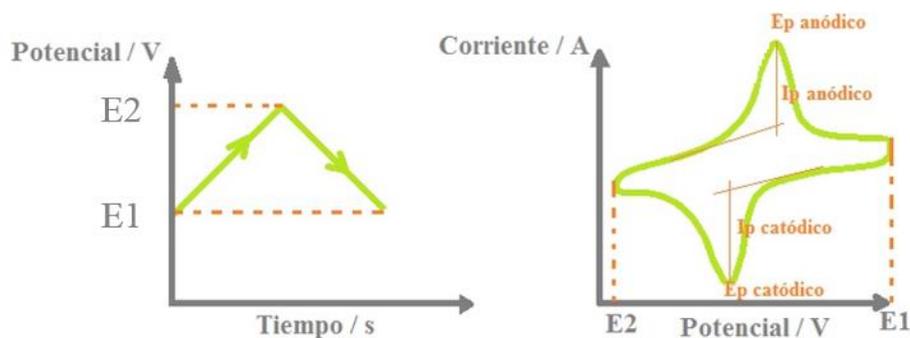
Además, se realizaron experimentos de cronopotenciometría aplicando otro tipo de perturbación. Los experimentos consistieron en aplicar diferentes valores de corriente de descarga pero aplicando siempre el mismo régimen de corriente de carga, dando lugar a los experimentos de RC. Este tipo de estudio permite conocer la respuesta del material sintetizado ante condiciones de mayores velocidades de extracción de carga (o condiciones de alta potencia en la entrega de la energía almacenada). Los resultados se muestran en gráficos de capacidad específica de descarga en función del número de ciclos, y también en

función de cada valor de corriente de descarga aplicada. Estos experimentos resultan útiles para evaluar la reversibilidad cinética de los electrodos. A medida que se incrementa la corriente de descarga, también se incrementan las resistencias internas, lo cual produce diferencias entre la cantidad de energía almacenada en el proceso de cargado y la cantidad de energía recuperada.

La caracterización electroquímica que se realizó utilizando esta técnica para todos los materiales sintetizados, consistió en realizar diez primeros ciclos de carga/descarga aplicando alternadamente el mismo módulo y signo opuesto de corriente, y finalmente (luego de los experimentos de voltamperometría cíclica) se realizaron experimentos de RC, donde se aplica el mismo valor de corriente de cargado y valores crecientes de corriente de descarga. Al final de esta serie de experimentos, se obtuvieron diez ciclos de carga/descarga aplicando la corriente de descarga más baja (igual a la inicial de esta secuencia), a fin de evaluar las características del material en cuanto a recuperación de su rendimiento inicial. Además, para algunos materiales que presentaron la mejor respuesta respecto a la capacidad específica, se realizaron 300 ciclos de carga/descarga galvanostática a una corriente constante para ambos procesos de 0,5 C, para evaluar la estabilidad de estos materiales y la capacidad de los mismos de ser empleados en un prototipo de BIL.

### 2.5.2. Voltamperometría cíclica.

La técnica electroquímica de voltamperometría cíclica (VC) es de gran importancia en el área de diseño de materiales para almacenamiento de carga, ya que permite identificar los procesos de óxido-reducción del material activo, el intervalo de potenciales donde se producen, mecanismos de reacción, propiedades electrocatalíticas, entre otros. En esta técnica, se aplica al electrodo de trabajo un potencial que cambia linealmente con el tiempo hasta un valor dado de potencial, y luego se retorna al potencial de inicio, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, y registrando la respuesta de la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, tal como se muestra en la Figura 2.9 (izquierda).



**Figura 2.9:** Señal de perturbación de potencial aplicado (izquierda) y respuesta obtenida en corriente (derecha) en la técnica de voltamperometría cíclica y los parámetros de interés que se obtienen: las corrientes de pico ( $i_p$ ) y el potencial de pico ( $E_p$ ).

Se inicia el barrido a un valor de potencial  $E_1$  hasta un valor de límite de potencial  $E_2$ , produciéndose la reducción de la especie  $O$  (Ecuación 2.3), para luego invertir el barrido y terminar el ciclo en el valor de potencial inicial, proceso en el cual la especie reducida obtenida en el barrido anterior se oxida a  $R$  (Ecuación 2.4). En este tipo de perturbación, la variación de potencial con el tiempo se conoce como velocidad de barrido del potencial  $\nu = dE/dt$  y corresponde a la pendiente de las rectas que describen el camino entre  $E_1$  y  $E_2$  en la Figura 2.9.



En la respuesta de corriente obtenida (Figura 2.9, derecha) se observa un máximo (o pico) de corriente para cada sentido del barrido de potencial, que se corresponden con las reacciones de reducción y oxidación mencionadas. El experimento se lleva a cabo sin agitación y por ende los picos de corriente aparecen cuando el aporte de las especies  $O$  o  $R$  a la superficie del electrodo es limitante de la velocidad de la reacción electroquímica. Dicho aporte de las especies  $O$  y  $R$  ocurre por un proceso de transporte difusional, es decir la difusión de las especies electroactivas. Los picos se caracterizan por la corriente de pico,  $i_p$  y el valor de potencial al cual ocurre el máximo de corriente de pico,  $E_p$ . La corriente de pico

se puede utilizar para obtener información de otros parámetros de gran interés como es el valor del coeficiente de difusión de las especies  $O$  o  $R$ . La diferencia entre los potenciales de pico de cada proceso se puede utilizar como diagnóstico de reversibilidad cinética del proceso electroquímico. Un experimento de VC puede consistir de uno o varios ciclos sucesivos y puede comenzar desde cualquier valor de potencial de interés, no necesariamente desde alguno de los potenciales de límite del barrido. En este caso se muestra el ejemplo donde se parte desde una especie oxidada. Los parámetros del experimento que se suelen modificar son la velocidad de barrido  $v$ , expresada usualmente en  $\text{mV s}^{-1}$ , los potenciales de límite anódico y catódico, y la cantidad de ciclos consecutivos realizados [16].

Particularmente en el sistema de estudio que se está teniendo en cuenta, la especie oxidada es el titanato de metal alcalino en el estado obtenido en su síntesis. Cuando los centros  $\text{Ti(IV)}$  son reducidos (a un potencial característico), los iones de litio se intercalan en la estructura cristalina para estabilizar el cambio de estado de oxidación del titanio ( $\text{Ti(IV)}$  a  $\text{Ti(III)}$ ). En el barrido de potencial inverso, los centros  $\text{Ti(III)}$ , se oxidan a  $\text{Ti(IV)}$  y consecuentemente, los iones litio se de-intercalan de la estructura. Los experimentos se realizan en una celda de tres electrodos, empleando como electrodo de referencia litio metálico. Los valores límites de potencial se delimitan de tal forma que definan la misma ventana de potencial en la cual se realizan los experimentos de carga/descarga galvanostática.

Los experimentos realizados utilizando esta técnica, se llevaron a cabo aplicando diferentes velocidades de barrido desde 5,0 a 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ . Estos bajos valores de velocidad de barrido del potencial son concordantes con el intervalo de tiempo en los que se obtienen los experimentos de carga/descarga galvanostática descrito anteriormente. La dependencia de la corriente de pico  $i_p$  con la velocidad de barrido ( $v$ ) puede utilizarse para realizar un análisis cinético de los procesos de intercalación/de-intercalación de ion litio en la estructura del titanato de metal alcalino. Si las reacciones de óxido-reducción están controladas por un mecanismo de transporte difusional de los iones litio dentro de la matriz del sólido, las corrientes de pico de ambos procesos deben presentar una dependencia lineal con la raíz

cuadrada de la velocidad de barrido  $v^{1/2}$ , como se predice en la Ecuación de *Randles–Sevcik* [17].

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad [2.5]$$

En la Ecuación 2.5,  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción óxido-reducción (un electrón por cada centro Ti(IV)),  $C_0$  es la concentración de  $\text{Li}^+$  en el electrolito,  $D$  es el coeficiente de difusión de ion litio,  $A$  es el área del electrodo y  $v$  es la velocidad de barrido aplicada.

### 2.5.3. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), consiste en aplicar una señal de potencial (o corriente) sinusoidal de baja amplitud, y medir el cambio de amplitud y fase de la onda de corriente (o potencial) de respuesta, empleando un amplio intervalo de frecuencias para la perturbación aplicada. En electroquímica, la respuesta de impedancia de un sistema es un concepto más amplio que el de resistencia, ya que involucra también el análisis del cambio de fase en la señal de respuesta, la que está asociada a procesos capacitivos en el sistema. Lo más común es utilizar una señal de potencial,  $V(t)$ , de la forma que se muestra en la Ecuación 2.6:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(\omega t) \quad [2.6]$$

donde  $V_0$  es la amplitud de la onda y  $\omega$  es la frecuencia angular, relacionada con la frecuencia  $\nu$ , según la Ecuación 2.7.

$$\omega = 2\pi\nu \quad [2.7]$$

La corriente resultante es una onda con la misma frecuencia de la perturbación aplicada en potencial pero con un desplazamiento de fase, dada por la Ecuación 2.8:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t - \phi) \quad [2.8]$$

donde  $I_0$  es la amplitud de la onda de corriente y  $\phi$  es la diferencia de fase entre la perturbación en el potencial y la respuesta de corriente. Su valor es cero para un comportamiento puramente resistivo del sistema. De manera que, planteando una analogía a la *Ley de Ohm*, se puede calcular la impedancia del sistema según la Ecuación 2.9.

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \text{sen}(\omega t)}{I_0 \text{sen}(\omega t - \phi)} \quad [2.9]$$

La cantidad compleja,  $Z$ , se denomina función impedancia y un registro de su valor para diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia electroquímica de sistema en estudio. Generalmente, se lo presenta en la forma de un diagrama de *Nyquist* donde se grafica el valor negativo de la parte imaginaria de la impedancia,  $-Z_{im}$  en función de la parte real de la impedancia,  $Z_{re}$  [18]

En el Capítulo 7 de la presente tesis, se explicará con mayor detalle los parámetros experimentales empleados. Básicamente, se utilizó esta técnica para determinar valores de resistencia y caracterizar diferentes polímeros para ser utilizados como aglutinantes en la preparación de electrodos de trabajo y obtener valores de conductividad iónica. Además, se utilizó esta técnica para la determinación del número de transporte de ion litio acoplada a la técnica de cronopotenciometría.

## 2.6. Referencias

- [1] X. Sun, P. V. Radovanovic and B. Cui, *Advances in spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries*, New J. Chem., 2015, 39, 38-63.
- [2] B. Scrosati, K.M. Abraham, W. Van Schalkwijk and J. Hassoun. *Lithium Batteries, Advanced Technologies and Applications*. 1<sup>st</sup> Ed., Ch. 14, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2013).
- [3] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V. Rossi Albertini and B. Scrosati. *Structural And Electrochemical Study On  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})\text{O}_4$  Anode Material For Lithium Ion Batteries*. Ionics 6 (2000) 461.
- [4] J. Shu. *Electrochemical behavior and stability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  in a broad voltage window*. J Solid State Electrochem 13 (2009) 1535–1539.
- [5] M. J. Armstrong, C. O'Dwyer, W. J. Macklin, and J. D. Holmes *Evaluating the performance of nanostructured materials as lithium-ion battery electrodes*, Nano Research 2014, 7 (1) 1–62.
- [6] H. Ge, T. Hao, B. Zhang, L. Chen, L. Cui, X. Song, *Nanoparticles-Constructed Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with Extra Surface Lithium Storage Capability towards Advanced Lithium-ion Batteries*, Electrochim. Acta 211 (2016) 119–125.
- [7] Y. Jin, K. Min, H. Shim, S. Seo, I. Hwang, K. Park and D. Kim. *Facile synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for high-rate Li-ion battery anodes*. Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 10–16.
- [8] Suryanarayana, C. and Norton, M. G. *X-Ray Diffraction: A practical Approach*. 273 Springer US, 1998.
- [9] R.A. Young, *The Rietveld Method*, IUCr Texts on Crystallography 5, ISBN 0-19-855912-7 (1993).
- [10] I.R. Lewis and H. G.M Edwards, *Handbook of Raman Spectroscopy*, Marcel Dekker, Inc. USA 2001.
- [11] L.Reimer, *Scanning Electron Microscopy, Physics of Imagen Formation and Microanalysis*, 2nd ed, Springer Verlag, New York, 1998.
- [12] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer US, 2003.

[13] Ira. N. Levine, *Fisicoquímica*, 5ta edición, Vol. 1, Cap. 13, Mc Graw Hill Companies, Inc. USA, ISBN: 0-07-253495-8 (2002).

[14] W. Smykatz-Kloss, *Differential Thermal Analysis*, 11, Springer Berlin Heidelberg, 1974.

[15] C. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, 935, Elsevier, 2007.

[16] C. M. A. Brett, and A. M. O. Brett, *Principles , Methods , and Applications*, Oxford University Press Inc., 1993.

[17] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Ch. 8, John Wiley & Sons, Inc. New York, 2001.

[18] E. Barsoukov, and J. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. 607, John Wiley & Sons Inc., 2005.



# Capítulo 3

Titanatos de metales alcalinos como materiales para electrodos  
negativos de baterías de ion litio



### 3.1. Introducción

Los óxidos mixtos de titanio y metales alcalinos denominados titanatos de metales alcalinos, han sido sintetizados desde mucho tiempo atrás, y están comenzando a tener gran interés en la tecnología de baterías de ion litio (BILs) debido a algunas características interesantes referidas a la incorporación del catión litio dentro de la red cristalina del óxido de titanio. Son materiales prometedores para el uso como electrodo negativo en BILs en términos de seguridad, ya que tienen la ventaja de intercalar ion litio a potenciales mayores que la deposición de litio metálico y mejor aún, el rango de potenciales de trabajo evita la formación de la interfaz sólido-electrolito, *SEI* la cual ocurre a potenciales menores a 0,8 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Este tipo de materiales tienen la propiedad de tener una estructura abierta con canales continuos grandes, permitiendo una buena difusión de ion litio.

Los titanatos de metales alcalinos más estudiados son: titanato de litio [1, 2], titanatos de sodio [3, 4] y titanatos de hidrógeno [5, 6]. Así mismo, se han estudiado como posibles materiales para ánodos el  $\text{TiO}_2$  (de estructura anatasa y rutilo) [7] y  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , el cual es otra fase cristalina del dióxido de titanio que permite acomodar un ion litio por fórmula unidad, obteniéndose una capacidad específica teórica de  $335 \text{ mAh g}^{-1}$  [8, 9].

Las metodologías de preparación de los titanatos de metales alcalinos son generalmente simples y de bajo costo, dentro de las cuales se encuentran, el método cerámico [10], sol-gel [11] e hidrotermal [12] entre otros.

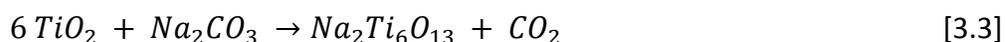
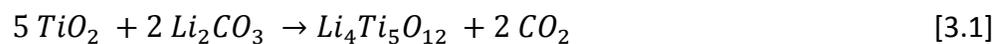
Particularmente, el titanato de litio (LTO), de fórmula molecular  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  es un material aislante y tiene la propiedad de intercalar ion litio a 1,55-1,56 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . En una ventana de potencial entre 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , se intercalan hasta 3 iones litio por fórmula unidad presentando una capacidad específica teórica de  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  [13]. El LTO presenta una estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial  $Fd3m$ ) perteneciente a la familia de las espinelas, propiedad que resulta interesante ya que durante el proceso de intercalación/de-intercalación de ion litio exhibe poco cambio de volumen de celda y, por lo tanto una muy buena estabilidad en el tiempo frente a numerosos procesos de carga/descarga, debido a la gran reversibilidad de las reacciones electroquímicas.

En este capítulo se desarrolla un estudio basado en la síntesis de diferentes tipos de titanatos de metales alcalinos por el método cerámico y se analiza la capacidad de almacenamiento de ion litio en función de sus propiedades estructurales y cristalinidad de los diferentes materiales preparados. Particularmente, se sintetizaron dos titanatos de sodio de estequiometría diferente:  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  y el titanato de litio de fórmula  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Se evaluó el efecto de molienda mecánica moderada en molino de bolas, con el propósito de determinar el efecto del tamaño de partícula en la capacidad de almacenamiento de ion litio. Además, a partir de una reacción de intercambio de protones se trató el titanato de sodio  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  en medio ácido con el objetivo de sintetizar el titanato de hidrógeno  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , y posteriormente utilizando este último como precursor, se preparó el compuesto  $\text{TiO}_2\text{-B}$ .

## 3.2. Metodología de trabajo

### 3.2.1. Síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ por el método cerámico y post-tratamiento en molino de bolas.

La síntesis de los titanatos de metales alcalinos fue realizada por el método cerámico mediante molienda mecánica de los precursores químicos sólidos en seco y post-tratamiento térmico, utilizando el carbonato del metal alcalino correspondiente ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) y dióxido de titanio anatasa ( $\text{TiO}_2$ ) como materiales de partida. Los productos sintetizados fueron titanato de litio y dos titanatos de sodio con las siguientes estequiometrías:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  según las siguientes reacciones de formación:



Los reactivos fueron mezclados en las proporciones estequiométricas adecuadas según el titanato pretendido de sintetizar durante 20 minutos en mortero de ágata, utilizando acetona para favorecer el mezclado. Para el caso de la reacción representada en la Ecuación 3.1, el carbonato de litio fue agregado en un 10% de exceso para compensar la pérdida de Li debido a la volatilidad del  $\text{Li}_2\text{O}$  (un aspecto necesario corroborado en procesos de síntesis

preliminares) [14]. Posteriormente, los reactivos mezclados fueron tratados térmicamente en atmósfera de aire aplicando una rampa de calentamiento 2 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta diferentes temperaturas finales y durante diferentes tiempos, de acuerdo al titanato a sintetizar. Para sintetizar  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  se llegó a una temperatura final de 950 °C y se mantuvo por 24 horas, para  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , 800 °C por 20 horas y para  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ , 1000 °C por una hora [14 - 16]. Para todos los casos, después del tiempo de calcinado se aplicó una rampa de enfriamiento de 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente, obteniéndose como producto final, un polvo de color blanco, el cual fue molido en mortero de ágata para unificar el tamaño de las partículas. Finalmente, todos los materiales sintetizados se mantuvieron en ambiente protegido de la humedad antes de ser utilizados. Los materiales así preparados se denominaron de la siguiente forma (nomenclatura que se utilizará de aquí en más): LTO-MA al  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , NTO<sub>237</sub>-MA al  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y NTO<sub>2613</sub>-MA al  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (donde MA se refiere a la molienda en mortero de ágata). Con el propósito de disminuir el tamaño de partícula de las muestras preparadas, se realizó una molienda de las mismas en molino de bolas (*Fritsch PULVERISETTE 7 premium line*) utilizando bolas de  $\text{ZrO}_2$  de 10 mm de diámetro a 800 rpm durante 5 minutos. Las muestras obtenidas se denominaron LTO-MB, NTO<sub>237</sub>-MB y NTO<sub>2613</sub>-MB (donde MB se refiere a la molienda en molino de bolas).

### 3.2.2. Síntesis de $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{TiO}_2\text{-B}$ a partir de $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ .

Utilizando como precursor el titanato de sodio NTO<sub>237</sub>-MA sintetizado según lo descrito en la Sección 3.2.1, se prepararon otros dos materiales. En primer lugar, se sintetizó el titanato de hidrógeno de composición  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , mediante una reacción de intercambio de protones en medio ácido. Para ello se dispersó aproximadamente 1 g de precursor NTO<sub>237</sub>-MA en solución de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> a 60 °C durante 48 horas, realizando una agitación previa durante 1 hora. Posteriormente, se filtró al vacío y se re-dispersó en solución fresca de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> durante 48 horas adicionales. Finalmente, se filtró, se lavó reiteradamente con mezcla de agua/etanol y se secó a 60 °C hasta obtener masa constante del material sintetizado [17, 18]. Para la síntesis del  $\text{TiO}_2\text{-B}$  se partió del  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  sintetizado y se lo calcinó a 450 °C por un período de 6 horas en atmósfera de aire, aplicando una rampa de

calentamiento de 2 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta la temperatura indicada y se mantuvo durante 6 horas de calcinado. Finalmente se aplicó una rampa de enfriamiento de 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente [19, 20]. Tanto para la síntesis del  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  como del  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , el producto final obtenido fue un polvo de color blanco, el cual fue molido en mortero de ágata para unificar el tamaño de las partículas y reservado en ambiente libre de humedad hasta su posterior caracterización.

### 3.2.3. Caracterización estructural y morfológica.

Las medidas de difracción de Rayos X de los polvos sintetizados se llevaron a cabo según lo descrito en el Capítulo 2. Específicamente, se realizó un barrido en  $2\theta$  desde 7° hasta 90° con pasos de 0,02° y 2 segundos por paso. En todos los casos se realizó un análisis de los patrones de difracción mediante una refinación de los resultados utilizando el método Rietveld. A partir de ese análisis se determinaron las fases cristalinas presentes, la pureza de los materiales sintetizados y a partir de las coordenadas atómicas refinadas se representaron las estructuras cristalinas mediante el programa *ATOMS*. El estudio de la microestructura de los polvos sintetizados se realizó mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (MEB). A partir de las imágenes obtenidas se estimaron los tamaños de partícula de cada material obtenido.

### 3.2.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.

Para los experimentos de caracterización electroquímica se prepararon los electrodos de trabajo consistentes en la deposición, de una pintura compuesta por el material activo (el titanato correspondiente), un aglutinante (PVDF) y carbón *SuperP* como aditivo conductor en una relación de masa 80:10:10, utilizando como solvente NMP, sobre una lámina de cobre de 15  $\mu\text{m}$  de espesor. Las láminas de cobre con la pintura depositada se secaron a 80 °C durante 12 horas, luego se prensaron uniformemente aplicando 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ , y se cortaron discos de 8 mm de diámetro para ser utilizados finalmente como electrodos de trabajo. Los electrodos así preparados se introdujeron en cámara hermética con atmósfera de argón y concentración de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menor a 0,5 ppm, para luego ensamblar las celdas

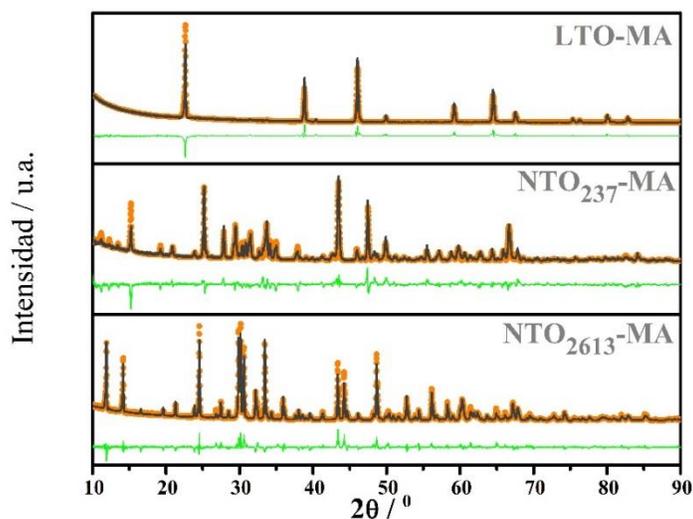
electroquímicas. Las celdas de tres electrodos tipo Swagelok® se montaron utilizando el electrodo de material activo como ánodo y discos de litio metálico como electrodo de referencia y electrodo auxiliar. Como separador de los tres electrodos se utilizaron dos discos de fibra de vidrio, uno de ellos se colocó entre el electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar, y el otro separador entre ambos electrodos trabajo-contraelectrodo y el de referencia. El electrolito empleado fue una solución 1,0 mol L<sup>-1</sup> de LiPF<sub>6</sub> en una mezcla 1:1 en masa de etilencarbonato (EC) y dimetilcarbonato (DMC) como solvente.

Para la caracterización electroquímica se llevaron a cabo 10 ciclos de carga-descarga galvanostática a corriente 0,5 C en una ventana de potencial entre 3,0 y 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. Luego de los primeros 10 ciclos de carga-descarga se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (en forma sucesiva: 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5 mV s<sup>-1</sup>) utilizando la misma ventana de potencial que en los ciclados galvanostáticos. Para cada material estudiado se determinó la densidad de corriente  $j$  (mA cm<sup>-2</sup>), en términos del área real calculada a partir de los tamaños de partícula obtenidos de las imágenes de MEB y de la masa de material activo presente en el disco de electrodo de trabajo. Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de carga-descarga galvanostática con velocidad crecientes de descarga (experimentos denominados en inglés: *rate capability*, RC), realizando ciclos de carga a corriente constante de 0,5 C y aplicando distintos valores de corriente de descarga (en forma sucesiva, 0,5; 1; 2; 5 y 10 C). Todas las cargas y descargas se realizaron en la misma ventana de potencial que los experimentos de carga-descarga galvanostática y voltamperometría cíclica descritos anteriormente.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Caracterización estructural y morfológica de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> (MA y MB).

En la Figura 3.1 se muestran los patrones de DRX de los polvos de titanatos sintetizados LTO-MA, NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA, junto con el ajuste realizado por el método Rietveld.



**Figura 3.1:** Patrones de DRX de los titanatos de metales alcalinos sintetizados (MA) (puntos naranjas), ajustes realizados por el método de Rietveld (línea gris), diferencia entre el ajuste y los datos experimentales (línea verde).

Los patrones presentan los picos típicos referenciados en las fichas empleadas para realizar los ajustes: ICSD #75711, #15463 y #23877 para el LTO-MA, NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA respectivamente. El patrón de DRX del LTO-MA reveló una estructura cúbica centrada en las caras pertenecientes a la familia de las espinelas, cuyo grupo espacial es  $Fd\bar{3}m$ . No se observaron picos correspondientes a posibles impurezas tales como TiO<sub>2</sub> rutilo o alguna fase de Li<sub>2</sub>O. Los patrones de DRX de NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA evidenciaron que ambas estructuras son monoclinicas, con grupo espacial P21/m y C2/m respectivamente. En el patrón de difracción correspondiente al polvo de NTO<sub>237</sub>-MA, se observaron trazas correspondientes a un 4% de la otra estructura de titanato de sodio (NTO<sub>2613</sub>). Finalmente, el análisis del patrón de difracción del NTO<sub>2613</sub>-MA mostró la presencia de trazas de una fase de TiO<sub>2</sub> rutilo (3%).

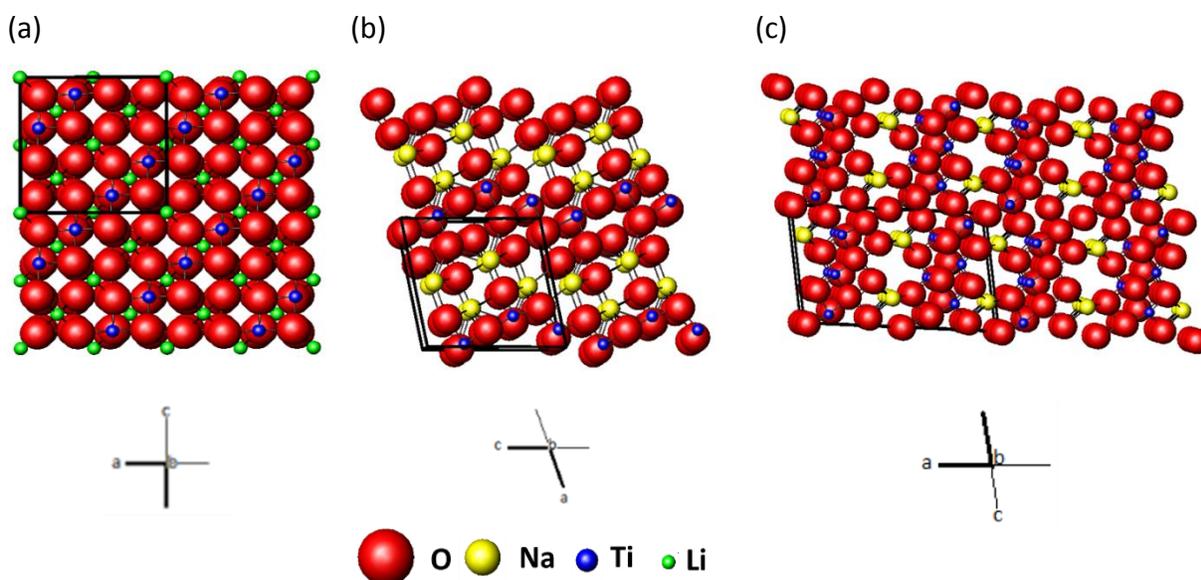
Los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento por el método de Rietveld se muestran en la Tabla 3.1, los cuales fueron comparados y están en concordancia con los ya descritos por S. Huang *et al* [14] y R. Dominko *et al* [21].

**Tabla 3.1.** Parámetros de red de los titanatos de metales alcalinos sintetizados, obtenidos a partir del refinamiento por el método Rietveld de los patrones de difracción experimentales.

Material	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	Volumen celda unidad [Å <sup>3</sup> ]
LTO-MA	8,3547(4)	8,3547(4)	8,3547(4)	90,0000	583,2
NTO <sub>237</sub> -MA	8,5849(4)	3,8042(9)	9,1418(9)	101,5762(9)	299,3
NTO <sub>2613</sub> -MA	15,1014(5)	3,7408(1)	9,1644(3)	99,0654(5)	517,7

\*Entre paréntesis se coloca el error asociado al ajuste de los parámetros de red.

En la Figura 3.2 se representan las estructuras cristalinas obtenidas mediante el uso del programa *ATOMS* a partir de las coordenadas atómicas refinadas.



**Figura 3.2:** Representaciones esquemáticas de la estructuras cristalinas de (a) LTO-MA, (b) NTO<sub>237</sub>-MA y (c) NTO<sub>2613</sub>-MA, reconstruidas a partir de las posiciones atómicas refinadas por el método Rietveld (cuatro celdas unidades replicadas en el plano  $ac$ ). El recuadro negro corresponde a la celda unidad de cada estructura cristalina. En todas las figuras, el eje  $b$  sale del plano de la estructura.

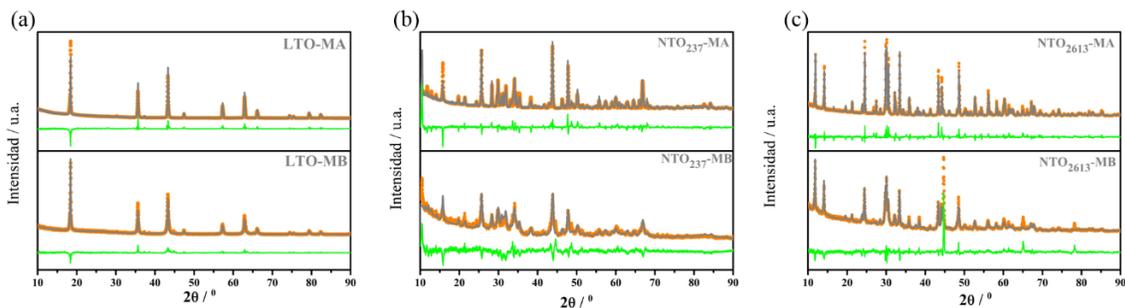
En la Figura 3.2a se representa la estructura cristalina del LTO-MA, donde el eje  $b$  sale fuera del plano de la figura. Se pueden observar canales continuos entre los cuatro átomos de oxígeno por los cuales la difusión de ion litio puede ser posible. Debido a que la estructura

del LTO es cúbica centrada en las caras, la difusión de ion litio puede ocurrir en cualquier dirección perpendicular a cada cara (efecto isotrópico), lo que puede resultar en una propiedad interesante de este material, ya que la capacidad de almacenamiento teórica de ion litio puede alcanzarse con mayor facilidad, en comparación con los otros titanatos de sodio, los cuales no presentan ese tipo de característica en su estructura.

En la Figura 3.2b se representa la estructura cristalina de  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$ . A lo largo del eje  $b$ , se pueden observar canales pequeños entre los átomos de sodio. La ubicación de cationes de sodio en la estructura de los canales puede generar repulsión electrostática al ingreso de cationes de litio dificultado el almacenamiento de ion litio en este tipo de materiales. En las otras direcciones (ejes  $a$  y  $c$ , imágenes no mostradas), fue posible observar que la estructura es más compacta, y no se evidencia la presencia de canales, por lo que la difusión de ion litio puede verse fuertemente impedida.

En la Figura 3.2c se representa la estructura cristalina de  $\text{NTO}_{2613}\text{-MA}$  en la cual se pueden observar dos tipos de canales diferentes: un pequeño canal rómbico, entre los átomos de oxígeno en la esquina de la celda unidad y otro canal más grande cuasi-rectangular, delimitado por dos átomos de sodio. Ambos tipos de canales pueden ofrecer dos caminos diferentes para la inserción de ion litio, motivo por el cual se puede esperar una mejor respuesta de este material al proceso de carga-descarga de litio.

Para determinar el efecto producido por la molienda en la estructura cristalina, se realizaron estudios de DRX a las muestras que fueron molidas en el molino de bolas por 5 minutos. A partir de los resultados del ajuste realizado por el método Rietveld, se determinó que las muestras molidas no presentaron cambios estructurales, es decir, después de ser post-tratadas con molienda en molino de bolas conservaron la cristalinidad original. En la Figura 3.3 se muestran en forma comparativa los patrones de DRX de todos los materiales (MA y MB).



**Figura 3.3:** Patrones de DRX de todos los titanatos de metales alcalinos sintetizados (MA) y posteriormente molidos en molino de bolas (MB) (puntos naranjas), ajuste realizado por el método de Rietveld (línea gris), diferencia entre el ajuste y los datos experimentales (línea verde).

Las fases cristalinas de los titanatos de metales alcalinos sintetizados (MA) fueron también estudiadas mediante espectroscopia Raman. En la Figura 3.4 se representan los espectros obtenidos para cada muestra, presentando diferentes características dependiendo del titanato analizado. Para el caso del LTO-MA, los picos anchos con máximo en 234,6; 269,1; 340,6; 430,3 y 673,7  $\text{cm}^{-1}$  están en concordancia con los modos vibracionales correspondientes a la estructura de espinela ( $A_{1g} + E_g + 3F_{2g}$  respectivamente), reportados en bibliografía [16, 21]. Los espectros obtenidos para los titanatos de sodio coinciden perfectamente con los reportados por Bugun *et al.* [16]. El espectro correspondiente al  $\text{NTO}_{2613}$ -MA tiene muchas bandas bien definidas y de alta intensidad a bajas frecuencias. En ambos titanatos de sodio se encontraron bandas a 660 y 680  $\text{cm}^{-1}$ , las cuales se deben al estiramiento de Ti-O-Ti en el eje que comparte con el octaedro  $\text{TiO}_6$ . Las bandas a 275  $\text{cm}^{-1}$ , corresponden a vibraciones de estiramiento entre los átomos de sodio y oxígeno [22].

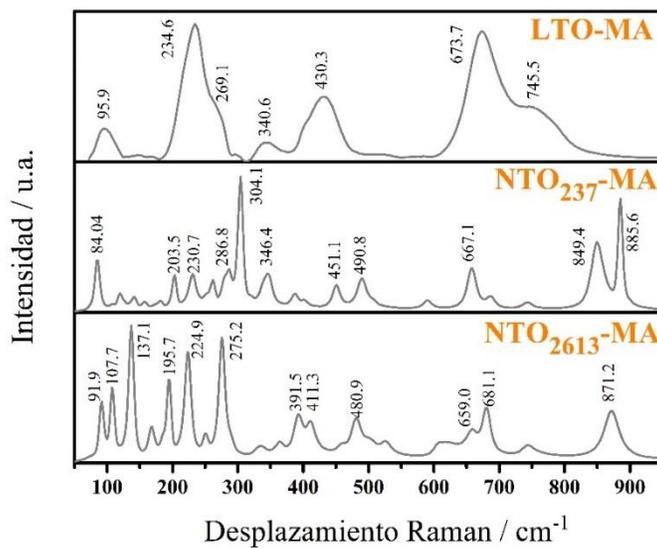
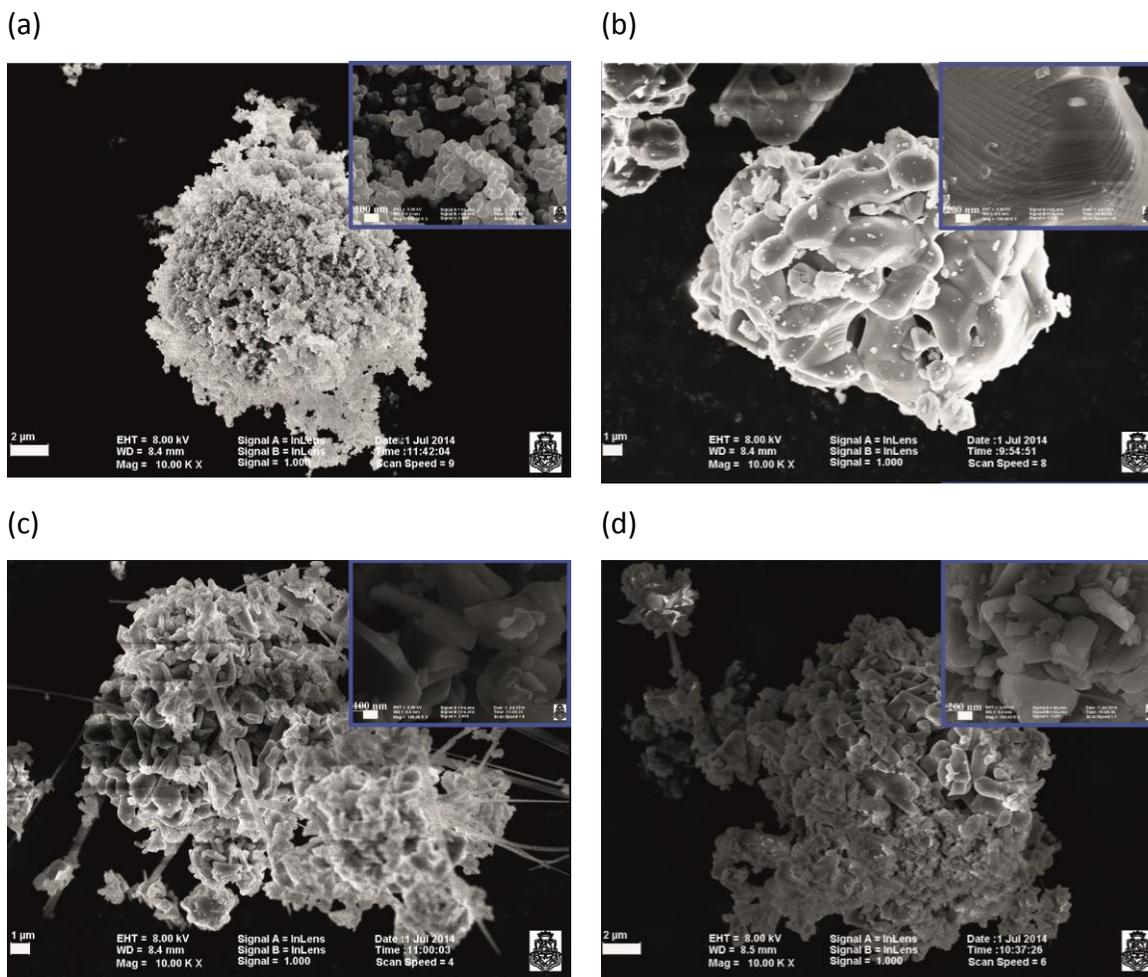


Figura 3.4: Espectros Raman de los tres titanatos de metales alcalinos sintetizados.

A partir de los resultados obtenidos de los ajustes Rietveld de los patrones de DRX y de los espectros Raman, se pudo evidenciar la formación de titanatos de metales alcalinos con alto grado de cristalinidad y pureza.

La morfología de los polvos sintetizados fue analizada por MEB, cuyas imágenes se muestran en la Figura 3.5. Estas imágenes revelan que en los tres casos, el reactivo de partida ( $\text{TiO}_2$  anatasa) con morfología esférica (Figura 3.5a) fue transformado en un material con morfología completamente diferente al someterlo a las condiciones de síntesis descritas. La imagen correspondiente al polvo de LTO-MA (Figura 3.5b) muestra que el material presenta una estructura macro-porosa. A magnificaciones mayores se puede observar que el material obtenido presenta una muy buena cristalización presentando una morfología “escalonada” (mostrado en recuadro arriba). Ambos titanatos de sodio (Figuras 3.5c y d) presentaron una morfología filamentosa con diferentes tamaños de partícula, siendo para el  $\text{NTO}_{237}$ -MA principalmente una morfología tipo agujas mientras que en el  $\text{NTO}_{2613}$ -MA se formaron unas estructuras en forma de varillas de 2  $\mu\text{m}$  de longitud aproximadamente. Ambas muestras también presentaron una estructura porosa. A partir de éstas imágenes de MEB, y de otras magnificaciones y zonas tomadas a fin de realizar un análisis estadístico y cuyas imágenes no se muestran, fue posible asignar un promedio de tamaño de partículas representativo de

cada material. El diámetro de partícula promedio que se obtuvo fue de: 16  $\mu\text{m}$  para el caso de LTO y NTO<sub>2613</sub> y de 20  $\mu\text{m}$  para el caso de NTO<sub>237</sub>-MA.



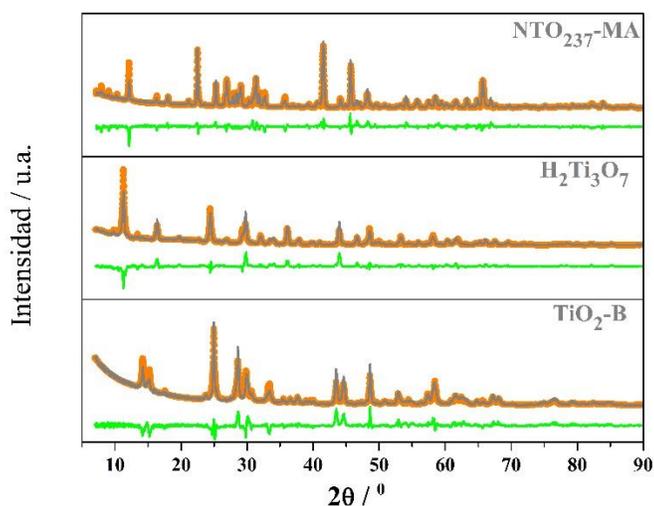
**Figure 3.5.** Imágenes de MEB de (a) TiO<sub>2</sub> anatasa (material precursor en la síntesis); (b) LTO-MA; (c) NTO<sub>237</sub>-MA y (d) NTO<sub>2613</sub>-MA. Magnificación: 10.000 X. En cada figura se incluye la ampliación de las imágenes a 200 nm.

### 3.3.2. Caracterización estructural y morfológica de H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y TiO<sub>2</sub>-B.

En la Figura 3.6, se muestran los patrones de DRX correspondientes a la secuencia de materiales H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y TiO<sub>2</sub>-B preparados utilizando como precursor el NTO<sub>237</sub>-MA junto con el ajuste realizado por el método Rietveld. Los patrones correspondientes al H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y TiO<sub>2</sub>-B presentan los picos característicos referenciados en las fichas empleadas para realizar los ajustes (ICSD #75711 y #41056 respectivamente). Ambas estructuras monoclinicas corresponden al grupo espacial C2/m. Para el caso del H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, se observó el 3% de la fase del

precursor utilizado ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) remanente como impureza. En cambio, en el caso del  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , el grado de conversión desde su correspondiente precursor fue del 100%.

En la Tabla 3.2 se informan los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento por el método Rietveld de los patrones de difracción correspondientes al  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$  precursor, y a  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{TiO}_2\text{-B}$ . Se obtuvo una excelente concordancia con valores reportados en bibliografía [17]. Es posible observar, que cuando se sintetiza  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  a partir de  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$  sin cambios en la estructura cristalina, el intercambio por un catión más pequeño ( $\text{H}^+$ ) produce un aumento de aproximadamente el doble en el volumen de la celda del nuevo compuesto. Por este motivo, los resultados electroquímicos son prometedores para este material debido que se espera que la difusión de ion litio a través de sus canales se vea facilitada, en comparación con su material precursor ( $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$ ).



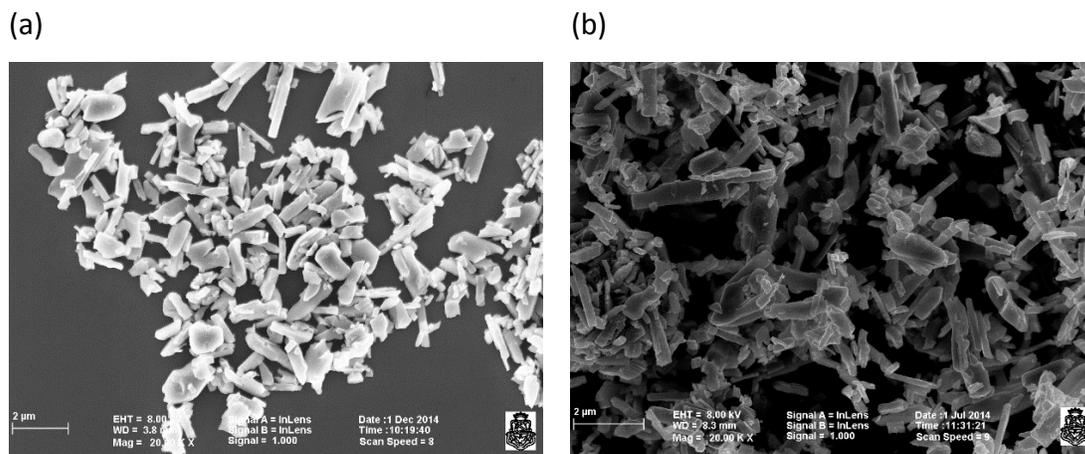
**Figura 3.6:** Patrones de DRX de los materiales sintetizados a partir de  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (puntos naranjas), ajuste realizado a partir del método de Rietveld (línea gris), diferencia entre el ajuste y los datos experimentales (línea verde).

**Tabla 3.2.** Parámetros de red para NTO<sub>237</sub>-MA, H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y TiO<sub>2</sub>-B, obtenidos a partir del refinamiento por el método Rietveld de los patrones de difracción experimentales.

Material	$a$ [Å]	$b$ [Å]	$c$ [Å]	$\beta$ [°]	Volumen celda unidad [Å <sup>3</sup> ]
NTO <sub>237</sub> -MA	8,5849(4)	3,8042(9)	9,1418(9)	101,5762(9)	299,3
H <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	16,0380(7)	3,7533(1)	9,1982(5)	101,4439(9)	553,7
TiO <sub>2</sub> -B	12,1787(2)	3,7412(4)	6,5249(3)	107,0542(6)	297,3

*\*Entre paréntesis se coloca el error asociado al ajuste de los parámetros de red.*

La Figura 3.7 muestra imágenes de MEB de los polvos sintetizados a partir del NTO<sub>237</sub>-MA, (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y TiO<sub>2</sub>-B). Es posible observar en las imágenes que los polvos obtenidos presentan morfología similar, es decir partículas en forma de varillas de tamaño uniforme de aproximadamente 1-2  $\mu\text{m}$  de longitud.



**Figure 3.7.** Imágenes de MEB de (a) H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y (b) TiO<sub>2</sub>-B. Magnificación: 10.000 X.

### 3.3.3. Análisis electroquímico de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Na<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub> y Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> y el efecto del post-tratamiento en molino de bolas.

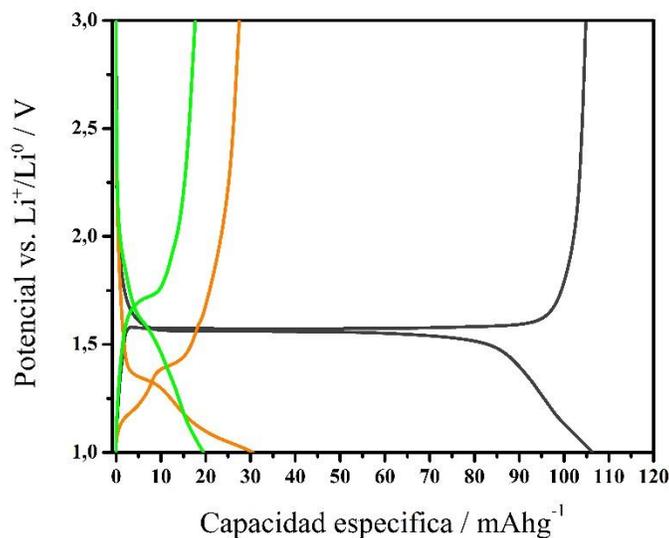
Para estudiar la capacidad de almacenamiento de ion litio de los diferentes titanatos sintetizados con el fin de emplearse como electrodos negativos en BILs (LTO-MA, NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA), se realizaron experimentos de carga-descarga galvanostática (CDG). A partir

de estos experimentos, se puede obtener una información adicional derivando la carga involucrada en cada proceso respecto al potencial. La capacidad diferencial ( $Q_{diff}$ ) es considerada una herramienta útil para estudiar la degradación de los materiales, y se calcula según la Ecuación 3.4:

$$Q_{diff} = \frac{1}{Q_{max}} \frac{dQ}{dV} \quad [3.4]$$

donde  $\frac{dQ}{dV}$  es la derivada de la carga almacenada (proceso de carga) o la carga extraída (proceso de descarga) respecto del potencial de la celda,  $Q_{max}$  es la carga (o descarga) inicial obtenida a 0,5 C. Cuando la capacidad diferencial es representada en función del potencial, los picos de las curvas resultantes, están relacionados con los procesos específicos de intercalación de ion litio en el material anódico [23].

La Figura 3.8 muestra la variación del potencial en función de la capacidad específica correspondiente al décimo ciclo de CDG para cada material activo.



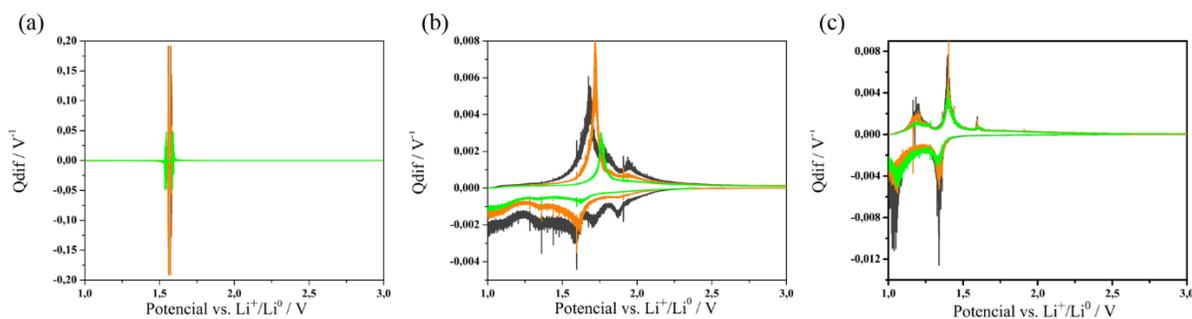
**Figura 3.8:** Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Código de colores: LTO-MA (gris),  $\text{NTO}_{237}$ -MA (verde) y  $\text{NTO}_{2613}$ -MA (naranja).

El electrodo preparado utilizando LTO-MA como material activo mostró la mayor capacidad específica de almacenamiento de carga (aproximadamente  $100 \text{ mAh g}^{-1}$  a 0,5 C), en comparación con los otros dos titanatos de sodio estudiados ( $20 \text{ mAh g}^{-1}$  para  $\text{NTO}_{237}$ -MA

y 30 mAh g<sup>-1</sup> para NTO<sub>2613</sub>-MA). Por otra parte, el potencial de intercalación/de-intercalación de ion litio ocurre a 1,55 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> y se mantiene constante a lo largo de prácticamente todo el proceso de cargado (o descargado). Este proceso de intercalación/de-intercalación de litio a potencial constante también se puede observar en la Figura 3.9a en los gráficos de la capacidad diferencial. El LTO-MA presentó un comportamiento ideal, donde la posición del pico se mantiene invariable a lo largo de los sucesivos ciclos evidenciando un proceso reversible de transición de fase. El proceso de intercalación/de-intercalación de ion litio ocurre a un potencial aproximadamente de 1,55 V como consecuencia del proceso óxido-reducción de Ti(IV)/Ti(III) [10], mientras que el proceso de intercalación/de-intercalación de ion litio en los titanatos de sodio ocurre a valores diferentes de potencial. En el caso del NTO<sub>237</sub>-MA, el proceso ocurre a aproximadamente a 1,7 V. Para el caso del NTO<sub>2613</sub>-MA, la intercalación de iones litio ocurre a potenciales más bajos, presentando dos mesetas a 1,4 y 1,1 V. En la bibliografía consultada se informa que la intercalación de ion litio en Na<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> se debe a dos transiciones de fase [15, 24]. Dado que los sitios de inserción de iones litio no se conocían en la estructura, Zhao *et al.* realizó un estudio de primeros-principios para entender este fenómeno [25]. Los autores establecieron que los iones litio comenzaban a intercalarse dentro de los canales pequeños rómbicos del NTO<sub>2613</sub>-MA, y sólo a mayores concentraciones de Li<sup>+</sup>, se comenzaban a ocupar los sitios más amplios en los canales con forma cuasi-rectangular. Esta característica estructural del NTO<sub>2613</sub>-MA ya fue mencionada en el análisis de su estructura de la Figura 3.2c. Así mismo, estos autores determinaron que la difusión en esos canales largos era limitada por una barrera energética de 1,4 eV.

A partir de las curvas de capacidad diferencial (Figura 3.9c) en diferentes ciclos de carga-descarga del electrodo, es posible responsabilizar la pérdida de capacidad de carga a estos procesos que ocurren a potenciales más bajos, según propone Dominko *et al.* [21]. La intensidad del pico catódico no parece modificarse por el envejecimiento del electrodo en contraste con la del pico anódico, que disminuye significativamente desde el primer ciclo hasta el ciclo número 28. Este efecto puede explicarse a partir de los cálculos teóricos realizados por Zhao *et al.* [25], donde se postula que los iones litio se están intercalando en

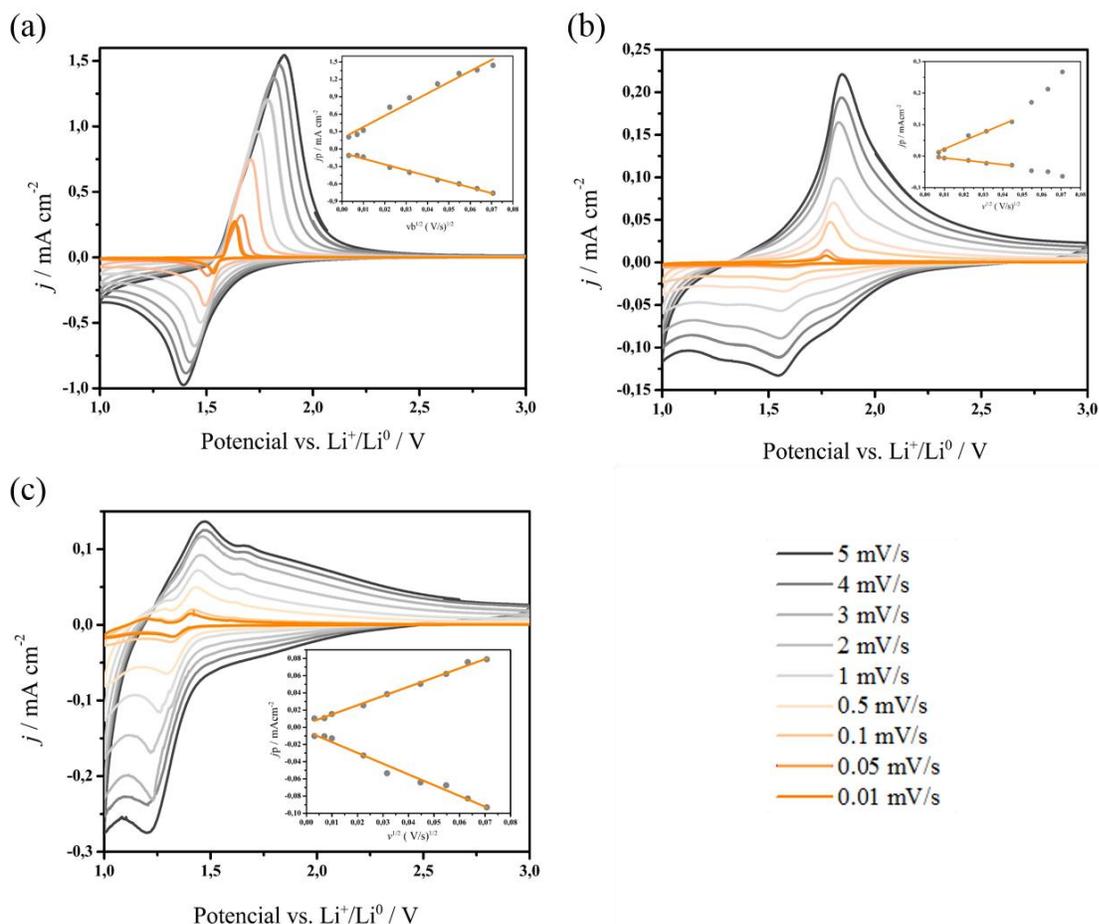
los canales grandes sólo a una mayor cantidad de litio intercalada, pero tienen la energía suficiente para de-intercalarse en el proceso de descarga.



**Figura 3.9:** Curvas de carga diferenciada (o diferencial) a 0,5 C de corriente para (a) LTO-MA, (b) NTO<sub>237</sub>-MA y (c) NTO<sub>2613</sub>-MA para el 1er ciclo (gris), 11vo ciclo (naranja) y el 28vo ciclo (verde).

Además, es posible observar una mayor separación en las mesetas de potencial en las curvas de carga-descarga y entre el pico catódico y anódico en los gráficos de capacidad diferenciales en ambos titanatos de sodio, reflejándose un comportamiento más irreversible en los procesos de intercalación/de-intercalación de ion litio en tales materiales.

Las propiedades cinéticas de los materiales sintetizados se estudiaron mediante voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido. La Figura 3.10 muestra que los perfiles de VC son muy diferentes para cada material estudiado.



**Figura 3.10:** Perfiles de densidad de corriente  $j$  (mA cm<sup>-2</sup>) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido de potencial (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5 mV s<sup>-1</sup>) entre 3,0 y 1,0 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> de (a) LTO-MA (b) NTO<sub>237</sub>-MA y (c) NTO<sub>2613</sub>-MA. En el inserto se muestra la dependencia entre las corrientes de pico anódicas (valores positivos) y catódicas (valores negativos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

La forma de los picos de corriente obtenidos (curva de densidad de corriente en función del potencial) da una idea de la cinética del proceso electroquímico de inserción/deinserción de iones litio que ocurre como consecuencia de la reacción de óxido-reducción (Ti(IV)/Ti(III)) en el material activo del electrodo. La forma angosta y bien definida de los picos se puede asociar con un proceso electroquímico rápido que se produce a un potencial específico. Por otro lado, un pico ancho (o una envolvente de varios picos) en el gráfico de densidad de corriente en función del potencial revela procesos más complejos que involucran más sitios energéticos o procesos con cinéticas más lentas. Este último comportamiento fue el que se observó en ambos titanatos de sodio sintetizados, particularmente para el proceso

de inserción de ion litio (correspondiente al pico catódico). Mientras que en el VC para el LTO-MA se observó una respuesta completamente diferente. El electrodo negativo preparado con LTO-MA mostró el perfil más reversible, indicado por la forma de los picos y por la poca diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico. Además de los picos más agudos de corriente catódica y anódica, el LTO-MA mostró un aumento casi lineal de la densidad de corriente con el potencial, al inicio de ambos picos de corriente. Estas características permiten inferir procesos de inserción/de-inserción que están limitados por una etapa resistiva y que se extienden hasta alcanzar la densidad de corriente máxima. Cabe mencionar que las limitaciones del proceso debido a la activación de la transferencia de carga o al transporte de masa, corresponden a un típico incremento de forma cuasi-exponencial en la densidad de corriente. Sin embargo, es importante remarcar que el comportamiento óhmico, que se evidencia por la variación lineal de la corriente con el potencial en el inicio de los picos anódicos para todas las velocidades de barrido, puede también estar asociado a un fenómeno resistivo ocasionado por alguna película (poco conductora) sobre la superficie del electrodo.

El electrodo preparado con  $\text{NTO}_{237}$ -MA presentó un pico anódico bien definido mientras que en el sentido catódico (proceso de inserción de ion litio) se observó un pico ancho envolvente con dos hombros relacionados a otros procesos catódicos, lo que fue claramente observado en la curva de capacidad diferencial (Figura 3.9b). El electrodo de  $\text{NTO}_{2613}$ -MA es el único material de electrodo que mostró dos picos anódicos, mejor resueltos a velocidades de barrido más bajas, lo que indica que están ocurriendo dos procesos de intercalación de litio, en concordancia con las dos mesetas observadas en las curvas de CDG. Es importante remarcar que hay dos picos pequeños aproximadamente a 1,7 V y 1,1 V asociados a otros procesos óxido-reducción que pueden estar relacionados con reacciones superficiales catalíticas, como la descomposición del electrolito [15].

Para los titanatos estudiados, el potencial de pico de la cupla óxido-reducción  $\text{Ti(IV)/Ti(III)}$  observada en los gráficos de VC a la velocidad de barrido más baja se corresponde adecuadamente con el potencial de intercalación obtenidos de las curvas de CDG para cada electrodo. Cuando se incrementa la velocidad de barrido, el pico catódico se desplaza hacia potenciales menores y el pico anódico a potenciales mayores. Esto indica que a velocidades

de barrido más altas el proceso óxido-reducción se vuelve más irreversible (mayor separación entre los potenciales de ambos picos), no permitiendo completar los procesos de intercalación/de-intercalación de iones litio en la matriz del ánodo.

Para realizar el análisis cinético de los materiales activos, se determinó la dependencia de la corriente de la corriente de pico  $i_p$  con la velocidad de barrido ( $v$ ). Cuando la velocidad de la reacción de transferencia de carga está controlada (o limitada) por un proceso de transporte de material difusional, las corrientes de pico de ambos procesos presentan una dependencia lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido  $v^{1/2}$  [26], de acuerdo a la siguiente ecuación (para procesos reversibles).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 A n^{3/2} C_0 D^{1/2} v^{1/2} \quad [3.5]$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción de transferencia de carga (1 electrón por cada centro Ti(IV)),  $C_0$  es la concentración de  $\text{Li}^+$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión de ion litio,  $A$  es el área real calculada a partir de los tamaños de partícula obtenidos de las imágenes de MEB y de la masa de material activo presente en el disco de electrodo de trabajo y  $v$  es la velocidad de barrido. En la Figura 3.10 (a, b y c) se representó en el inserto, la relación entre  $i_p$  y  $v^{1/2}$  para cada electrodo. Para el caso de LTO-MA y  $\text{NTO}_{2613}$ -MA, la relación entre ambas variables fue lineal en todo el intervalo de velocidades de barrido aplicadas, indicando que el proceso es controlado por difusión en el rango de velocidades de barrido analizadas. Mientras que para el caso de  $\text{NTO}_{237}$ -MA la relación lineal entre  $i_p$  y  $v^{1/2}$  se observó para velocidades de barrido bajas, pero para velocidades de barrido más altas (a partir de  $2 \text{ mV s}^{-1}$ ) y más evidenciado en los procesos anódicos, se observó una dependencia lineal de la  $i_p$  con la velocidad de barrido ( $v$ ). Este fenómeno es observado cuando hay una mezcla de procesos involucrados asociados a procesos de difusión y de adsorción (procesos que ocurren a diferentes velocidades). A partir de la relación lineal entre  $i_p$  vs.  $v^{1/2}$ , se calculó el valor del coeficiente de difusión aparente ( $D_{\text{Li}^+}$ ), tanto para el proceso de inserción (pico catódico) como el de de-inserción (pico anódico) en todos los materiales de electrodo y los valores obtenidos se muestran en la Tabla 3.3. Los valores obtenidos están en el intervalo de  $10^{-10}$ - $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , y son significativamente más pequeños que los valores habituales para difusión

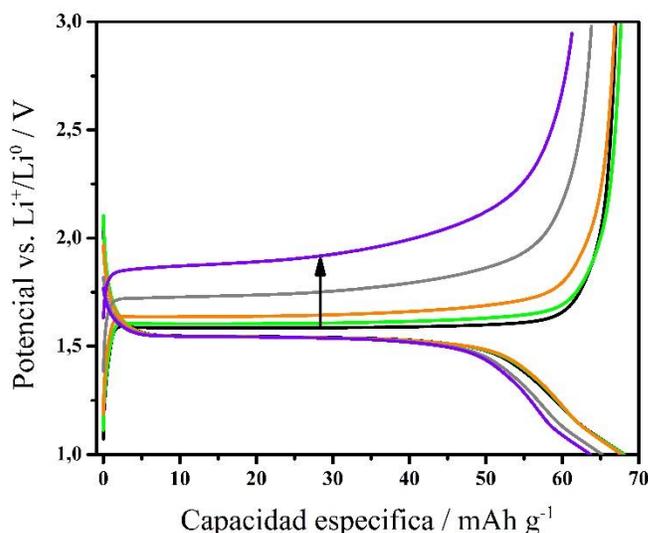
de especies iónicas en soluciones acuosas ( $10^{-5}$ - $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), por lo que son representativos de procesos de difusión dentro de una matriz sólida.

El LTO-MA presentó los valores de  $D_{\text{Li}^+}$  más altos, indicando que la difusión de iones litio en la matriz del material es mayor respecto a los otros materiales.

**Tabla 3.3.** Coeficientes de difusión aparentes de ion litio para los procesos catódicos y anódicos (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), obtenidos a partir del análisis de  $i_p$  vs  $v^{1/2}$  en los experimentos de VC para todos los titanatos de metales alcalinos sintetizados.

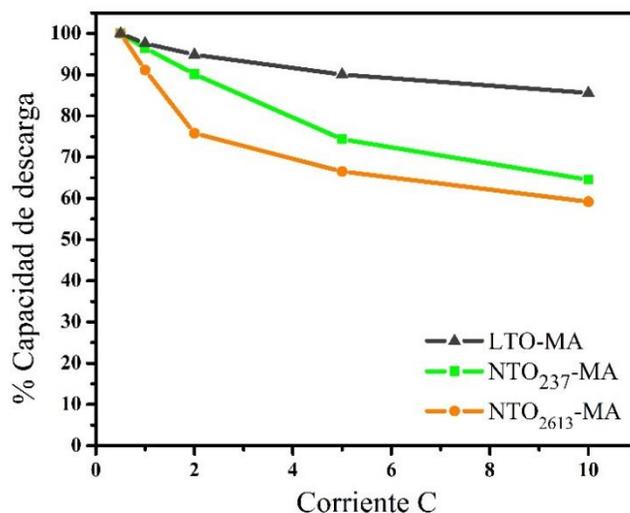
Electrodo	$D_{\text{Li}^+ \text{ catod}}$	$D_{\text{Li}^+ \text{ anod}}$
LTO-MA	$3,35 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-10}$
NTO <sub>237</sub> -MA	$7,73 \times 10^{-15}$	$1,06 \times 10^{-13}$
NTO <sub>2613</sub> -MA	$2,11 \times 10^{-13}$	$1,55 \times 10^{-13}$

Para estudiar la cinética de los procesos de descarga de todos los titanatos sintetizados, se realizaron experimentos de CDG aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y variando la corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5 y 10 C), realizando un ciclo de carga-descarga a cada valor de corriente C (experimentos de RC). En la Figura 3.11 se muestran las curvas de CDG obtenidas para el LTO-MA a diferentes valores de C de descarga y a corriente C de carga constante, pudiéndose observar dos fenómenos. En primer lugar, es posible observar que a medida que aumenta la corriente de descarga C, el proceso de de-intercalación de iones litio se vuelve más irreversible, ocurriendo a un potencial cada vez mayor (indicado con una flecha en la figura). Mientras que para cada proceso de carga realizado a una corriente constante de 0,5 C, el potencial de intercalación de ion litio se mantiene invariante. Por otro lado, se puede observar que la capacidad específica de descarga del electrodo disminuye cuando la corriente de descarga aumenta a corriente de carga constante. Cabe mencionar, que los resultados mostrados son similares a los obtenidos para ambos titanatos de sodio sintetizados.



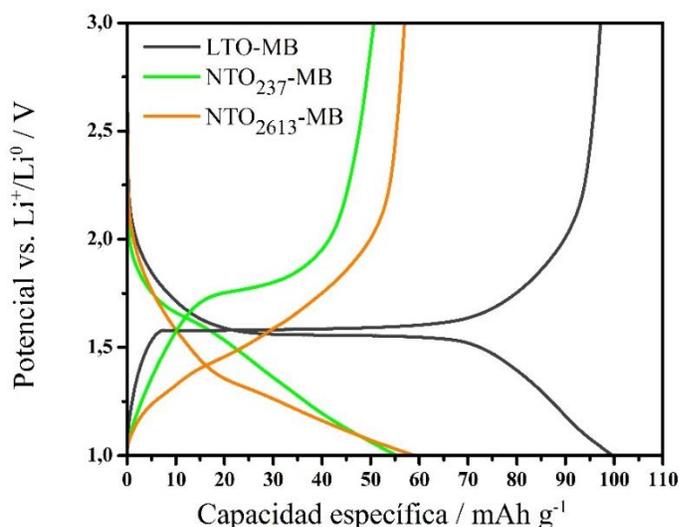
**Figura 3.11:** Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al LTO-MA realizadas a 0,5 C (cargas) y a 0,5; 1; 2; 5 y 10 C (descargas) entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Código de colores: 0,5 C (negro), 1 C (verde), 2 C (naranja), 5 C (gris) y 10 C (violeta). La flecha negra, indica el aumento del potencial de meseta de descarga debido al incremento en el valor de la corriente C.

En la Figura 3.12 se muestra a modo de resumen y ejemplificación, los valores de capacidad de descarga (en porcentaje respecto a la capacidad inicial de descarga a una corriente de 0,5 C) en función de los valores de corriente de descarga C para todos los materiales sintetizados. En todos los casos analizados es posible observar que la capacidad específica de descarga disminuye conforme aumenta la corriente de descarga. Particularmente el LTO-MA es el material que presenta la menor pérdida en la capacidad de descarga, hecho que es posible relacionar con los valores de coeficiente de difusión obtenidos para este material que resultaron ser marcadamente mayores que los titanatos de sodio, permitiendo que el proceso de descarga ante gran demanda energética sea eficiente para este material a diferencia de los titanatos de sodio, que no entregan en el proceso de descarga a altas corrientes, los iones litio incorporados en el proceso de carga.



**Figura 3.12:** Porcentaje de capacidad de descarga en función de la corriente de descargado (C). Código de colores LTO-MA (gris), NTO<sub>237</sub>-MA (verde) y NTO<sub>2613</sub>-MA (naranja).

Debido a la baja capacidad específica obtenida en los materiales sintetizados, en relación a las capacidades específicas teóricas de cada uno de ellos de 175; 178 y 247,5 mAh g<sup>-1</sup> para LTO-MA, NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA, respectivamente, se realizó una molienda en molino de bolas por 5 minutos con el fin de disminuir el tamaño de partícula e intentar exponer una mayor área superficial por unidad de masa del material activo, para la intercalación de ion litio. En la Figura 3.13 se muestran las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo para los tres titanatos molidos bajo las condiciones descritas en la Sección 3.2.1 y denominados LTO-MB, NTO<sub>237</sub>-MB y NTO<sub>2613</sub>-MB.

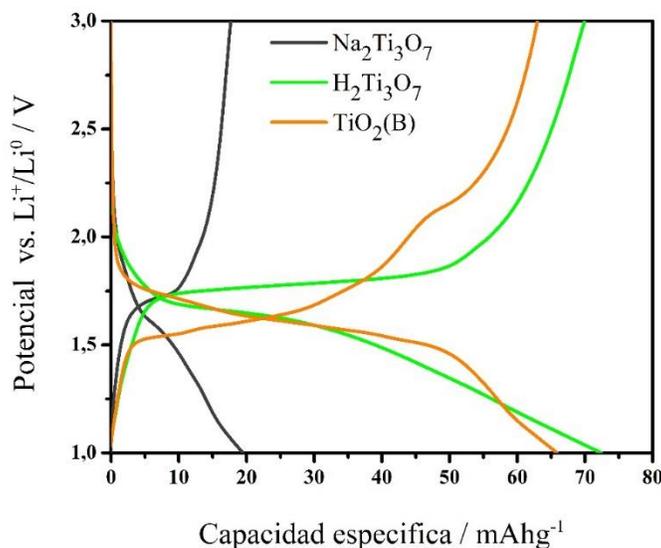


**Figura 3.13:** Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Código de colores: LTO-MB (gris), NTO<sub>237</sub>-MB (verde) y NTO<sub>2613</sub>-MB (naranja)

En el caso los titanatos de sodio la capacidad específica obtenida aumentó 175 y 100% (NTO<sub>237</sub>-MB y NTO<sub>2613</sub>-MB respectivamente), respecto de los materiales tan solo molidos en mortero de ágata (Figura 3.8). La intercalación de ion litio en los materiales molidos en molino de bolas, se vio incrementada gracias a la exposición de mayor área superficial, teniendo en cuenta que estos materiales poseen restricciones en cuanto a los caminos disponibles para la difusión de los iones litio (descripto previamente). Cabe recordar que estos materiales presentaron igual cristalinidad que los materiales solo molidos en mortero de ágata. Por el contrario, en el caso del LTO-MB la capacidad específica no mostró un incremento respecto al material molido en mortero. Este resultado puede interpretarse considerando que la difusión de ion litio a través de los canales estructurales ya está facilitada debido al efecto isotrópico en su estructura cristalina, por lo tanto, la capacidad específica se mantuvo prácticamente constante e independiente del proceso de molienda a bajas energías.

### 3.3.4. Análisis de la capacidad de almacenamiento de carga de la serie $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y $\text{TiO}_2\text{-B}$ .

Se analizó la capacidad de almacenamiento de los materiales de titanato de hidrógeno y óxido de titanio-B preparados a partir del  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$  como precursor, según lo descrito en la Sección 3.2.2. En la Figura 3.14 se muestran las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo para los dos nuevos materiales  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{TiO}_2\text{-B}$  y para  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$  a modo comparativo. Como era de esperar a partir del análisis estructural realizado para esta serie de materiales (descritos en la Sección 3.3.2), la capacidad específica de almacenamiento de ion litio en el titanato de hidrogeno fue de  $72 \text{ mAh g}^{-1}$ , que representa un valor 3,6 veces mayor respecto a la de su precursor ( $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$ ). Ambos materiales presentaron la misma energética de los procesos de intercalación de ion litio, evidenciado por similares valores de la meseta de potencial electroquímico, a la que ocurre el proceso de inserción/de-inserción. Asimismo, la capacidad específica de almacenamiento del  $\text{TiO}_2\text{-B}$  fue de  $66 \text{ mAh g}^{-1}$ , similar a la del titanato de hidrógeno, hecho que puede atribuirse a que ambos ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{TiO}_2\text{-B}$ ) poseen el mismo tamaño de partícula promedio y a su vez son considerablemente más pequeñas que las de su precursor inicial ( $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$ ), lo que permite exponer una mayor área superficial por unidad de masa, a la solución electrolítica.



**Figura 3.14:** Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Código de colores  $\text{NTO}_{237}\text{-MA}$  (negro),  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (verde) y  $\text{TiO}_2\text{-B}$  (naranja)

El intercambio de iones sodio por iones de hidrógeno en una estructura de titanato de sodio es una técnica prometedora para la síntesis de materiales activos con canales más grandes en la estructura cristalina, lo que resulta en una ventaja provechosa para la inserción/de-inserción de ion litio en la misma.

### 3.4. Conclusiones

En el presente capítulo, se presentaron resultados correspondientes a una caracterización estructural, morfológica y electroquímica para dos tipos de titanatos de sodio, un titanato de litio, un titanato de hidrógeno y un óxido de titanio. A partir de los resultados obtenidos, se identificaron propiedades que afectan a los procesos de intercalación/de-intercalación de ion litio en los diferentes titanatos de metales alcalinos. A partir de los análisis realizados por DRX, espectroscopia Raman e imágenes de MEB obtenidas de los polvos sintetizados, es posible decir que las síntesis de los diferentes titanatos de metales alcalinos se llevaron a cabo con altos porcentajes de pureza y cristalinidad. A partir de los experimentos de CDG de los electrodos preparados con cada material activo, se evidenció que el LTO-MA presentó la mayor capacidad de almacenamiento de ion litio ( $100 \text{ mAh g}^{-1}$ ) junto con el mayor coeficiente de difusión de ion litio dentro de la estructura cristalina, y con ello la mejor respuesta en los experimentos a alta velocidad (o intensidad de corriente) de descarga (experimentos de RC). Este hecho se atribuye a la posibilidad de difusión de ion litio a través de sus tres canales ubicados a lo largo de cada eje en la estructura cristalina de tipo cúbica centrada en las caras (efecto isotrópico para el proceso difusional). La molienda moderada en molino de bolas no mejoró sustancialmente la capacidad específica de almacenamiento del titanato de litio, a diferencia de los otros dos titanatos de sodio sintetizados (NTO<sub>237</sub>-MA y NTO<sub>2613</sub>-MA), donde la capacidad específica de almacenamiento de ion litio aumentó prácticamente el doble en ambos casos. Además, a partir de un intercambio de los iones sodio en NTO<sub>237</sub>-MA por protones en medio ácido, se sintetizó el titanato de hidrógeno H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, y posteriormente a partir de un tratamiento térmico de este último se obtuvo TiO<sub>2</sub>-B. Ambos materiales fueron obtenidos con alto grado de pureza y cristalinidad, y con un tamaño de partícula uniforme. Los resultados electroquímicos obtenidos (curvas de CDG) para esta serie de materiales, mostraron que el intercambio de

cationes (iones sodio por protones) generó canales difusionales mayores (hecho evidenciado en el aumento del tamaño de la celda unidad) y con ello un aumento en la capacidad específica de almacenamiento de ion litio.

En la búsqueda de materiales de ánodo dentro de la familia de los óxidos de titanio que actúen adecuadamente como matriz para la intercalación de iones litio, un candidato prometedor encontrado ha sido la espinela de titanato de litio  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , material que permite la intercalación altamente reversible de hasta tres iones litio por fórmula unidad. A pesar de muchas ventajas ya nombradas para este material, las propiedades aislantes inherentes de este óxido de titanio como matriz, van en detrimento de los requerimientos de un alto rendimiento en potencia para las baterías de ion litio con ánodos de titanatos de litio.

En los siguientes capítulos se abordarán diferentes estrategias a fin de optimizar diferentes métodos sintéticos de este material, con el objeto de obtener un LTO con cristalinidad, tamaño de partícula, y conductividad eléctrica óptimos para el mejor rendimiento de este material en aplicaciones de almacenamiento de energía.

### 3.5. Referencias

- [1] K. Che Hsiao, S. Liao and J. Chen. *Microstructure effect on the electrochemical property of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as an anode material for lithium-ion batteries*. *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7242–7247.
- [2] T. Yuan, Z. Tan, C. Ma, J. Yang, Z. Ma, and S. Zheng. *Challenges of Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for Lithium-Ion Battery Industrial Applications*. *Adv. Energy Mater.* (2017) 1601625.
- [3] R. Dominko, L. Dupont, M. Gaberscek, J. Jamnik and E. Baudrin. *Alkali hexatitanates— $\text{A}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  ( $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ ) as host structure for reversible lithium insertion*. *J. Power Sources* 174 (2007) 1172–1176.
- [4] J.C. Pérez-Flores, A. Kuhn and F. García-Alvarado. *Synthesis, structure and electrochemical Li insertion behaviour of  $\text{Li}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  with the  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  tunnel-structure*. *J. Power Sources* 196 (2011) 1378–1385.
- [5] D.R. Simon, E.M. Kelder, M. Wagemaker, F.M. Mulder and J. Schoonman. *Characterization of proton exchanged  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel material*. *Solid State Ionics* 177 (2006) 2759–2768.
- [6] J. Li, Z. Tang, Z. Zhang. *Pseudocapacitive characteristic of lithium ion storage in hydrogen titanate nanotubes*. *Chem. Phys. Lett.* 418 (2006) 506–510.
- [7] L. Kavan, J. Rathouský, M Grätzel, V. Shklover and A. Zucal. *Mesoporous thin film  $\text{TiO}_2$ , Electrochemistry of Titanium Dioxide*. *Microporous and mesoporous materials*. 44-45 (2001) 653-659.
- [8] R. Jiang, X. Luo and X. Wen. *Hydrothermal Synthesis of  $\text{TiO}_2$ -(B) Nanowires/CNTs as Anode Material for High Performance Lithium-ion Batteries*. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 9471 – 9480.
- [9] Z. Han, J. Peng, L. Liu, Gang W., Feng Yua and X. Guo. *Few-layer  $\text{TiO}_2$ -B nanosheets with N-doped graphene nanosheets as a highly robust anode for lithium-ion batteries*. *RSC Adv.*, 7 (2017) 7864–7869.

[10] S. Chauque, C.B. Robledo, E.P.M. Leiva, F.Y. Oliva and O. Cámara, *Comparative Study of Different Alkali (Na, Li) Titanate Substrates as Active Materials for Anodes of Lithium - Ion Batteries*, ECS Trans. 63 (2014) 113.

[11] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, and C. Pérez Vicente. *Chemical and Electrochemical Li-Insertion into the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel*. Chem. Mater. 2004, 16, 5721-5725.

[12] J. Chen, L. Yang, S. Fang and Y. Tang. *Synthesis of sawtooth-like  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheets as anode materials for Li-ion batteries*. Electrochim. Acta 55 (2010) 6596–6600.

[13] X. Sun, P. V. Radovanovic and B. Cuia. *Advances in spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium-ion batteries*. New J. Chem., 2015, 39, 38.

[14] S. Huang, Z. Wen, Z. Gu and X. Zhu. *Preparation and cycling performance of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{F}^-$  co-substituted compounds  $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$* . Electrochim. Acta 50 (2005) 4057–4062.

[15] S. Papp, L. Körösi, V. Meynen, P. Cool, E. F. Vansant and I. Dékány, J. *The influence of temperature on the structural behaviour of sodium tri- and hexa-titanates and their protonated forms*. J. Solid State Chem., 178, 1614 (2005).

[16] E. Bamberger and M. Begun. *Sodium Titanates: Stoichiometry and Raman Spectra*. J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987) 48.

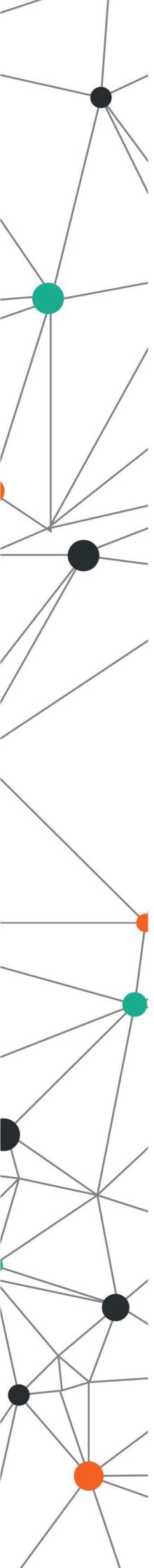
[17] H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi, and J. Zhao. *Hydrogen Titanate Nanofibers Covered with Anatase Nanocrystals: A Delicate Structure Achieved by the Wet Chemistry Reaction of the Titanate Nanofibers*. J. Am. Chem. Soc. 126 (2004), 8380-8381.

[18] J. Li, Z. Tang, and Z. Zhang. *Layered Hydrogen Titanate Nanowires with Novel Lithium Intercalation Properties*. Chem. Mater. 17 (2005) 5848-5855.

[19] R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales and P. G. Bruce.  *$\text{TiO}_2$ -B nanotubes as negative electrodes for rechargeable lithium batteries*. J. Power Sources, 146 (2005) 501.

[20] A. G. Dylla, G. Henkelman, and K. J. Stevenson. *Lithium Insertion in Nanostructured  $\text{TiO}_2$ -B Architectures*. Accounts of Chemical Research 46 (2013) 1104–1112.

- [21] R. Dominko, E. Baudrin, P. Umek, D. Arčon, M. Gaberšček and J. Jamnik, *Reversible lithium insertion into  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  structure*. *Electrochem. commun.*, 8, (2006) 673.
- [22] W. Liu, Y. Wang, X. Jia and B. Xia, *The Characterization of Lithium Titanate Microspheres Synthesized by a Hydrothermal Method*. *J. Chem.*, 1 (2013).
- [23] C. P. Sandhya, B. John and C. Gouri. *Synthesis and electrochemical characterisation of electrospun lithium titanate ultrafine fibres*. *J. Mater. Sci.*, 48, (2013) 5827.
- [24] H. Thompson. *Electrochemical Potential Spectroscopy: A new electrochemical measurement*. *J. Electrochem. Soc.*, 126, 608 (1979).
- [25] Y. Wang, H. Zhang, X. Yao and H. Zhao. *Theoretical Understanding and Prediction of Lithiated Sodium Hexatitanates*. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 1108 (2013).
- [26] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Ch. 6, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).



# Capítulo 4

Efecto de la molienda mecánica de LTO en el almacenamiento de ion litio

#### 4.1. Introducción

Para obtener dispositivos de almacenamiento de ion litio de alta velocidad, es un requisito importante desarrollar materiales activos con gran área superficial de contacto entre sus partículas y el electrolito. En el Capítulo 3, y en algunas citas bibliográficas, se han mostrado resultados de síntesis de LTO a altas temperaturas mediante el método cerámico (típicamente a una temperatura final entre 800-1000 °C durante 12-24 horas). Este método inevitablemente genera materiales con tamaños de partícula del orden de los micrómetros. Inclusive el proceso de síntesis del LTO mediante el método sol-gel requiere de una etapa de calcinación a altas temperaturas para generar la fase cristalina deseada. Por ello, todos estos factores hacen difícil obtener un titanato de litio con tamaño de partícula del orden de los nanómetros. *Kavan* y *Grätzel* trabajaron en la síntesis de películas delgadas de LTO nanocristalinos y obtuvieron excelentes capacidades específicas, inclusive a altas densidades de corrientes de carga (250 C), demostrando la gran importancia de obtener un material con tamaño de partícula del orden de los nanómetros [1]. Para lograr una mejora en la densidad energética y potencia así como alcanzar un mayor número de ciclos de carga y descarga con alto rendimiento, es necesario lograr transportes iónicos y electrónicos más rápidos en los materiales que componen los electrodos [2].

La molienda mecánica de alta energía es un método de obtención de nano-materiales simple y ambientalmente sostenible. Además, es muy interesante desde el punto de vista de la industria, ya que se puede transferir fácilmente de la escala a nivel laboratorio a una más grande, como la industrial. Se trata de una técnica que utiliza principalmente la energía mecánica de las constantes colisiones entre las partículas y las bolas para obtener una pulverización exhaustiva y de esa manera, obtener un material con el tamaño de partícula deseado, de acuerdo a las revoluciones por minuto y el tiempo de molienda aplicados [3].

A lo largo de este capítulo se mostrarán los resultados obtenidos en relación a la síntesis de LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) mediante el método cerámico y el método sol-gel, y el efecto que tiene sobre el almacenamiento de ion litio, la molienda mecánica de alta energía a diferentes tiempos, en términos del análisis estructural, morfológico y electroquímico de los materiales sintetizados.

## 4.2. Metodología de trabajo

### 4.2.1. Síntesis de LTO mediante el método cerámico.

Se sintetizó  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mediante el método cerámico utilizando la metodología descrita en el Capítulo 3. Básicamente la síntesis consistió en mezclar íntimamente los precursores sólidos (carbonato de litio y dióxido de titanio anatasa) en cantidades estequiométricas de acuerdo a la Ecuación 3.1 en mortero de ágata y luego calcinar durante 24 horas a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera de aire. El polvo así obtenido se reservó en ambiente libre de humedad hasta su posterior uso.

### 4.2.2. Síntesis de LTO mediante el método sol-gel.

Para la síntesis de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mediante el método sol-gel se utilizó como reactivos acetato de litio ( $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})$ ) disuelto en etanol e isopropóxido de Ti(IV) ( $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ ), los cuales se colocaron en cantidades estequiométricas para la formación de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , en presencia de 100 ml de ácido cítrico ( $3,0\text{ mol L}^{-1}$ ) con el agregado de 5 gotas de ácido nítrico concentrado. Se mantuvo en agitación constante hasta la formación de un gel blanquecino y luego se llevó a posterior sequedad del producto. Al producto resultante se lo trató térmicamente en diferentes etapas para eliminar la materia orgánica. En la Figura 4.1 se muestra el programa de temperatura utilizado [4].

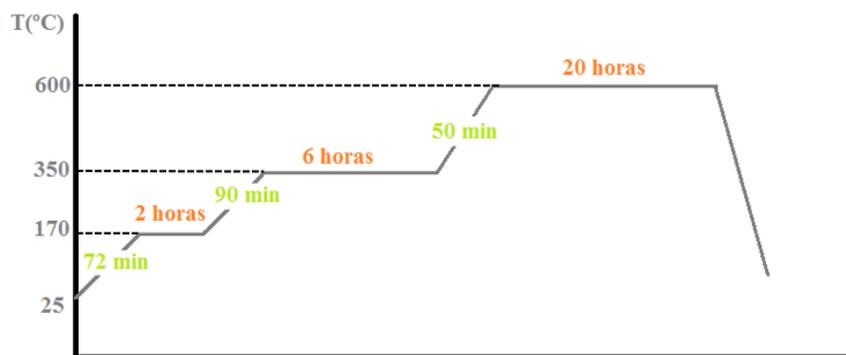


Figura 4.1: Tratamiento térmico realizado al gel precursor para eliminar la materia orgánica.

Finalmente, el polvo resultante del tratamiento térmico, fue calcinado a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24 horas, con el objetivo de obtener la fase cristalina espinela del LTO. Se aplicó una

rampa de temperatura de 2 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta la temperatura deseada (950 °C) y una vez transcurridas las 24 horas de calcinado a esta temperatura se aplicó una rampa de enfriamiento de 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente. Se reservó el material sintetizado en ambiente libre de humedad hasta su posterior uso.

#### 4.2.3. Post-tratamiento de los materiales sintetizados en molino de bolas de alta energía a diferentes tiempos.

Los materiales obtenidos mediante los diferentes métodos de síntesis descriptos, método cerámico y sol-gel, fueron sometidos a post-tratamientos en un molino de bolas en atmósfera de aire a diferentes tiempos. El proceso de molienda fue realizado en un molino planetario, *Frisch Pulverisette 7 Premium line*, empleando cazoletas de carburo de tungsteno y bolas de óxido de zirconio de 10 mm de diámetro en una relación de masa de bolas:polvo de 22:1. La velocidad de molienda utilizada fue de 300 rpm realizando pausas cada 10 minutos para evitar el calentamiento del sistema. Los tiempos de molienda seleccionados para ambos LTO preparados fueron de 30, 60 y 90 minutos. Los materiales LTO sintetizados por el método cerámico y molidos en molino de bolas a estos diferentes tiempos se denominaron MC-30, MC-60 y MC-90, respectivamente. En forma equivalente, los materiales sintetizados por el método sol-gel y molidos a los mismos tiempos se denominaron SG-30, SG-60 y SG-90, respectivamente.

En función de los resultados obtenidos, para los materiales sintetizados por el método cerámico y sometidos a las moliendas descriptas (discutidos en la Sección 4.3.1), resultó interesante preparar dos muestras adicionales:

a) Post-calcinado luego de la molienda: se preparó una muestra calcinando (nuevamente) el LTO molido durante 90 minutos (MC-90) aplicando una rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta 800 °C, un sostenimiento durante 8 horas y posteriormente una rampa de enfriamiento a 5 °C/min hasta temperatura ambiente. Este material se denominó MC-90-PC.

b) Síntesis de material híbrido: se preparó una muestra híbrida LTO-Carbono, realizando la molienda de 90 minutos del LTO en presencia de grafito oxidado (GO)

sintetizado por el método de *Hummers* [5], en una relación en masa 90:10 para LTO y C, respectivamente. Este material se denominó MC-90-GO.

En la Tabla 4.1 se muestra a modo de resumen, las muestras sintetizadas y su correspondiente nomenclatura.

**Tabla 4.1:** Materiales preparados y su correspondiente nomenclatura.

Método de síntesis	Material (nomenclatura)	Post-tratamiento				
		Molienda 30 min	Molienda 60 min	Molienda 90 min	Post-Calcinado a 800 °C	Formación de híbrido
Método cerámico	LTO-MC	MC-30	MC-60	MC-90	MC-90-PC	MC-90-GO
Método Sol-Gel	LTO-SG	SG-30	SG-60	SG-90	---	---

A continuación, se analizará el efecto de la molienda mecánica en las propiedades estructurales, morfológicas y electroquímicas en ambos materiales LTO preparados por método cerámico (LTO-MC) y por método sol-gel (LTO-SG), por separado.

#### 4.2.4. Caracterización estructural y morfológica.

La estructura cristalina de las muestras preparadas se estudió mediante el análisis de patrones de difracción de rayos X (DRX). Específicamente, se realizó un barrido en  $2\theta$  desde  $7^\circ$  hasta  $100^\circ$  con pasos de  $0,02^\circ$  y 2 segundos por paso. A partir de las intensidades relativas y la forma de los picos de los patrones de DRX obtenidos para todas las muestras preparadas se realizó un análisis cualitativo del efecto de la molienda en la estructura cristalina. Además, se estudió el efecto de la molienda en el tamaño de partícula y la morfología de las mismas mediante el uso de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los electrodos completamente descargados, preparados con el material activo correspondiente. A partir del

programa *ImageJ* se realizó un análisis de los tamaños de partícula en función del tiempo de molienda.

#### 4.2.5. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.

Los experimentos de caracterización electroquímica fueron realizados en celdas de tres electrodos (Swagelok®) tal como se describieron en el Capítulo 2. Los electrodos de trabajo se prepararon depositando el material activo (LTO sintetizado vía método cerámico y método sol-gel a diferentes tiempos de molienda), PVDF como aglutinante y carbón *SuperP* en una relación en masa 80:10:10 respectivamente empleando como solvente NMP. Se depositaron las mezclas sobre láminas de cobre, se secaron a 80 °C durante 12 horas y se prensaron las láminas aplicando una fuerza de 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ . Se cortaron discos de 8 mm de diámetro, los cuales fueron utilizados como electrodos de trabajo. Se emplearon como electrodo de referencia y electrodo auxiliar discos de litio metálico y como separadores de electrodos a discos de fibra de vidrio impregnada en solución electrolítica, la cual consistió en  $\text{LiPF}_6$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  en EC:DMC (1:1 en masa). Las celdas electroquímicas se ensamblaron en cámara hermética en atmósfera de argón con concentraciones de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menor a 0,5 ppm.

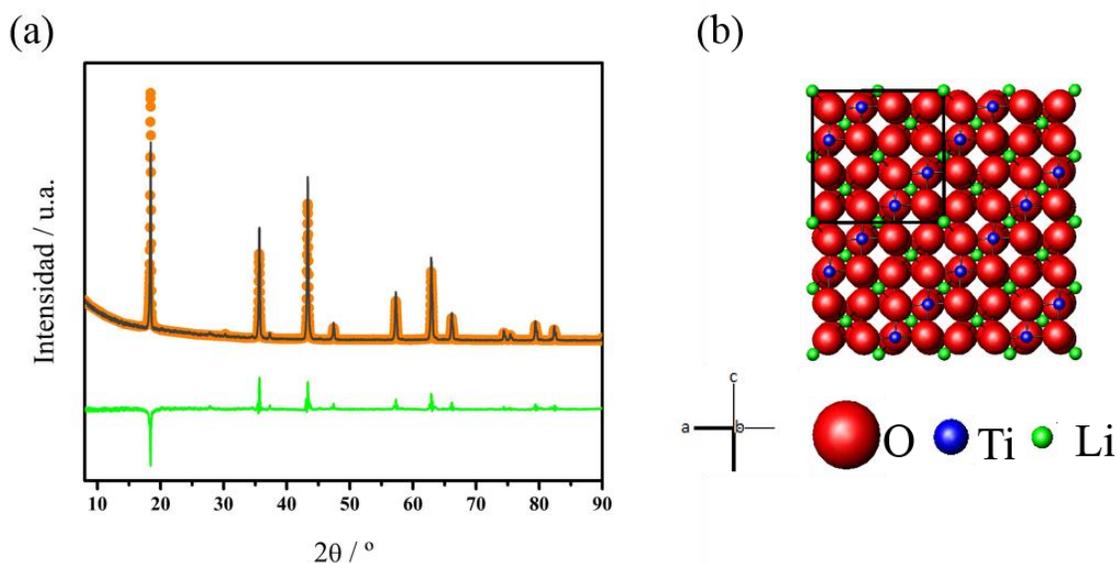
Para la caracterización electroquímica se llevaron a cabo en primera instancia 10 ciclos de carga-descarga galvanostática a corriente de 0,5 C. A continuación de los ciclos de carga-descarga se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ). Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de cronopotenciometría a altos regímenes de corriente de descarga (experimentos de RC) aplicando una corriente de carga constante (0,5 C) y distintos valores de corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5; 10 C y nuevamente 0,5 C).

Todos los experimentos de caracterización electroquímica, carga-descarga a corriente constante, voltamperometría cíclica y RC, fueron realizados en una ventana de potencial entre 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

## 4.1. Resultados y discusión

### 4.1.1. Caracterización estructural y morfológica de LTO sintetizado por el método cerámico y post-tratado en molino de bolas a diferentes tiempos.

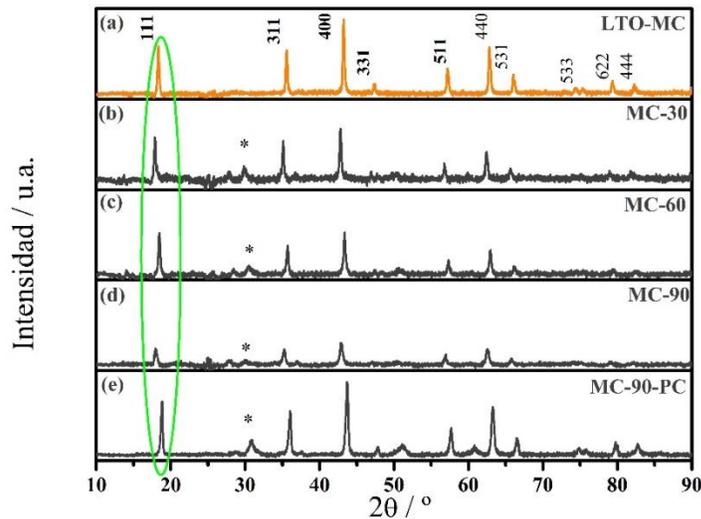
En la Figura 4.2a se muestra el patrón de DRX con su respectivo ajuste realizado por el método de Rietveld para el LTO-MC. El ajuste revela los picos característicos correspondientes al compuesto  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  según la base de datos de la ICSD # 75711. El refinamiento realizado, reveló una estructura cúbica centrada en las caras pertenecientes al grupo espacial  $Fd3m$  (parámetro de red  $a = 8,3547(4)$  Å). No se observaron picos correspondientes a impurezas posibles remanentes del proceso de síntesis, es decir  $\text{TiO}_2$  rutilo o alguna fase de  $\text{Li}_2\text{O}$ . A partir de las coordenadas atómicas obtenidas del refinamiento, se representó la estructura cristalina mediante el uso del programa *ATOMS* (Figura 4.2b), cuyas propiedades fueron discutidas en el Capítulo 3.



**Figura 4.2:** (a) Patrón de DRX correspondiente al LTO-MC (puntos naranjas), ajuste por el método de Rietveld (línea gris) y la diferencia del ajuste (línea verde). (b) Representación esquemática de la estructura cristalina del LTO-MC.

En la Figura 4.3 se muestran los patrones de DRX de las muestras sometidas a diferentes tiempos de molienda y la muestra molida 90 minutos y post-calcinada en la siguiente secuencia: (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60, (d) MC-90 y (e) MC-90-PC. Los patrones de DRX se graficaron en la misma escala de intensidad con el fin de realizar una

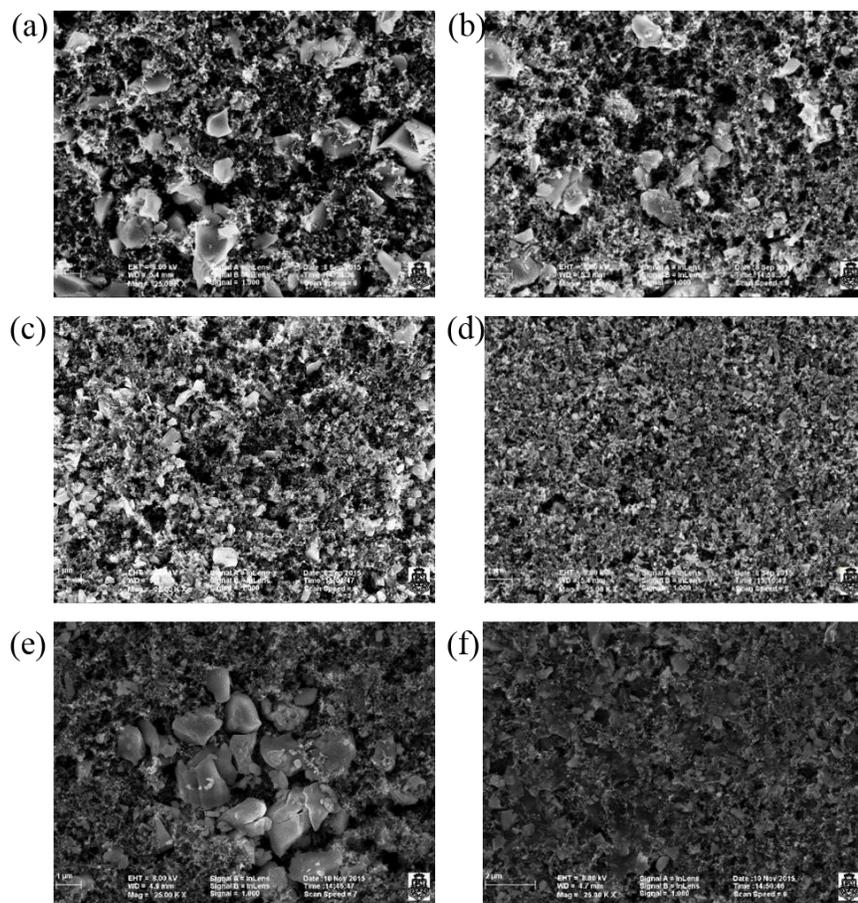
comparación de la cristalinidad en función del tiempo de molienda, considerando que los patrones fueron tomados empleando un mismo arreglo experimental (posición del porta muestra y cantidad de polvo colocado). Se eligió el pico (111) debido a su gran intensidad para realizar el seguimiento de éste en función del tiempo de molienda. Se puede observar que a medida que el tiempo de molienda aumenta, los patrones de DRX (desde el (a) hasta el (d)) mostraron una disminución significativa de tamaño de altura de pico (o intensidad de la señal) y a su vez un aumento del ancho del pico en casi todas las muestras, lo que indica que el estado de cristalinidad del titanato de litio se modificó levemente con el post-tratamiento de molienda. Los picos adicionales que aparecen en el patrón de difracción y que no fueron asignados, corresponden a fases de  $ZrO_2$ , proveniente del material de las bolas del molino (marcados con un asterisco en la figura). Resulta interesante observar que el post-calcinado realizado a la muestra MC-90 regenera el estado de cristalinidad del titanato de litio, respecto al compuesto molido (Figura 4.3e).



**Figura 4.3:** Patrones de DRX de los diferentes materiales preparados (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60, (d) MC-90 y (e) MC-90-PC. En verde se marca el pico correspondiente a la difracción del plano (111) del titanato de litio, para todas las muestras.

Para realizar un estudio morfológico y de tamaño de partícula de los materiales sintetizados, se obtuvieron imágenes MEB de los electrodos preparados con los respectivos

materiales activos y al 0% de carga, con el fin de obtener una imagen del estado inicial del electrodo (Figuras 4.4). Es posible observar que el post-tratamiento de molienda del material de partida (LTO-MC, Figura 4.4a) influye fuertemente en el tamaño de partícula final obtenido. A medida que el tiempo de molienda aumenta, el tamaño de la partícula disminuye considerablemente, permitiendo exponer un área específica mayor. Este resultado implica una característica importante para el caso de electrodos negativos de BILs, debido a que un tamaño de partícula menor incrementa el contacto con el electrolito, permitiendo que haya una mayor cantidad de iones litio en la interfase, por unidad de masa del material, disponible para ingresar en la matriz del LTO. En la Tabla 4.2 se muestran los valores de diámetros de las partículas obtenidos a partir del análisis de las imágenes de la Figura 4.4, utilizando el programa *ImageJ*, con el cual es posible proyectar un área 2D de cada partícula de LTO. A partir de los análisis realizados se pudo concluir que a tiempos de molienda menores a 30 minutos (imágenes no mostradas) las partículas no mostraron un cambio significativo en el tamaño en relación al material de partida (LTO-MC). Se puede observar que en caso de la muestra MC-90-PC (Figura 4.4g), el proceso de post-calcinado, generó una especie de sinterizado entre las partículas, obteniéndose tamaños de partícula mayores y similares a los obtenidos en el material sin post-tratamiento en molino de bolas (LTO-MC). En contraste con ello, la presencia de grafito en la muestra de LTO molido durante 90 minutos, produjo un tamaño de partícula similar al material sin carbono molido durante un tiempo menor (60 minutos, MC-60).

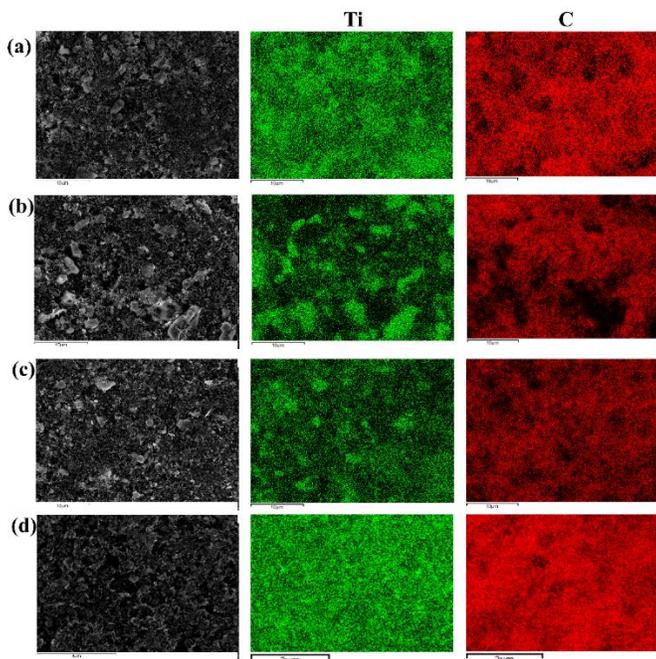


**Figura 4.4:** Imágenes obtenidas por MEB para cada electrodo al 0% de carga, (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60, (d) MC-90, (e) MC-90-PC y (f) MC-90-GO. Magnificación: 25.000 X.

**Tabla 4.2:** Diámetro de las partículas promedio, estimado a partir de las imágenes MEB utilizando el programa *ImageJ* de las muestras preparadas a partir del LTO-MC.

Muestra	Diámetro / $\mu\text{m}$
LTO-MC	1,01
MC-30	0,94
MC-60	0,62
MC-90	0,36
MC-90-PC	1,13
MC-90-GO	0,62

A partir del análisis de los mapas de elementos obtenidos por espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) de las muestras LTO-MC, MC-30, MC-60 y MC-90, se observó una distribución homogénea de las partículas de LTO (Ti) y de carbono *SuperP* (C) sobre toda la superficie del electrodo (Figura 4.5), donde se muestra la distribución de titanio y carbono. La misma distribución homogénea se observó a lo largo de toda la superficie de los electrodos estudiados.

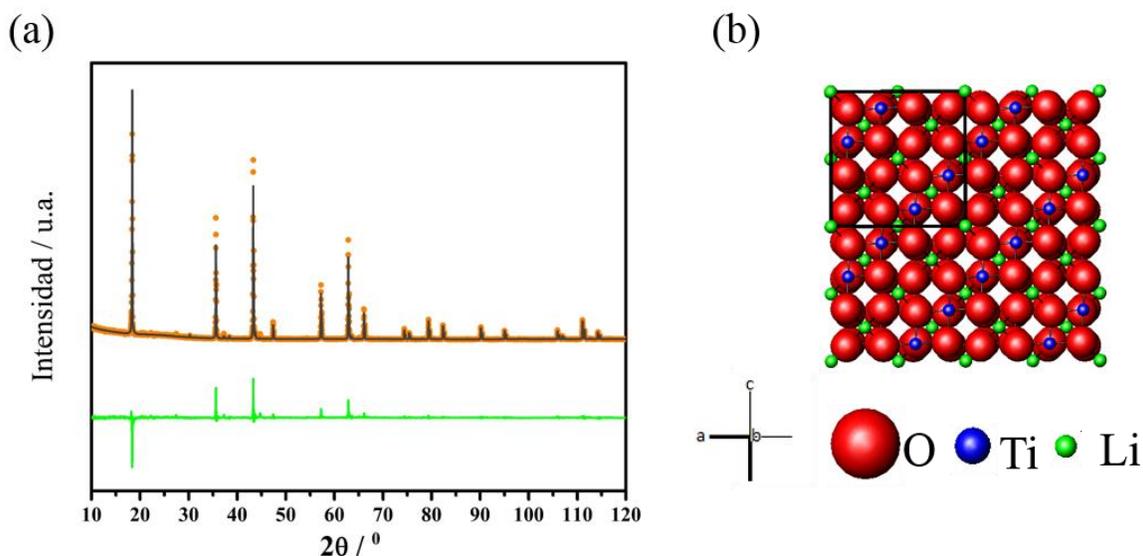


**Figura 4.5:** Imágenes MEB y EDS mostrando la distribución de titanio (verde) y carbono (rojo) (primera, segunda y tercera columna, respectivamente) de los electrodos: (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60 y (d) MC-90.

#### 4.1.2. Caracterización estructural y morfológica de LTO sintetizado por el método sol-gel y post-tratado en molino de bolas a diferentes tiempos.

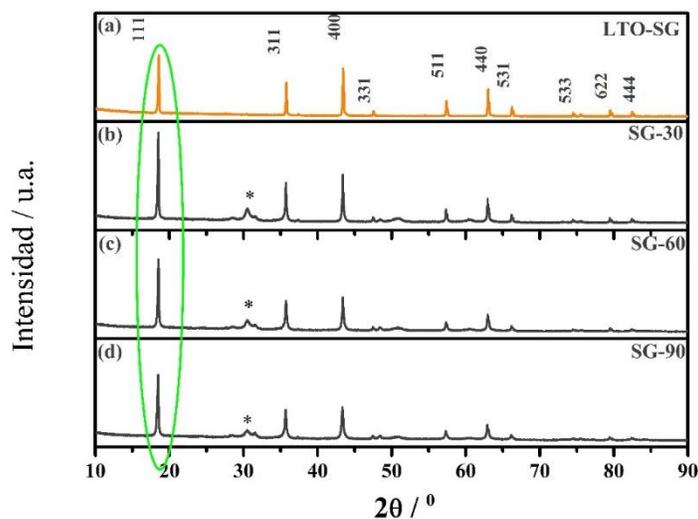
En la Figura 4.6a se muestra el patrón de DRX y su correspondiente ajuste Rietveld de la muestra LTO-SG. Al igual que para la muestra LTO-MC, la estructura obtenida presenta los picos característicos correspondientes al  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  utilizando la base de datos de la ICSD #75711. A partir del refinamiento se pudo determinar además, el grado de pureza del LTO, el cual corresponde a 97% de LTO y 3% de  $\text{TiO}_2$  rutilo. Al igual que para el caso del LTO-MC, a

partir de las coordenadas atómicas refinadas, y mediante el uso del programa ATOMS, se representó la estructura cristalina del LTO-SG, como se muestra en la Figura 4.6b.



**Figura 4.6:** (a) Patrón de DRX correspondiente al LTO-SG molido en mortero de ágata (puntos naranjas), el ajuste por el método de Rietveld (línea gris) y la diferencia entre el ajuste realizado y los datos experimentales (línea verde). (b) Representación esquemática de la estructura cristalina del LTO-SG.

Se analizó el efecto generado en la estructura cristalina del LTO-SG por el post-tratamiento realizado mediante la molienda de alta energía. En la Figura 4.7 se muestran los patrones de DRX de los polvos resultantes de la molienda a diferentes tiempos ((a) LTO-SG, (b) SG-30, (c) SG-60 y (d) SG-90). Al igual que el análisis realizado para la serie de materiales preparados por el método cerámico, los patrones de DRX de la serie correspondiente a las moliendas de LTO-SG se representaron en la misma escala de intensidad para realizar una comparación de la variación de la intensidad y forma de los picos en función del tiempo de molienda. Se eligió como referencia el pico (111) debido a su gran intensidad para realizar el seguimiento en función del tiempo de molienda. A diferencia del conjunto de materiales preparados a partir del LTO-MC, se puede observar que no se producen cambios significativos en los patrones de DRX, tanto en altura como en el ancho de los picos con el aumento del tiempo de molienda. Los picos que no fueron asignados corresponden con fases de  $ZrO_2$ , proveniente del material de las bolas del molino (marcados con un asterisco en la figura).



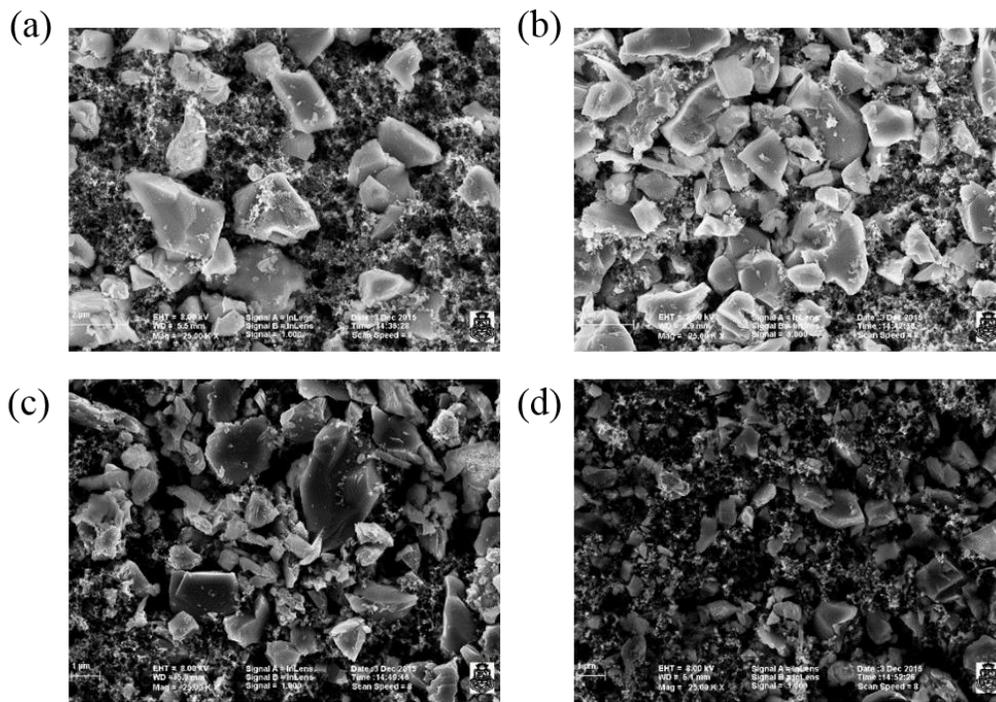
**Figura 4.7:** Patrones de DRX de los diferentes materiales preparados (a) LTO-SG, (b) SG-30, (c) SG-60 y (d) SG-90. En verde se marca el pico correspondiente a la difracción del plano (111) del titanato de litio, para todas las muestras.

Con el fin de realizar un estudio morfológico y de tamaño de partícula de los materiales obtenidos por el método sol-gel, se obtuvieron imágenes MEB (Figura 4.8) de los electrodos al 0% de carga preparados con los respectivos materiales activos. Al igual que los materiales molidos utilizando como precursor el LTO-MC, se puede observar que a medida que el tiempo de molienda aumenta se generaron tamaños de partícula cada vez menores, lo que permite exponer un área específica mayor.

En la Tabla 4.3 se muestran los valores de diámetros de las partículas obtenidos a partir del programa *ImageJ*, con el cual es posible proyectar un área 2D de cada partícula de LTO.

**Tabla 4.3:** Diámetro de las partículas promedio estimado a partir de las imágenes de MEB utilizando el programa *ImageJ* de todos los materiales preparados utilizando como precursor LTO-SG.

Muestra	Diámetro / $\mu\text{m}$
LTO-SG	0,62
SG-30	0,59
SG-60	0,56
SG-90	0,39



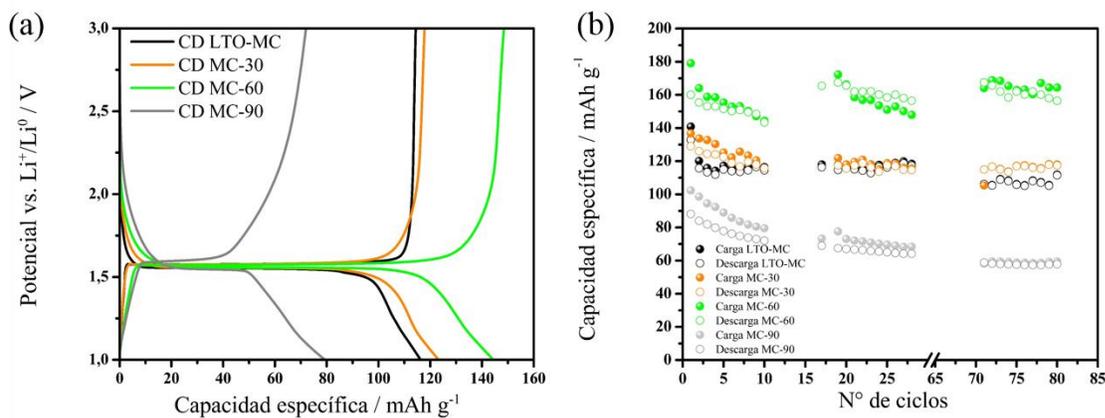
**Figura 4.8:** Imágenes obtenidas por MEB para cada electrodo al 0% de carga, (a) LTO-SG, (b) SG-30, (c) SG-60 y (d) SG-90. Magnificación: 25.000 X.

Si se comparan los dos métodos de síntesis y los resultados obtenidos en el tamaño de partícula, es posible observar que con el método de sol-gel se obtienen tamaños de partículas menores que con el método cerámico sin post-tratamiento de molienda, obteniéndose para el LTO-SG un diámetro de  $0,618 \mu\text{m}$ , mientras que para el LTO-MC un diámetro de  $1,01 \mu\text{m}$ . Se puede afirmar que el método de síntesis es una herramienta

importante a tener en cuenta, a la hora de seleccionar la forma de obtener un material con tamaño de partícula controlado.

#### 4.1.3. Análisis electroquímico y efecto de la molienda energética en la capacidad de almacenamiento de ion litio del LTO sintetizado por el método cerámico.

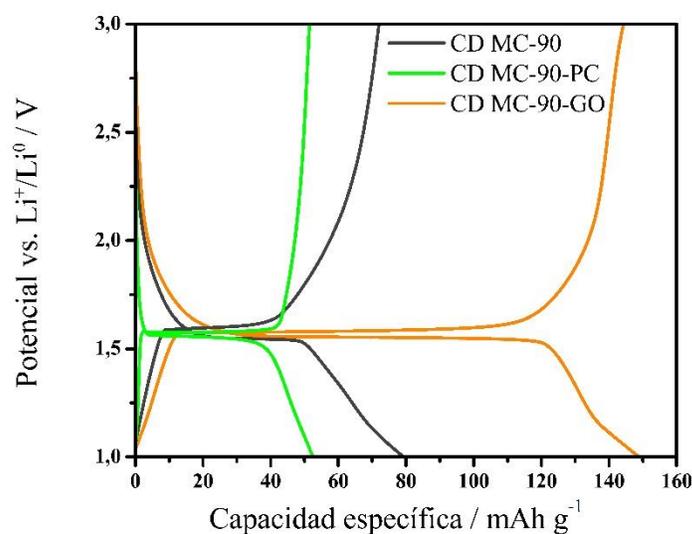
La capacidad específica de almacenamiento de ion litio de los diferentes materiales obtenidos a partir de la molienda del LTO sintetizado por el método cerámico (LTO-MC), se estudió llevando a cabo experimentos de carga-descarga galvanostática (CDG) realizados a 0,5 C en la ventana de potencial de 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . En la Figura 4.9a se muestran las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo de carga-descarga para los materiales LTO-MC, MC-30, MC-60 y MC-90, en donde se representa el potencial del electrodo en función de la capacidad específica de almacenamiento. Para el cálculo de éste valor, se tuvo en cuenta la masa de LTO depositada en cada electrodo, según lo especificado en la Sección 4.2.5. Se puede observar que en todos los casos se define claramente una meseta de potencial de inserción/de-inserción de iones litio a 1,55 V. Esta meseta es característica de la transición de fase que ocurre por la reacción de óxido-reducción  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  (transición de fase desde estructura cúbica a estructura de sal de roca) [6]. La mayor capacidad específica se obtuvo para el LTO molido por 60 minutos (aproximadamente  $145 \text{ mAh g}^{-1}$ ). Contrariamente a lo esperado, el material que fue molido durante 90 minutos presentó la menor capacidad específica ( $80 \text{ mAh g}^{-1}$ ), inclusive es menor que la capacidad obtenida para el material de partida (LTO-MC). Sin embargo, independientemente de los valores de capacidad específica alcanzados, en todos los casos se observó una excelente reversibilidad de los procesos de carga-descarga, lo que se evidencia en la poca diferencia de potencial entre las mesetas de potencial de carga y de descarga, con valores entre 30 y 50 mV. Los valores de capacidad específica de carga-descarga en función del número de ciclos, para todos los materiales se representan en la Figura 4.9b. Es posible observar una gran estabilidad de los materiales a lo largo de los ciclos de CDG sucesivos, excepto para el caso del MC-90, donde la capacidad específica de los últimos diez ciclos cae significativamente en comparación de los primeros.



**Figura 4.9:** (a) Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. (b) Capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) en función del número de ciclos. Código de colores: LTO-MC (negro), MC-30 (naranja), MC-60 (verde) y MC-90 (gris).

Para analizar los posibles motivos de la disminución de la capacidad específica del LTO-MC cuando es molido durante 90 minutos, se realizaron curvas de CDG a 0,5 C de los otros dos materiales preparados a partir del MC-90 (presentados en el ítem 4.2.3. de Metodología de Trabajo), es decir MC-90-PC y MC-90-GO. En la Figura 4.10 se muestran las curvas de CDG para las 3 muestras que fueron molidas 90 minutos. Teniendo en cuenta que el MC-90 presentó una gran pérdida en la cristalinidad y el MC-90-PC la recupera con el post-calcinado realizado, se esperaría que la capacidad de almacenamiento de ion litio aumentara si la razón para la pérdida en la capacidad de almacenamiento fuese la pérdida en la cristalinidad debido al proceso de molienda energética. Sin embargo, el comportamiento electroquímico no mostró la mejora esperada. Este resultado resulta difícil de explicar, considerando que la presencia de una estructura cristalina altamente ordenada en el material es una característica clave en la inserción de iones litio. Es factible entonces que el marcado aumento del tamaño de partícula observado por un fenómeno de sinterizado de las partículas más pequeñas, sea el responsable de la menor capacidad específica obtenida. Por otra parte, el material híbrido (MC-90-GO) mostró la mayor capacidad específica de todas las muestras preparadas. La adición de partículas de material carbonoso antes de la etapa de molienda, generó un aumento en la capacidad de almacenamiento del 87% con respecto al material con el mismo

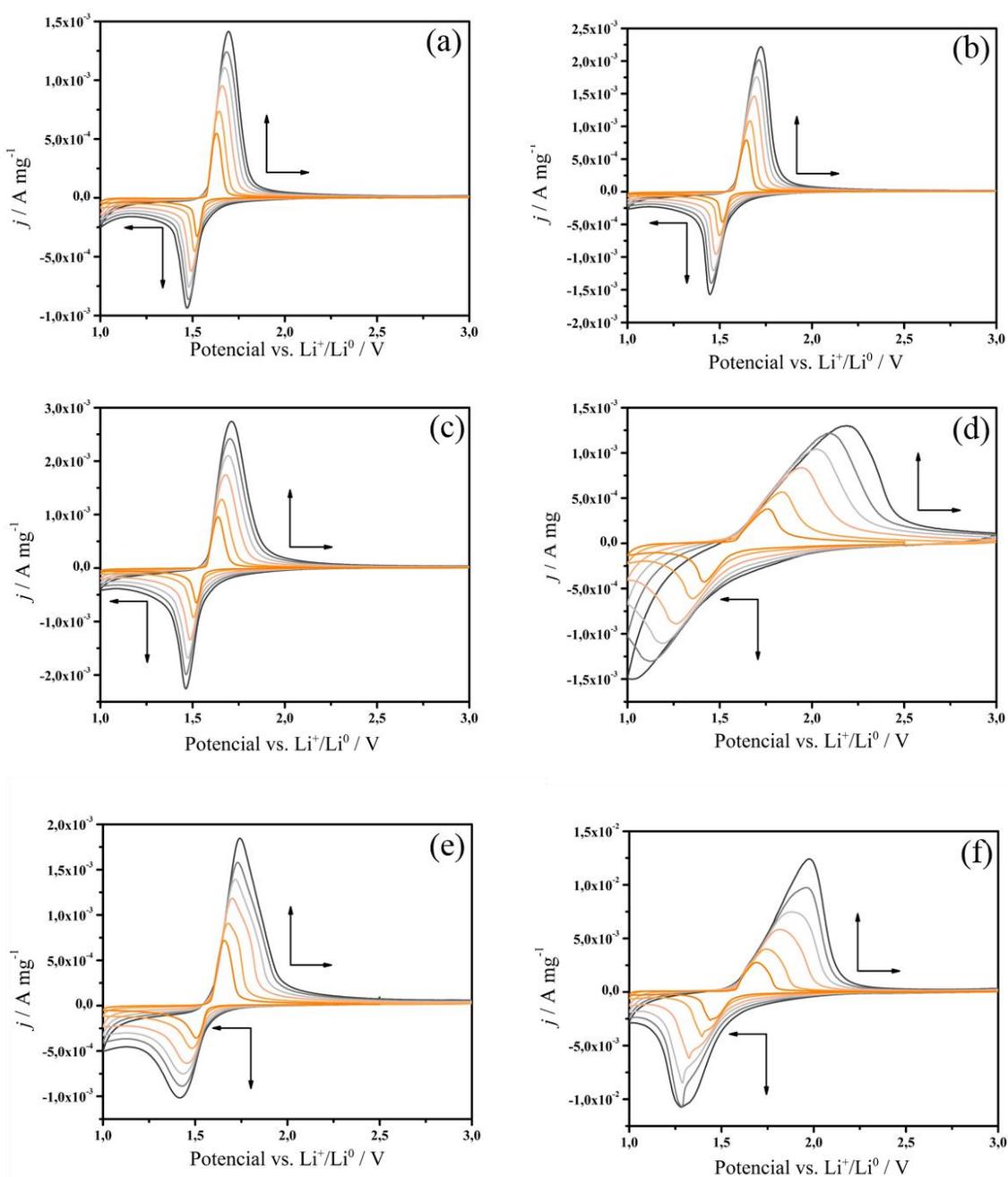
tiempo de molienda pero sin grafito oxidado. Sin embargo, el tamaño de la partícula promedio observado para el MC-90-GO fue similar al de la muestra MC-60, que mostró una capacidad específica similar. Tanto el MC-60 como el MC-90-GO mostraron capacidades específicas similares que correspondieron aproximadamente al 83 y 86% de la capacidad específica teórica máxima para el LTO como electrodo negativo, respectivamente. De la discusión anterior, se puede concluir que la disminución en el tamaño de partícula produjo un incremento en la capacidad específica del material hasta que el tamaño de partícula alcanzado fue demasiado pequeño como para mantener una conexión eléctrica eficiente entre las partículas. Además, con el agregado de material carbonoso previo al proceso de molienda, se evitó la pérdida de cristalinidad y conductividad, generando un material con la mayor capacidad de almacenamiento de ion litio dentro de los estudiados en este capítulo.



**Figura 4.10:** Curvas de carga-descarga galvanostática correspondiente al décimo ciclo realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Código de colores: MC-90 (gris), MC-90-PC (verde) y MC-90-GO (naranja).

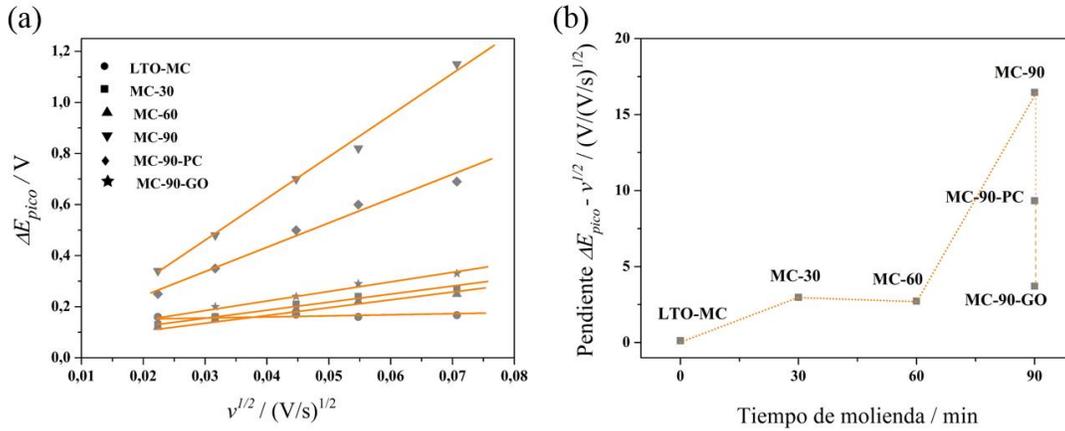
Los aspectos cinéticos de la inserción/de-inserción de ion litio en los materiales preparados se estudiaron a partir de experimentos de voltamperometría cíclica (VC) a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 4.11 se muestran los VC correspondientes a todas las muestras preparadas. Para todas las velocidades de barrido estudiadas, es posible observar los picos correspondientes a la reacción óxido-reducción de la cupla  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$ . El

punto de cruce de la extrapolación de los perfiles de corriente inicial de ambos picos se corresponde muy bien con el potencial de inserción de iones litio observado en las curvas de CDG para cada electrodo (la meseta de potencial a 1,55 V). A medida que la velocidad de barrido se incrementa, el potencial de pico catódico se corre a potenciales menores, y el potencial de pico anódico se desplaza a potenciales mayores, como es de esperarse teniendo en cuenta el marco teórico de la voltamperometría cíclica de procesos cuasi-reversibles. Este comportamiento general muestra que a velocidades de barrido más altas el proceso de óxido-reducción se hace más irreversible (una mayor separación entre ambos picos) y al menor tiempo transcurrido en este intervalo de potencial no permite que los procesos de inserción/de-inserción de iones litio en la matriz del material se completen adecuadamente. Es interesante observar que a medida que aumenta el tiempo de molienda, las curvas VC muestran un comportamiento más irreversible, lo que puede estar asociado a la pérdida de cristalinidad del material sometido a moliendas más energéticas, observándose para el material MC-90 un marcado ensanchamiento en ambos picos de corriente. A partir de los perfiles de VC estudiados a diferentes velocidades de barrido se pueden describir algunos resultados interesantes, discutidos a continuación.



**Figura 4.11:** Perfiles de densidad de corriente en términos de masa del material activo ( $j$ , en  $\text{A mg}^{-1}$ ) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido de potencial (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ) entre 3,0 y 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  de (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60, (d), MC-90, (e) MC-90-PC y (f) MC-90-GO. Las flechas horizontales indican la dirección del barrido de potencial y las flechas verticales indican el sentido del incremento de la velocidad de barrido del potencial.

Para todas las muestras estudiadas, la diferencia de potencial entre los picos de corriente anódico y catódico definido como  $\Delta E_{pico} = E_{pico_{anódico}} - E_{pico_{catódico}}$ , aumenta linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{\frac{1}{2}}$ ), como se puede observar en la Figura 4.12a, (los factores de regresión lineal obtenidos varían desde 0,970 a 0,990), lo cual muestra una característica de un proceso típico de transferencia de carga electroquímica cuasi-reversible [7]. Cada muestra, presentó un valor de pendiente diferente en la curva  $\Delta E_{pico} - v^{\frac{1}{2}}$ . Teniendo en cuenta que dicha pendiente es inversamente proporcional a la constante de velocidad intrínseca ( $k^0$ ) del proceso de transferencia de carga [7], se puede observar que éste parámetro cinético es fuertemente dependiente de las características de preparación del material LTO. En la Figura 4.12b se muestra las variaciones de la pendiente ( $\Delta E_{pico} - v^{\frac{1}{2}}$ ) con el post-tratamiento en molino de bolas, donde se observa un incremento de las pendientes moderado para los tiempos de molienda más bajos y un fuerte aumento para el tiempo de molienda más alto. Los valores más altos de pendiente ( $\Delta E_{pico} - v^{\frac{1}{2}}$ ) representan valores de  $k^0$  más pequeños, lo que indica que el proceso de inserción/de-inserción de ion litio posee una cinética de transferencia de carga más lenta. A pesar de la molienda energética realizada (90 minutos), un post-tratamiento de calcinado (MC-90-PC) o una molienda en presencia de grafito oxidado (MC-90-GO) produce una significativa mejora en el comportamiento cinético, tal como lo demuestra la caída en los valores de la pendiente ( $\Delta E_{pico} - v^{\frac{1}{2}}$ ).



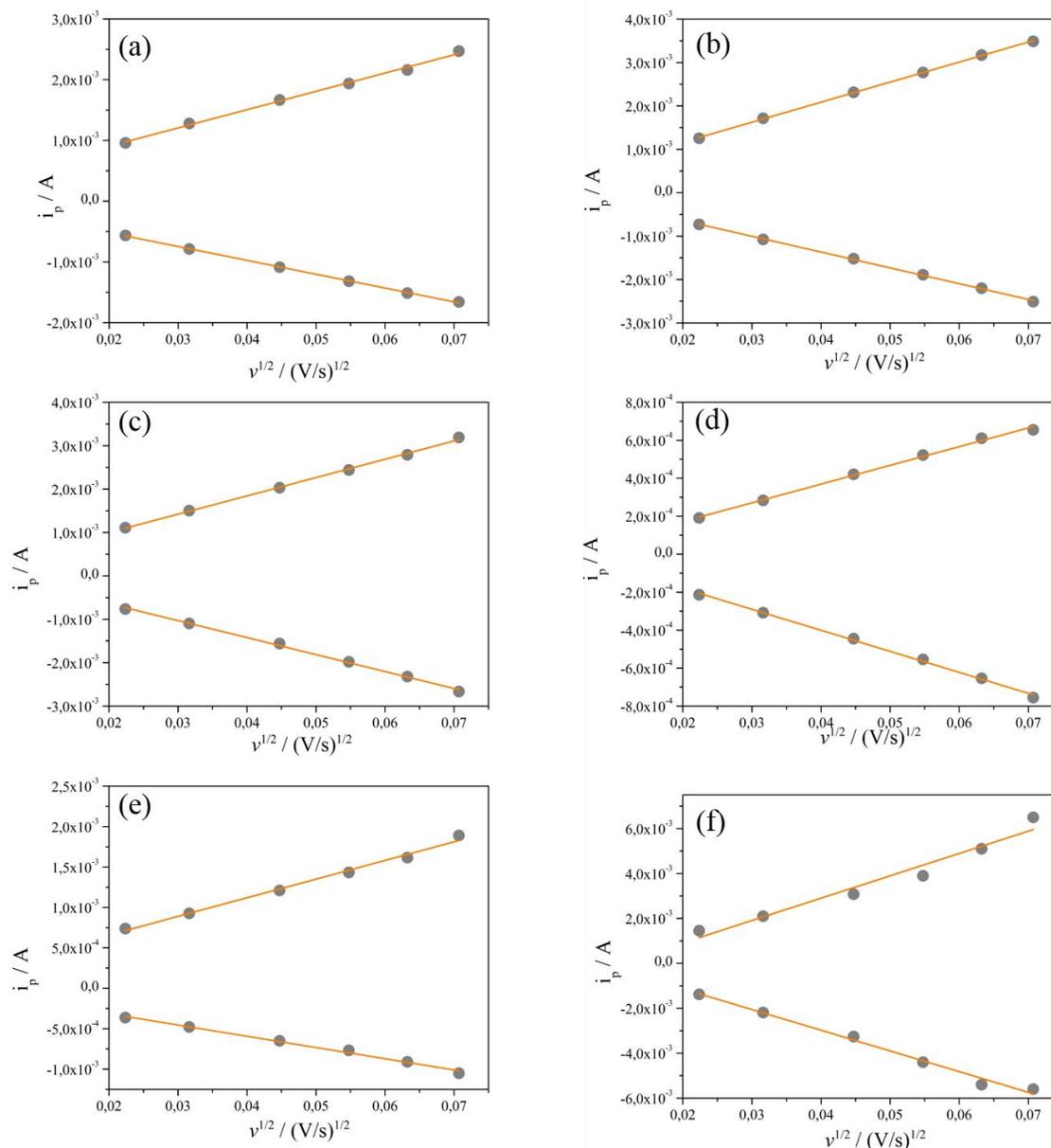
**Figura 4.12:** (a) Dependencia de la diferencia entre los potenciales de pico de corriente anódico y catódico ( $\Delta E_{pico}$ ) con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ( $v^{1/2}$ ) para todos los materiales preparados. (b) Pendiente del gráfico  $\Delta E_{pico}$  vs.  $v^{1/2}$  en función del tiempo de molienda.

Para estudiar la cinética de inserción/de-inserción de ion litio dentro de la matriz de los materiales activos, se analizaron las corrientes de pico anódico y catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, obteniéndose una dependencia lineal en el intervalo de velocidades de barrido estudiados. Este comportamiento, en la electroquímica tradicional de especies electroquímicamente activas en solución y reaccionando sobre la superficie de un electrodo metálico, indica que el proceso de transferencia de carga es controlado por la difusión de la especie electro-activa hacia la superficie del electrodo. Bajo estas condiciones, la corriente del pico de potencial  $i_p$  se relaciona con la velocidad de barrido según la Ecuación 4.1 (a 25°C) [7]:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) A n^{3/2} C^* D^{1/2} v^{1/2} \quad [4.1]$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, considerando un electrón por cada centro Ti(IV), ya que la reacción de reducción de un centro Ti(IV) requiere que un ion litio se inserte en la matriz sólida para compensar el equilibrio de carga en el material sin que se produzcan cambios estequiométricos en la relación titanio:oxígeno.  $A$  es el área del electrodo (en  $\text{cm}^2$ ),  $C^*$  es la concentración de iones litio en el electrolito (en  $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión aparente (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) y  $v$  es la velocidad de barrido de potencial (en  $\text{V s}^{-1}$ ) para obtener  $i_p$  en amperes. El término aparente hace referencia a que se está determinando el coeficiente de difusión en una matriz sólida, y no en una celda

electroquímica convencional en solución acuosa, empleando electrodos pulidos. En la Figura 4.13 se representan las relaciones entre la  $i_p$  y  $v^{1/2}$  tanto para el proceso anódico como el catódico para cada material estudiado. A partir de la pendiente de cada relación, se obtuvo el coeficiente de difusión aparente de ion litio ( $D_{ap}$ ) en la matriz sólida de LTO (Tabla 4.4).



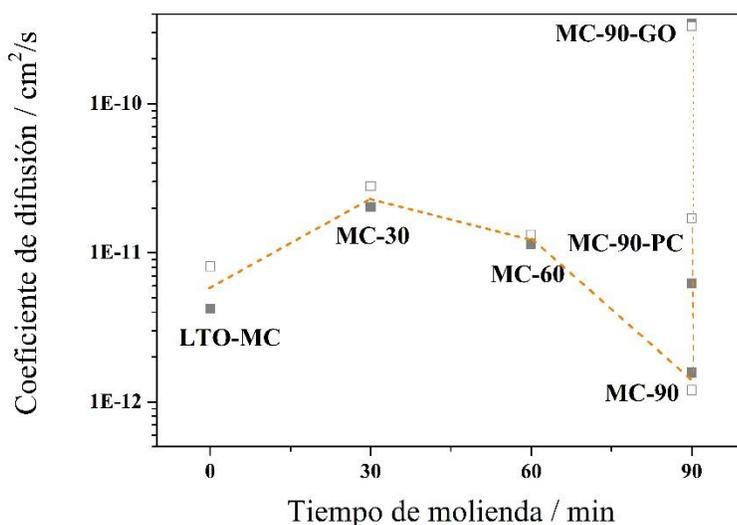
**Figura 4.13:** Dependencia entre las corrientes de pico anódicas (puntos positivos) y catódicas (puntos negativos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (a) LTO-MC, (b) MC-30, (c) MC-60, (d) MC-90, (e) MC-90-PC y (f) MC-90-GO.

**Tabla 4.4:** Coeficientes de difusión aparentes de ion litio para los procesos catódicos y anódicos (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), obtenidos a partir de las pendientes de las curvas de la Figura 4.13 de todos los materiales preparados por el método cerámico.

Electrodo	$D_{\text{Aparente}}^{\text{Catódico}}$	$D_{\text{Aparente}}^{\text{Anódico}}$
LTO-MC	$4,21 \times 10^{-12}$	$8,10 \times 10^{-12}$
MC-30	$2,02 \times 10^{-11}$	$2,80 \times 10^{-11}$
MC-60	$1,14 \times 10^{-11}$	$1,33 \times 10^{-11}$
MC-90	$1,57 \times 10^{-12}$	$1,20 \times 10^{-12}$
MC-90-PC	$6,25 \times 10^{-12}$	$1,71 \times 10^{-11}$
MC-90-GO	$3,45 \times 10^{-10}$	$3,31 \times 10^{-10}$

Para calcular el coeficiente de difusión de cada material, se hizo una estimación del área real del material activo expuesta al proceso de inserción de iones litio desde el electrolito, esto es, la superficie expuesta por la totalidad de las partículas depositadas sobre el electrodo. Para ello, se tuvo en cuenta la masa del material activo depositada en cada electrodo y el tamaño de partícula (estimado desde MEB) con el objetivo de obtener una aproximación del área superficial expuesta de las partículas a la solución electrolítica en cada caso. Los valores obtenidos para  $D_{app}$  son característicos de la difusión de iones en una matriz sólida (en comparación con los coeficientes de difusión de iones en solución, que son aproximadamente seis órdenes de magnitud más grandes). Estos valores de coeficiente de difusión muestran interesantes tendencias en función del post-tratamiento realizado sobre el LTO-MC. En la Figura 4.14 se muestra la tendencia de los valores de coeficiente de difusión en función del tiempo de molienda, donde es posible observar un aumento moderado en los valores hasta los 30 minutos de molienda, seguido de una disminución importante para el caso del MC-90. El proceso de calcinado del MC-90 produjo un aumento del coeficiente de difusión, pero la presencia de grafito oxidado en la molienda (MC-90-GO) generó los valores de coeficiente de difusión más altos. Es importante mencionar que este comportamiento no es un simple efecto de exponer mayor área superficial de los diferentes materiales, ya que los coeficientes de difusión se calcularon teniendo en cuenta el área superficial de cada

material, sino que se trata de la alta relación superficie/volumen (S/V) junto con el estado de cristalinidad de las muestras. El efecto S/V prevaleció en las muestras LTO-MC y MC-30, mientras que la falta de cristalinidad pudo haber sido la causa del menor coeficiente de difusión en la muestra MC-90. Además, los mejores resultados observados para la muestra MC-90-GO pueden deberse a una relación óptima que se produce entre estas dos características, junto con otro aspecto que se considerará más adelante.



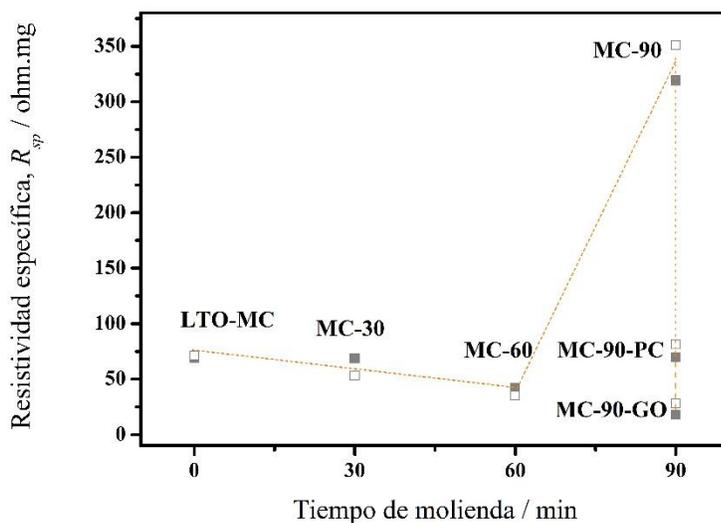
**Figura 4.14:** Coeficientes de difusión obtenidos a partir de los gráficos  $i_p-v^{1/2}$  de los experimentos de VC.

Símbolos llenos: coeficientes de difusión obtenidos a partir de la corriente de pico catódica. Símbolos vacíos: coeficientes de difusión obtenidos a partir de la corriente de pico anódica.

A partir de los perfiles de VC obtenidos, se pueden describir dos características interesantes en la respuesta electroquímica de los materiales LTO en el proceso de inserción/de-inserción de iones litio. En primer lugar, el inicio de los picos de corriente en los perfiles de corriente-potencial, tanto catódicos como anódicos y para todos los materiales, se observó una variación lineal con el potencial aplicado hasta alcanzar la corriente máxima. Este aspecto es marcadamente diferente de la respuesta de VC habitual de una cupla de óxido-reducción en solución, y es característico de un proceso electroquímico que forma películas insolubles y resistivas sobre la superficie del electrodo o que ocurren dentro de una fase sólida [8]. Otros materiales activos utilizados en baterías, tales como  $PbO_2$  que constituye

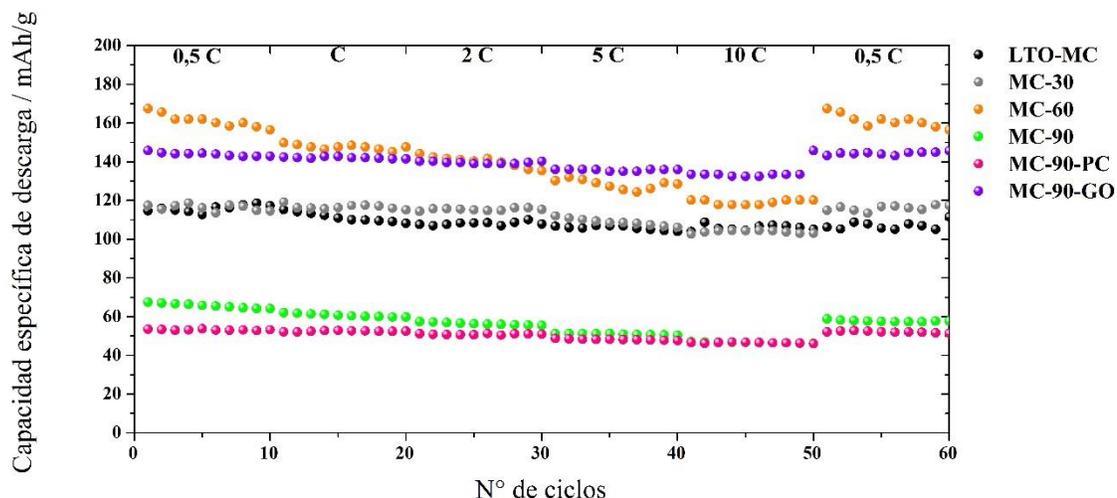
el electrodo positivo de la batería de plomo-ácido, o el  $\text{LiFePO}_4$  que se utiliza como cátodo en algunos tipos de baterías de ion litio han demostrado un comportamiento electroquímico similar [9 - 11].

Para los materiales estudiados en este capítulo, la extensión de una línea trazada desde el inicio de uno de los picos coincide con la del otro pico, cruzando el eje de potencial a corriente cero a aproximadamente 1,55 V. Este valor es muy similar al potencial de meseta observado en los experimentos de CDG, donde el valor del potencial es identificado aquí como un potencial de equilibrio para la reacción de inserción del ion litio en el LTO. La pendiente del comportamiento lineal corriente-potencial  $\partial i / \partial V$  obtenidos a partir de las curvas de VC permite interpretar el efecto resistivo que determina la respuesta  $i-E$  en el potencial de equilibrio o cerca de éste. En la Figura 4.15 se muestra la variación de los valores de la pendiente expresados como resistividad específica en términos de la masa activa  $R_{sp}$  (ohm mg) en función del tiempo de molienda. Cabe remarcar que los materiales LTO-MC, MC-30, MC-60 y MC-90-PC presentaron valores similares de resistividad específica, entre 40-70 ohm mg, mientras que la muestra MC-90 mostró el mayor valor de resistividad específica (aproximadamente 319 ohm mg), lo que es de esperar debido a la baja cristalinidad de este material. En contraste, la presencia de grafito oxidado en el proceso de molienda produjo un material con la mayor conductividad eléctrica, lo que se evidencia en el más bajo valor resistividad específica (17,8 ohm mg), tal como se espera en presencia de un material conductor como el grafito. Considerando que las propiedades eléctricas de todos los materiales se basan en las del óxido de titanio  $\text{TiO}_2$ , el cual es bien conocido como un aislante o semiconductor (según el nivel de dopado tipo- $n$ ), cualquier estrategia que pueda incrementar la conductividad (tal como el dopaje con otros metales), pero sin aumentar la masa de la fórmula unidad (lo que lleva a la disminución de la capacidad específica), sería un logro notable. Es importante notar que además de la mayor conductividad eléctrica del MC-90-GO, este material mostró un comportamiento similar al de la cinética electroquímica cuasi-reversible encontrada para las muestras MC-30 y MC-60, como se ha descrito anteriormente (Figura 4.12). Por lo tanto, mejorar las propiedades eléctricas de los materiales está directamente correlacionada con una respuesta cinética más rápida (o reversible).



**Figura 4.15:** Resistividad específica en términos de la masa activa  $R_{sp}$  (ohm mg), obtenida a partir del inicio de los picos de corriente en los perfiles de  $i$ -E de los experimentos de VC (Figura 4.11). Símbolos llenos: valores obtenidos a partir del inicio de los picos de corriente catódicos. Símbolos vacíos: valores obtenidos a partir del inicio de los picos de corriente anódico.

Los experimentos de CDG a altos valores de corrientes de descarga (RC) fueron realizados, aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y variando la corriente de descarga (0,5 C; 1 C; 2 C; 5 C; 10 C y 0,5 C nuevamente), realizando 10 ciclos de carga-descarga a cada valor de corriente C, para estudiar el rendimiento de los procesos de descarga para todos los materiales a mayores velocidades. En la Figura 4.16 se representan los valores de capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a cada valor de corriente C de descarga.

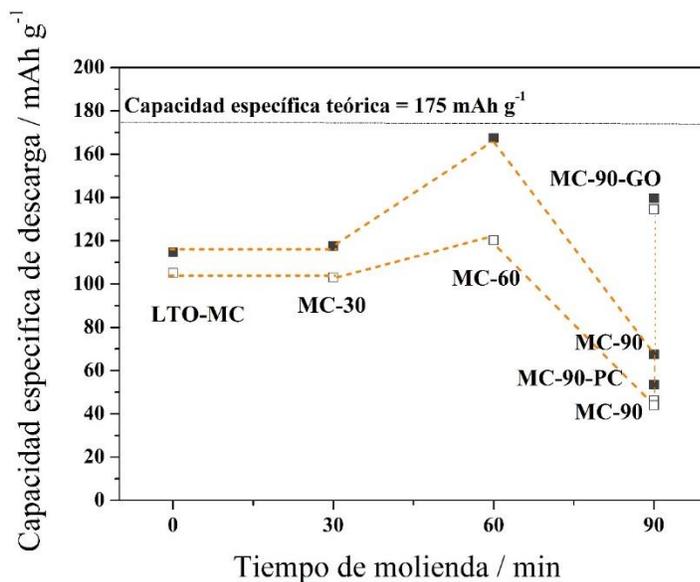


**Figura 4.16:** Experimentos de RC para todas las muestras preparadas a partir del LTO-MC, cargadas a corriente constante de 0,5 C y descargadas a diferentes corrientes consecutivas: 0,5 C; 1 C; 2 C; 5 C; 10 C y 0,5 C nuevamente. Código de colores: LTO-MC (negro), MC-30 (gris), MC-60 (naranja), MC-90 (verde), MC-90-PC (rosa) y MC-90-GO (violeta).

En general, se observó una respuesta cualitativamente similar mostrando, como es de esperar que a medida que aumenta la corriente de descarga, la capacidad de descarga disminuye. Este es un comportamiento usualmente observado en los materiales activos, tanto de ánodo como de cátodo, de los diferentes tipos de baterías (Ni-Cd, Ni-MH, ion litio, etc.). Sin embargo, todos los materiales recuperaron la capacidad de descarga inicial en los últimos 10 ciclos cuando fueron descargados a 0,5 C nuevamente, lo que no es tan habitual de observarse en otros materiales activos. Este tipo de comportamiento está indicando que los materiales LTO no sufren de “efecto de memoria” respecto a condiciones de operación más exigentes a las que hubieran sido sometidos previamente (descargas a mayores velocidades o descargas a más alta potencia). La muestra MC-60 no solamente mostró la mayor capacidad específica de descarga, sino que también la mayor caída en la capacidad con el aumento de la corriente C. Comparativamente, para el caso del MC-60 fue posible extraer a 10 C (en el último ciclo), únicamente el 71,8% de la carga extraída a 0,5 C (en el primer ciclo), mientras que para las otras muestras, los valores de carga extraída varía desde el 86 al 95,6 % correspondiendo el extremo superior de este rango al caso del MC-90-GO,

para el cual la caída en la capacidad de descarga específica para una corriente aplicada de 10 C fue de tan solo el 4,4 % de la capacidad inicial a 0,5 C.

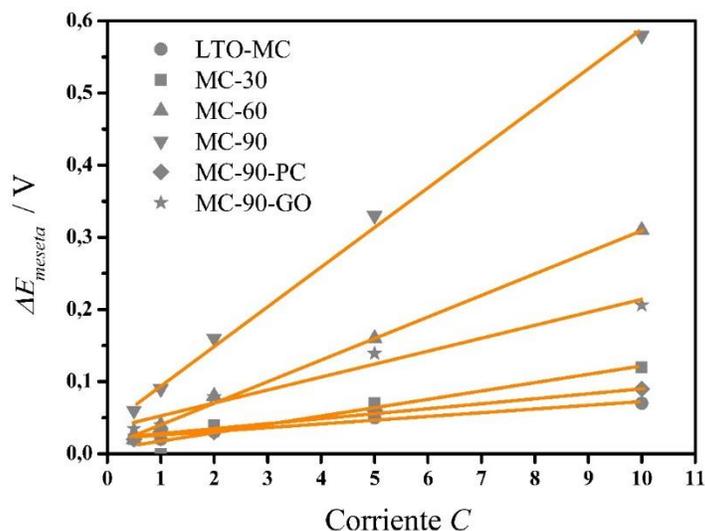
En la Figura 4.17 se muestran las capacidades específicas obtenidas a 0,5 C (primer ciclo) y a 10 C (último ciclo) en función del tiempo de molienda.



**Figura 4.17:** Capacidad específica de descarga a 0,5 C (símbolos llenos) y 10 C (símbolos vacíos) en función del tiempo de molienda.

Se puede observar un aumento progresivo en la capacidad específica hasta el material molido 60 minutos (MC-60), seguido de una caída entre los materiales MC-60 y MC-90. Luego, el post-calcinado no produjo diferencias respecto del MC-90, pero la presencia de grafito oxidado en el proceso de molienda generó una importante mejora en el rendimiento, obteniéndose resultados similares a los del MC-60.

Se observó además, que el potencial de las mesetas de las curvas de descarga fue aumentando a medida que la corriente C aplicada fue cada vez mayor, respecto del potencial de meseta de carga realizado siempre a 0,5 C. En la Figura 4.18 se muestra el desplazamiento entre los potenciales de mesetas de carga y descarga, expresado como  $\Delta E_{meseta}$  representado en función de la corriente de descarga C aplicada para todos los materiales.



**Figura 4.18:**  $\Delta E_{meseta}$  en función de la corriente  $C$  aplicada para todos los materiales preparados a partir de LTO-MC.

En todos los casos, se puede observar un incremento lineal, con diferentes valores de pendientes, dependiendo del material analizado. La respuesta lineal indica un comportamiento resistivo, responsable del desplazamiento de los potenciales de meseta, resultante del incremento de la corriente aplicada. Estos valores de  $\Delta E_{meseta}$  pueden ser considerados como un sobre-potencial de cuasi-equilibrio (o estado estacionario) resultante de cada corriente  $C$  aplicada. Es decir  $\Delta E_{meseta} \cong \eta(C)$ , donde  $\eta$  resulta ser directamente proporcional con la corriente  $C$  (o  $i$ ). La pendiente del gráfico  $\Delta E_{meseta}$  vs.  $C$  (trasladando el valor de  $C$  a  $i$  en amperes) representa ese factor de proporcionalidad experimental, lo que es de hecho el valor de la resistencia de transferencia de carga  $R_{tc}$ , para cada material estudiado. Teniendo en cuenta que el valor absoluto de la corriente  $C$  aplicada fue relativamente bajo (entre 40 y 120  $\mu A$ , dependiendo de la muestra), y considerando que se observó una relación lineal entre  $i - \eta$ , es posible expresar a través de la ecuación linealizada de *Butler-Volmer* (válida en rangos de sobre-potenciales bajos), la relación entre la corriente y el sobre-potencial como  $i = i_0 \left( \frac{nF}{RT} \right) \eta$ , donde  $i_0$  es la corriente de intercambio para el proceso electroquímico presente. Esto corresponde con el proceso de reducción de los centros Ti(IV) durante el proceso de carga o la oxidación de los centros Ti(III) durante el

proceso de descarga. Así, para  $n = 1$ , la resistencia de transferencia de carga  $R_{tc}$  puede escribirse como [8]:

$$R_{tc} = RT/Fi_0 \quad [4.2]$$

donde la  $i_0$  puede expresarse como:

$$i_0 = FAk^0C \quad [4.3]$$

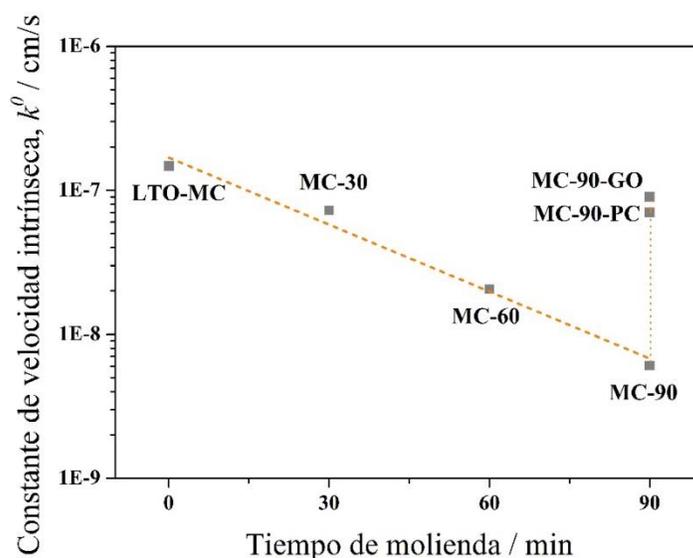
La Ecuación 4.3 incluye el área superficial del electrodo  $A$  (el área superficial total expuesta de las partículas, en  $\text{cm}^2$ ), la concentración de las especies activas  $C$  (concentración de iones litio en  $\text{mol cm}^{-3}$ ), y la constante de velocidad intrínseca  $k^0$ , de la reacción electroquímica (en  $\text{cm s}^{-1}$ ). Este último, es un parámetro desconocido, el cual nos permite caracterizar los aspectos cinéticos de la inserción/de-inserción de iones litio en los diferentes materiales analizados, que se obtiene a partir de la Ecuación 4.4:

$$k^0 = RT/AF^2CR_{tc} \quad [4.4]$$

En la Tabla 4.5 se informan los valores de  $k^0$  obtenidos para cada material de electrodo, y en la Figura 4.19 se representa  $k^0$  en función del tiempo de molienda. El orden de magnitud de estos valores ( $10^{-7} - 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ ), son típicos de procesos electroquímicos que se desarrollan en una fase sólida donde el transporte de iones litio está ocurriendo [12]. Estos valores difieren considerablemente de los encontrados en procesos de transferencia de carga de iones disueltos en solución sobre superficies de electrodos metálicos con rangos que van desde  $10^{-1}$  a  $10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$  (por ejemplo:  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-/3-}$  o  $\text{Fe}^{2+/3+}$  sobre electrodos de Pt) [13].

**Tabla 4.5:** Valores de constante de velocidad intrínseca  $k^0$  (en  $\text{cm s}^{-1}$ ) obtenidos para cada material a partir de la pendiente de  $\Delta E_{\text{meseta}}$  en función de la corriente C aplicada.

Electrodo	$k^0$
LTO-MC	$1,47 \times 10^{-7}$
MC-30	$7,24 \times 10^{-8}$
MC-60	$2,06 \times 10^{-8}$
MC-90	$6,07 \times 10^{-9}$
MC-90-PC	$7,01 \times 10^{-8}$
MC-90-GO	$9,01 \times 10^{-8}$



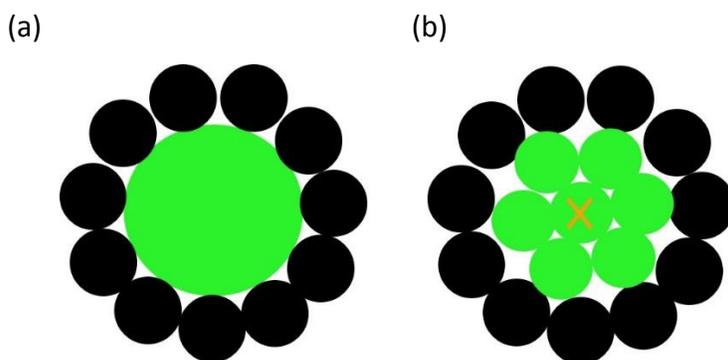
**Figura 4.19:** Constante de velocidad intrínseca ( $k^0$ ) en función del tiempo de molienda para todos los materiales preparados a partir de LTO-MC.

De los resultados obtenidos en la Tabla 4.5 se puede notar una continua disminución en la constante de velocidad intrínseca con el aumento del tiempo de molienda, que mostró una recuperación cuando el material con mayor tiempo de molienda, MC-90, fue post-calcinado o cuando se añadió grafito oxidado durante el proceso de molienda, resultando en ambos casos, en valores similares a los de los tiempo de molienda más bajos. Estos resultados

se correlacionan con los experimentos de VC en la variación del  $\Delta E_{pico}$  con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 4.12). Así, es posible concluir que mientras que la capacidad específica mejora ligeramente con el aumento del tiempo de molienda, es decir con la disminución del tamaño de partícula (excepto para la muestra MC-90), la respuesta cinética de la inserción/de-inserción de ion litio es ligeramente peor. Lo que a simple vista, parece ser un comportamiento contradictorio, en realidad no lo es. La capacidad específica experimental obtenida por un material de electrodo depende del grado de accesibilidad de los iones litio en todos los sitios disponibles en la estructura cristalina. Esta propiedad se suele medir en función de velocidades de inserción (o corrientes) bajas (o muy bajas). Para condiciones de baja velocidad de inserción, las características cinéticas del proceso electroquímico no son un aspecto limitante significativo. De este modo, podemos afirmar que la capacidad de almacenamiento de carga elevada para un material dado, no se correlaciona de manera necesariamente directa con el comportamiento cinético más favorable. Por lo tanto, la búsqueda de un mejor material de electrodo activo debería ser un compromiso entre estos dos aspectos relevantes.

Los resultados obtenidos fueron abordados con un propósito de modelado mediante simulaciones computacionales. *Cerbelaud* y colaboradores, realizaron estudios computacionales analizando el efecto del tamaño de nano-partículas en las propiedades de percolación de materiales híbridos [14]. El objetivo de este modelo, fue lograr una mejor comprensión de los compuestos de silicio-carbono, pero es posible realizar una comparación con nuestro sistema en estudio. Los autores utilizaron, por una parte, partículas de diferentes tamaños para representar los materiales activos, donde se incorporan iones litio, y por otra parte nano-partículas de carbono, que sirven como conductores eléctricos proporcionando el contacto necesario para que los electrones alcancen los materiales activos y de esta manera se cierre el circuito. Dentro de este modelo, los autores pudieron obtener una serie de conclusiones interesantes. Sus resultados mostraron que, para una composición constante (relación material activo:carbono), la disminución del tamaño de las partículas del material activo (en nuestro caso, partículas de LTO), puede ser de gran ventaja, debido a que esto generaría un aumento del número de contactos entre el material activo y la red electrónica.

Sin embargo, los autores también señalaron que partículas de material activo muy pequeñas pueden provocar la ruptura de la red electrónica de percolación. En este contexto, en la Figura 4.4 es posible observar que el material MC-90 presentó partículas de LTO muy pequeñas que pueden aislarse de la red conductora percoladora. Este efecto se ilustra de forma cualitativa en la Figura 4.20, que compara una porción de dos sistemas diferentes, que tienen una composición similar pero tamaños de partícula diferentes. Uno implica partículas relativamente grandes del material activo (Figura 4.20a) y el otro asociado con partículas de material activo pequeñas (Figura 4.20b), en donde se muestra cualitativamente como una de las partículas del material activo (marcado con una cruz) se aisló de la red conductora percoladora. Este tipo de pérdida de conectividad puede haber sido responsable de la disminución de la capacidad de almacenamiento de iones litio observada en la curva de CDG de la Figura 4.9a para el material MC-90 [15].

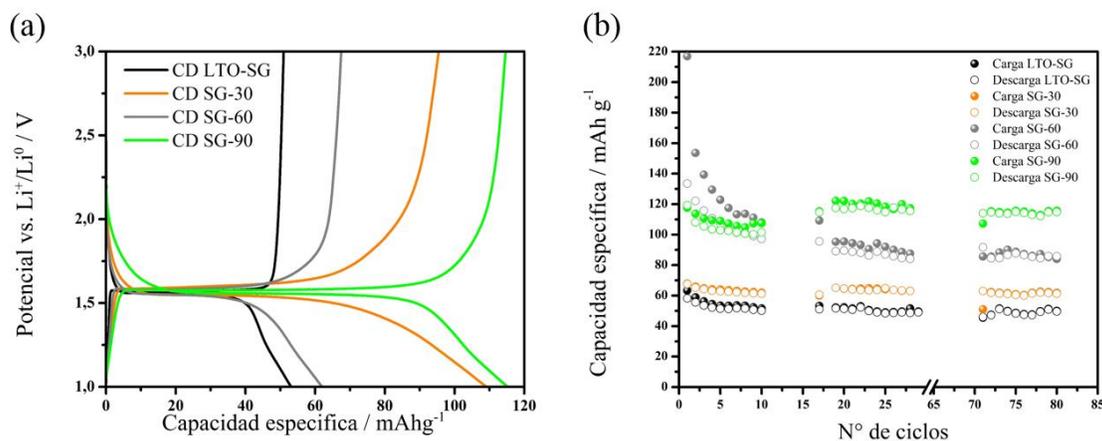


**Figura 4.20:** Esquema cualitativo para explicar la pérdida de capacidad de almacenamiento de ion litio después de moler por tiempo prolongado el LTO-MC. Para una composición similar, se muestra una situación en la que las partículas del material activo (verde) son relativamente grandes (a) o relativamente pequeñas (b) en comparación de las partículas de carbono *SuperP* (negro). La partícula marcada con una cruz naranja se aísla de la red conductora percoladora.

Cabe destacar que este análisis fue realizado gracias a la colaboración del Dr. Ezequiel Leiva, del Departamento de Química Teórica y Computacional, de la Facultad de Ciencias Químicas, UNC.

#### 4.1.4. Análisis electroquímico y efecto de la molienda energética en la capacidad de almacenamiento de ion litio del LTO sintetizado por el método sol-gel.

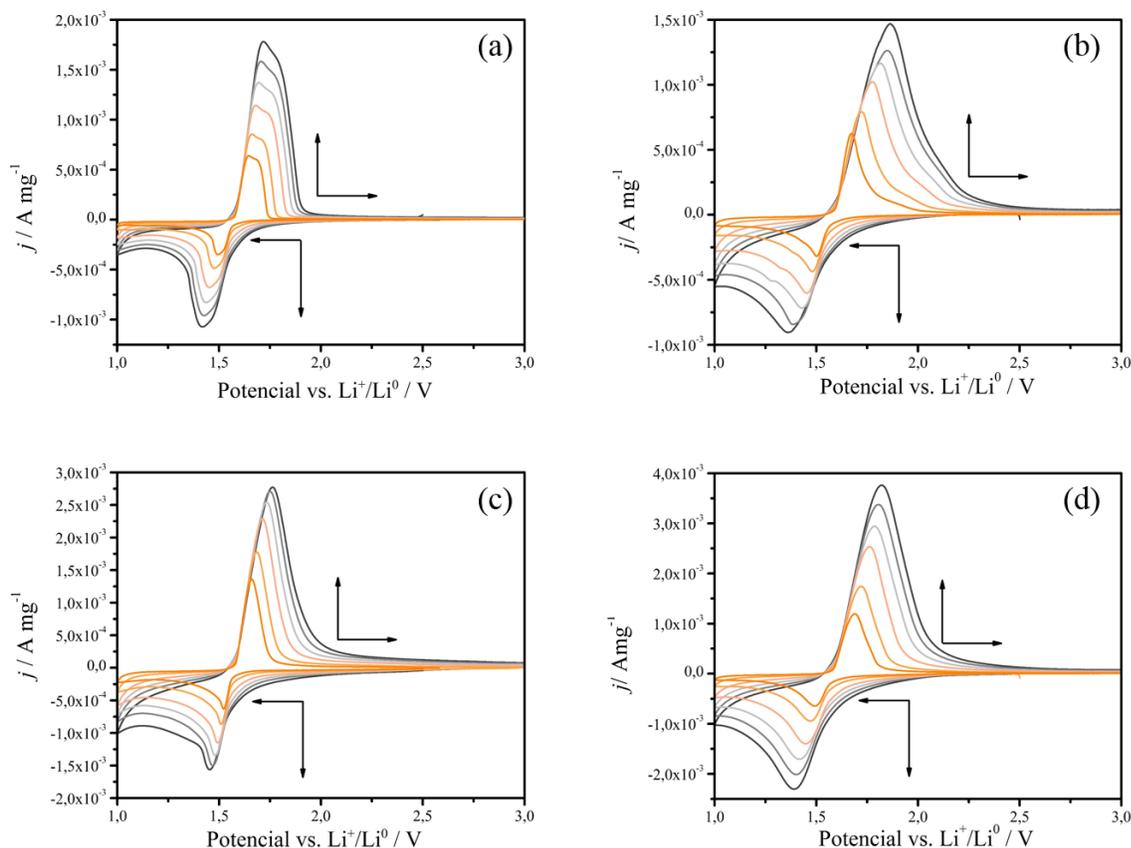
Continuando la estrategia utilizada para el material activo sintetizado por el método cerámico y buscando rutas de síntesis alternativas que produzcan materiales con mayor capacidad específica, se analizó la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales que fueron preparados a partir de la molienda de alta energía del LTO sintetizado por el método sol-gel (LTO-SG). Con ese propósito se realizaron experimentos de CDG aplicando una corriente correspondiente a 0,5 C en una ventana de potencial de 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . En la Figura 4.21a se muestran las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo de los siguientes electrodos: LTO-SG, SG-30, SG-60 y SG-90, donde se representa el potencial de cada electrodo en función de la capacidad específica en términos de la masa del material activo depositada. Es posible observar en todos los casos, que se define una meseta de potencial alrededor de 1,55 V característica de este tipo de materiales como fue descrito en la Sección anterior [6]. A diferencia de los materiales preparados a partir del LTO-MC, se puede observar que a medida que aumenta el tiempo de molienda, la capacidad de almacenamiento de ion litio aumenta (desde 50 mAh  $\text{g}^{-1}$ , correspondiente al material sin moler, hasta aproximadamente 120 mAh  $\text{g}^{-1}$  correspondiente al material molido por mayor tiempo). A partir del análisis de las Figuras 4.8 (imágenes de MEB de los diferentes materiales LTO-SG preparados) y Tabla 4.3 (diámetro de las partículas), fue posible establecer que la molienda energética a diferentes tiempos, produjo una disminución en el tamaño de las partículas de LTO-SG, lo que aporta una mayor área superficial por unidad de masa, a la solución electrolítica (efecto deseado). En la Figura 4.21b, es posible observar una gran estabilidad de estos materiales cuando son cargados y descargados prolongadamente a corriente constante.



**Figura 4.21:** (a) Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . (b) Capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) en función del número de ciclos. Código de colores: LTO-SG (negro), SG-30 (naranja), SG-60 (gris) y SG-90 (verde).

Las propiedades cinéticas de los materiales preparados se analizaron, a partir de experimentos de VC a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 4.22 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las muestras preparadas a partir de la molienda del LTO-SG a diferentes tiempos. Los perfiles de VC fueron normalizados en todos los casos, por la masa de material activo depositada. Es posible observar en todos los voltamperogramas los picos correspondientes a la reacción de óxido-reducción de la cupla  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  para todas las velocidades de barrido analizadas, teniendo en cuenta que a mayores velocidades de barrido, los potenciales de inserción de iones litio (catódicos) se desplazan hacia potenciales menores, y los potenciales de de-inserción de iones litio (anódicos), se desplazan hacia potenciales mayores. A diferencia del análisis realizado de los VC de los materiales molidos de LTO-MC, es posible observar que con el aumento del tiempo de molienda todos los VC presentan una marcada reversibilidad. Además, es posible remarcar que a medida que aumenta el tiempo de molienda del LTO-SG, se observa un aumento de la densidad de corriente  $j$  (en términos de corriente por unidad de masa). Tener en cuenta que al aumentar el tiempo de molienda, el tamaño de partícula disminuye, y aumenta el área por unidad de masa. Como la corriente en los VC está normalizada por unidad de masa, pero el proceso electroquímico depende de la superficie total del electrodo, la  $j$  (y  $j_p$ ) debe aumentar. Este

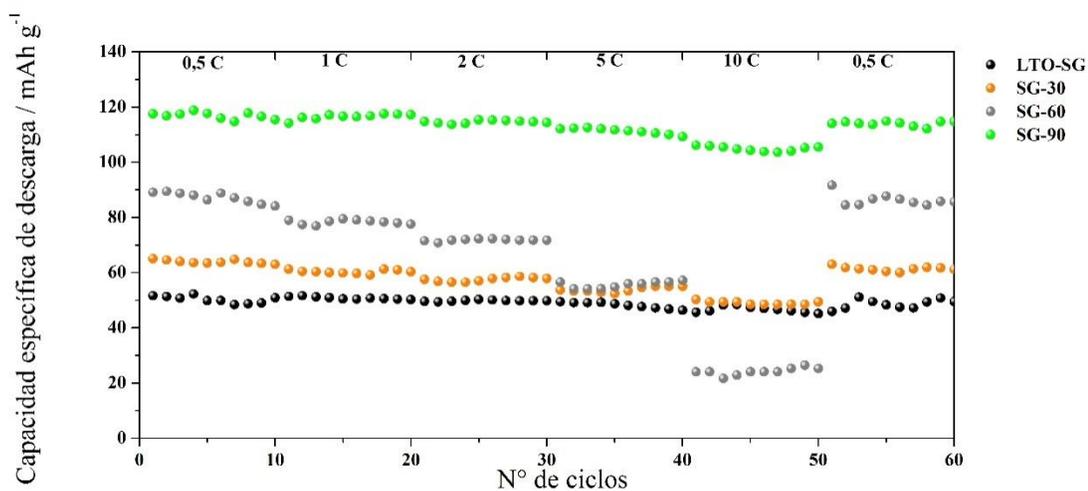
hecho, es de notable importancia y se analizará en relación a resultados que se presentarán a continuación.



**Figura 4.22:** Perfiles de densidad de corriente en términos de masa del material activo ( $j$ , en  $\text{A mg}^{-1}$ ) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido de potencial ( $5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0$  y  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ ) entre  $3,0$  y  $1,0$  V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  de (a) LTO-SG, (b) SG-30, (c) SG-60 y (d) SG-90. Las flechas horizontales indican la dirección del barrido del potencial y las flechas verticales indican el sentido del incremento de la velocidad de barrido de potencial.

Los experimentos RC se llevaron a cabo en todos los casos aplicando una corriente de carga constante de  $0,5 \text{ C}$  y variando la corriente de descarga ( $0,5; 1; 2; 5; 10$  y  $0,5 \text{ C}$  de nuevo), realizando  $10$  ciclos de carga-descarga a cada valor de corriente  $\text{C}$ , para estudiar el comportamiento del rendimiento de los procesos de descarga de todos los materiales bajo condiciones de incremento en la demanda de energía. En la Figura 4.23 se presentan la variación en la capacidad de descarga específica en función del número de ciclos a cada valor

de corriente C de descarga. Como se puede observar, y como es esperado a partir de los resultados obtenidos por VC, los materiales que fueron molidos por mayor tiempo, presentan mayores capacidades de descargas. Todos presentaron un comportamiento cualitativo similar, es decir, a medida que aumenta la corriente de descarga C, la capacidad de descarga disminuye, pero se mantiene aproximadamente constante con el ciclado, y en todos los casos se observa que cuando los materiales son finalmente cargados y descargados nuevamente a baja velocidad (0,5 C durante los últimos 10 ciclos) se recupera nuevamente la capacidad inicial (en comparación con los primeros 10 ciclos), demostrando de esta manera la robustez del material ante el ciclado y la demanda energética. Este importante rasgo de comportamiento de todos los materiales LTO-SG es similar al descrito anteriormente para todos los materiales LTO-MC.



**Figura 4.23:** Capacidad de descarga en función del número de ciclos de las muestras preparadas a partir del LTO-SG obtenidas aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y descargadas a diferentes corrientes: 0,5 C; 1 C; 2 C; 5 C; 10 C y 0,5 C nuevamente. Código de colores: LTO-SG (negro), SG-30 (naranja), SG-60 (gris) y SG-90 (verde).

## 4.2. Conclusiones

En el presente capítulo se mostraron resultados sobre una caracterización estructural y morfológica de dos conjuntos de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) obtenidos mediante dos rutas de síntesis diferentes, método cerámico y método sol-gel. Se analizó para cada material el efecto del

post-tratamiento en molino de bolas (molienda a diferentes tiempos de 30, 60 y 90 minutos) y las consecuencias del mismo en la capacidad de almacenamiento de ion litio. Como conclusión general, es posible decir que un mismo post-tratamiento genera efectos diferentes en los materiales preparados por los dos métodos de síntesis y que el proceso de molienda de alta energía generó que la capacidad específica de almacenamiento de ion litio aumente conforme la reducción del tamaño de partícula (característica deseada), siempre y cuando el grado de cristalinidad del material se mantuviera alto.

En el caso del conjunto de materiales preparados a partir del método cerámico, el material activo con el tamaño de partícula más pequeño, pero con pérdida de cristalinidad, evidenció la capacidad específica más baja, observándose un comportamiento similar para el coeficiente de difusión y la resistividad específica. Sin embargo, se encontró que el valor de constante específica de velocidad,  $k^0$  era cada vez menor con una disminución en el tamaño de partícula a pesar de la pérdida en el grado de cristalinidad. Un post-calcinado después de los 90 minutos de molienda permitió una recuperación completa del grado de cristalinidad, pero produjo un mayor tamaño de partícula debido al sinterizado entre partículas pequeñas. Este material (MC-90-PC) mostró, en comparación con las muestras sin post-calcinar, mejores resultados para los parámetros  $D$ ,  $R_{sp}$  y  $k^0$  (es decir, mejor transporte de masa, menor resistencia interna, y mejor cinética electroquímica), pero sin ninguna mejora en la capacidad de almacenamiento de carga o en la capacidad de descarga en los experimentos de RC. La presencia de grafito oxidado en el proceso de molienda en el tiempo de molienda más largo (90 minutos) produjo un tamaño de partícula mayor que el de proceso correspondiente sin grafito oxidado y también mostró una mejora en los parámetros  $D$ ,  $R_{sp}$  y  $k^0$ . Cuando el material LTO-MC fue molido durante 60 minutos, se obtuvo una capacidad de almacenamiento de carga cercana al valor teórico de este material, con una alta reversibilidad (inserción/de-inserción de iones litio), excelente rendimiento y robustez a altas densidades de corriente. A partir de los resultados anteriores, es posible afirmar que un post-tratamiento óptimo requiere un adecuado manejo del tamaño de partícula, cristalinidad y conductividad entre las partículas.

Finalmente, en el caso del conjunto de materiales preparados a partir del LTO-SG, se observó que la molienda energética a tiempos cada vez mayores, generó tamaños de partículas cada vez más pequeños conforme al aumento del tiempo de molienda y a diferencia de lo observado para el LTO-MC, la cristalinidad no se modificó durante el proceso de molienda energética. Por lo tanto, con un tamaño de partícula pequeño y con alto grado de cristalinidad, la capacidad de almacenamiento de ion litio fue cada vez mayor, cuanto mayor era el tiempo de molienda (mayor área superficial expuesta).

### 4.3. Referencias

- [1] L. Kavan and M Grätzel. *Facile Synthesis of Nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (Spinel) Exhibiting Fast Li Insertion*. *Electrochem. and Solid ST*, 5 (2002) A39-A42.
- [2] C. Jiang, Y. Zhou, I. Honma, T. Kudo and H. Zhou. *Preparation and rate capability of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  hollow-sphere anode material*. *J. Power Sources* 166 (2007) 514–518.
- [3] G. Wang, J. Xu, M. Wen a, R. Cai, R. Ran and Z. Shao. *Influence of high-energy ball milling of precursor on the morphology and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ —ball-milling time*. *Solid State Ionics* 179 (2008) 946–950.
- [4] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J. L. Tirado, J. I. Corredor, and C. Pérez Vicente. *Chemical and Electrochemical Li-Insertion into the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Spinel*. *Chem. Mater.* 16 (2004) 5721-5725.
- [5] W. S. Hummers, R. E. Offeman, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 1339.
- [6] X. Sun, P. V. Radovanovic, B. Cui. *Advances in spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium ion batteries*. *New J. Chem.* 39 (2015) 38.
- [7] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Ch. 6, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).
- [8] A. J. Calandra, N. R. de Tacconi, R. Pereiro, A. J. Arvia, *Potentiodynamic current/potential relations for film formation under OHMIC resistance control*. *Electrochim. Acta* 19 (1974) 901.
- [9] A. Hazza, D. Pletcher, R. Wills, *A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part I. Preliminary studies*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 1773.
- [10] X. Li, D. Pletcher, F. C. Walsh, *A novel flow battery: a lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II): Part VII. Further studies of the lead dioxide positive electrode*. *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4688.

[11] O. Cech, J. E. Thomas, M. Sedlarikova, A. Fedorkova, J. Vondrak, M. Sergio Moreno, A. Visintin. *Performance improvement on  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite cathode for lithium-ion batteries*. *Solid State Sciences* 20 (2013) 110-114.

[12] M. D. Levi, G. Salitra, B. Markovsky, H. Teller, D. Aurbach, U. Heider, L. Heider, *Solid-State Electrochemical Kinetics of Li-Ion Intercalation into  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ : Simultaneous Application of Electroanalytical Techniques SSCV, PITT, and EIS*. *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1279.

[13] R. A. Marcus, *On the theory of oxidation-reduction reactions involving electron transfer. V. comparison and properties of electrochemical and chemical rate constants*. *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 853.

[14] M. Cerbelaud, B. Lestriez, A. Videcoq, R. Ferrando and D. Guyomard, *Understanding the Structure of Electrodes in Li-Ion Batteries: A Numerical Study*. *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1485.

[15] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintín, D. Barraco, E.P.M Leiva and O.R. Cámara. *Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: synthesis, post-treatment and its electrochemical response*. *J. Electroanal. Chem.* 799 (2017) 142–155.





# Capítulo 5

Optimización de los métodos de síntesis de LTO

### 5.1. Introducción

En los Capítulos 3 y 4 de la presente tesis, se han discutido aspectos experimentales respecto a la síntesis de LTO mediante dos métodos de preparación diferentes: el método cerámico y el método sol-gel. En la mayoría de los estudios, el LTO es sintetizado a partir del método cerámico debido a las grandes ventajas que tiene respecto a otros tipos de metodologías (por ejemplo: sol-gel, hidrotermal, microondas). Esta técnica sólo involucra la mezcla de los reactantes en estado sólido (generalmente  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{TiO}_2$ ) seguido de un tratamiento térmico a altas temperaturas por un tiempo prolongado. Las condiciones de síntesis de tiempo y temperatura que se requieren para una difusión de largo alcance entre los reactivos, puede dar lugar a una heterogeneidad, morfología irregular, tamaños grandes y distribución amplia de partículas, inclusive hasta un escaso control de la estequiometría del producto final [1, 2]. De igual manera ocurre con el método sol-gel, descrito en el Capítulo 4, que si bien es un método interesante para obtener materiales con morfología y distribución de tamaños de partícula uniformes, el tratamiento térmico de los precursores a altas temperaturas requerido para obtener finalmente materiales con alto grado de cristalinidad, limita la posibilidad (o va en detrimento) de la obtención de un material de tamaño de partícula controlado.

Muchas investigaciones han demostrado que la pureza de las fases, el tamaño de partícula, la cristalinidad, la agregación y la porosidad de las partículas son propiedades que afectan directamente el rendimiento electroquímico de los materiales activos de los electrodos. Estos parámetros son determinados por las condiciones utilizadas en las diferentes vías de síntesis o por algún tipo de post-tratamiento realizado, por ejemplo, la formación de materiales híbridos o molienda energética a diferentes tiempos. El efecto de ciertos parámetros de síntesis, tales como el tiempo y la temperatura de calcinado sobre las propiedades electroquímicas del LTO han sido estudiados por diversos autores. *Jin* y colaboradores han sintetizado LTO utilizando nano-partículas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{LiOH}$  como reactivos y calcinados a diferentes temperaturas [3]. *Wu* y colaboradores estudiaron la influencia de la granulometría del  $\text{TiO}_2$  utilizado como reactivo en la síntesis de la espinela de LTO [4]. Estos

autores demostraron que cuando se emplearon nano-partículas de  $\text{TiO}_2$ , el LTO obtenido presentaba las mejores características de almacenamiento de ion litio.

Basados en estos antecedentes, que muestran claramente la importancia de la optimización de las condiciones de síntesis para mejorar las propiedades electroquímicas de la espinela de LTO como electrodo negativo de BILs, es que el objetivo del presente capítulo aborda la optimización de las condiciones de síntesis de los métodos de preparación de titanato de litio llevados a cabo hasta ahora (método cerámico y método sol-gel). Esta optimización consistió en realizar las síntesis con menores temperaturas en el tratamiento térmico, para lograr tamaños de partículas más pequeños pero manteniendo un alto grado de cristalinidad. Se analizan las respuestas de capacidad de almacenamiento de ion litio, difusión y su respuesta ante extracción de carga a altos regímenes de corriente, en función de las propiedades estructurales y morfológicas de los materiales sintetizados.

## 5.2. Metodología de trabajo

### 5.2.1. Síntesis de LTO vía método cerámico a diferentes temperaturas.

Se sintetizó  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mediante el método cerámico a partir de la metodología descrita en el Capítulo 3 y 4. Se mezclaron los precursores ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{TiO}_2$  anatasa), en cantidades estequiométricas de acuerdo a la Ecuación 3.1 en mortero de ágata. A diferencia de las síntesis realizadas anteriormente (950 °C durante 24 horas), se realizaron cuatro tratamientos térmicos diferentes. Se calcinaron las muestras en atmósfera de aire con una rampa de temperatura de 2 °C/minuto hasta 600, 700, 800 y 950 °C. Luego de alcanzar cada temperatura se mantuvo en esa condición durante 8 horas, y luego del tiempo de calcinado se aplicó una rampa de enfriamiento de 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente. Los polvos obtenidos, fueron molidos en mortero de ágata para unificar tamaños de partícula y fueron reservados en ambiente libre de humedad hasta su posterior uso.

### 5.2.2. Síntesis de LTO vía método sol-gel a diferentes temperaturas.

Se sintetizó  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mediante el método sol-gel a partir de la metodología informada en el Capítulo 4 [5]. Los precursores utilizados fueron isopropóxido de titanio (IV) y acetato

de litio en presencia de ácido cítrico, en solución de etanol. Se agita la solución durante 6 horas a 80 °C hasta obtener el gel precursor, el cual es calcinado en atmósfera de aire, siguiendo el esquema de la Figura 4.1 (tratamiento térmico realizado del gel precursor para eliminar la materia orgánica). Una vez obtenido el material sin materia orgánica, se procedió a realizar el mismo tratamiento térmico que el conjunto de materiales preparados a partir del método cerámico. Es decir, se calcinó en atmósfera de aire, aplicando una rampa de calentamiento de 2 °C/minuto hasta diferentes temperaturas finales (600, 700, 800 y 950 °C), se mantuvo a cada temperatura por un tiempo de 8 horas y posteriormente se aplicó una rampa de enfriamiento a 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente. Los polvos obtenidos, fueron molidos en mortero de ágata para unificar tamaños de partícula y fueron reservados en ambiente libre de humedad hasta su posterior uso.

En la Tabla 5.1 se muestran a modo de resumen, los materiales sintetizados a cada temperatura final y su respectiva nomenclatura.

**Tabla 5.1:** Materiales preparados y su correspondiente nomenclatura.

Método de síntesis	Temperatura final de calcinado / °C			
	600	700	800	950
Método cerámico	MC-600	MC-700	MC-800	MC-950
Método sol-gel	SG-600	SG-700	SG-800	SG-950

### 5.2.3. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados.

La estructura cristalina y la pureza de las muestras preparadas se estudiaron mediante el análisis de patrones de difracción de rayos X (DRX). Se realizó un barrido en  $2\theta$  desde 7° hasta 100° con pasos de 0,02° y 2 segundos por paso. A partir del ajuste mediante el método Rietveld de los patrones de DRX obtenidos para todas las muestras preparadas se realizó un análisis del efecto de la temperatura final en la composición de los materiales obtenidos.

Además, se realizó un análisis del efecto de la temperatura final de calcinado en el tamaño de partícula y la morfología de las mismas a partir de microscopía electrónica de barrido (MEB) de los electrodos completamente descargados, preparados con el material

activo correspondiente. Se realizó un análisis de los tamaños de partícula en función de la temperatura de calcinación, utilizando el programa *ImageJ* para el procesamiento de las imágenes obtenidas.

#### 5.2.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados.

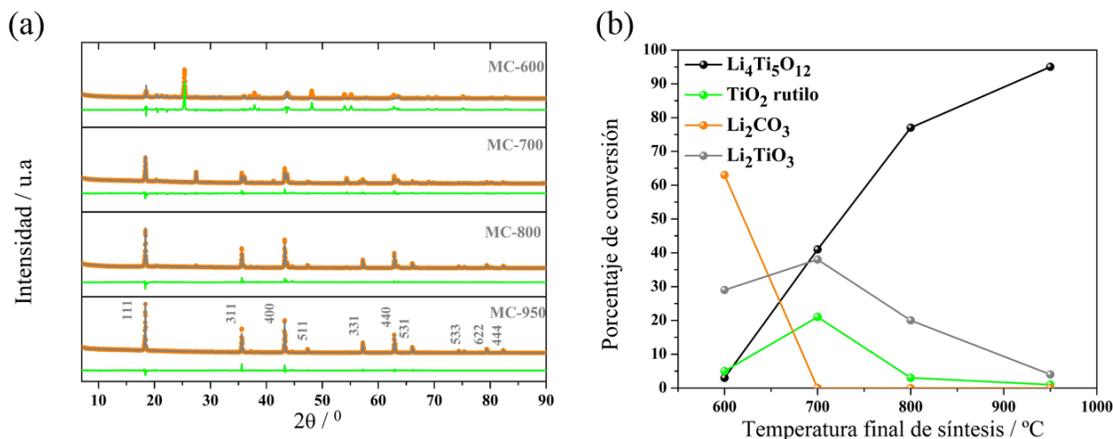
Todos los experimentos electroquímicos se realizaron utilizando celdas Swagelok® de tres electrodos, tal como se describieron en el Capítulo 2. Los electrodos de trabajo se prepararon depositando el material activo (LTO sintetizado vía método cerámico y método sol-gel calcinados a diferentes temperaturas), PVDF como aglutinante y carbón *SuperP* en una relación en masa 80:10:10 respectivamente empleando como solvente NMP. Se depositaron las mezclas sobre láminas de cobre, se secaron a 80 °C durante 12 horas y se prensaron las láminas aplicando una fuerza de 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ . Se cortaron discos de 8 mm de diámetro los cuales fueron utilizados como electrodos de trabajo. Se utilizaron discos de litio metálico como electrodo de referencia y electrodo auxiliar y como separadores de electrodos, discos de fibra de vidrio impregnados en solución electrolítica la cual consistió en  $\text{LiPF}_6$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  en EC:DMC (1:1 en masa). Las celdas electroquímicas se ensamblaron en cámara hermética con atmósfera de argón con concentraciones de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menor a 0,5 ppm.

Para la caracterización electroquímica se llevaron a cabo 10 ciclos de carga-descarga galvanostática (CDG) a corriente 0,5 C con potenciales de corte en 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Inmediatamente después se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ) en la misma ventana de potencial que los ciclados galvanostáticos. Finalmente, se llevaron a cabo experimentos de galvanostáticos a altos regímenes de corriente de descarga (experimentos de RC) aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y distintos valores de corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5; 10 C y nuevamente 0,5 C). Todas las cargas y descargas fueron realizadas en la misma ventana de potencial que los experimentos anteriores.

### 5.3. Resultados y discusión

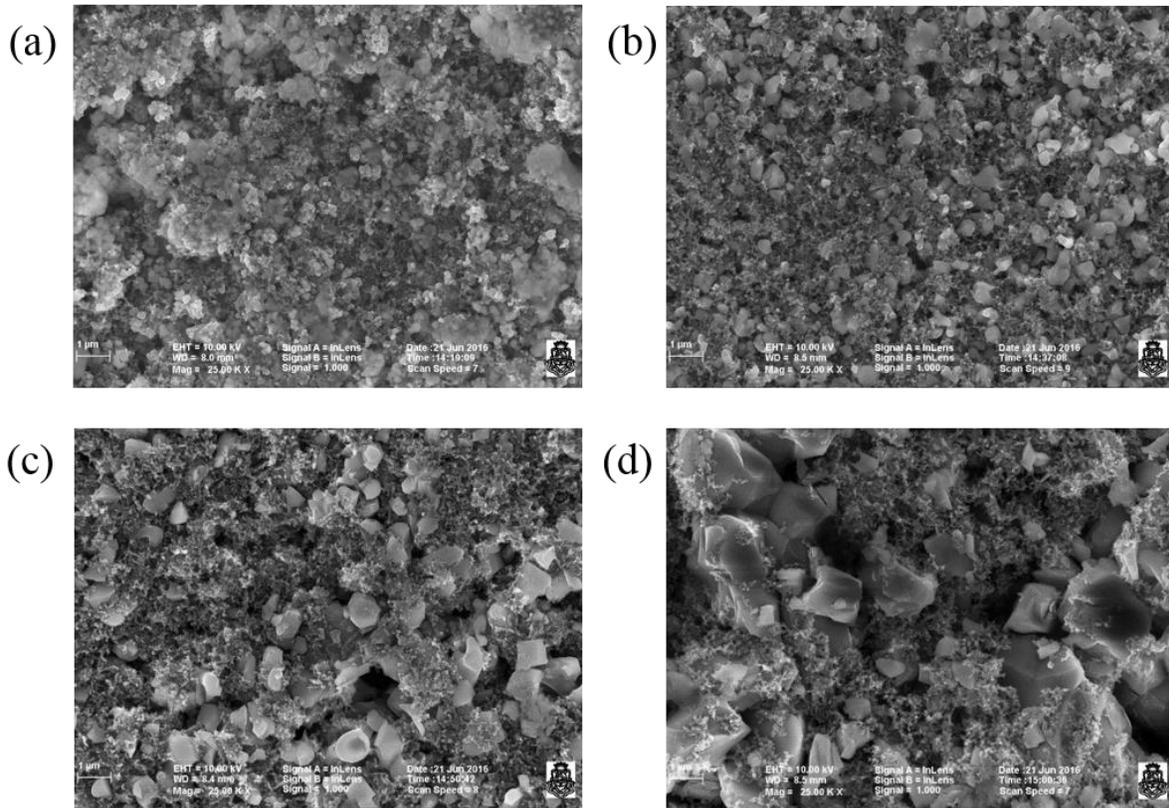
#### 5.3.1. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados por el método cerámico.

En la Figura 5.1a se muestran los patrones de DRX y sus respectivos ajustes realizados por el método de Rietveld para el conjunto de materiales sintetizados a diferentes temperaturas por el método cerámico. A partir de los ajustes se determinó el tipo y porcentaje de fases cristalinas presentes en la muestra analizada. Para una mejor interpretación de los datos, en la Figura 5.1b se muestra el porcentaje de conversión de las diferentes fases cristalinas obtenidas (a partir del ajuste Rietveld) en función de la temperatura de calcinado. En general, la tendencia que se puede marcar, es que el grado de cristalinidad aumenta conforme aumenta la temperatura de calcinado. A 600 °C (MC-600), prácticamente no se ha formado nada de LTO, sólo se evidenció el 30% de otra fase de titanato de litio,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , y un gran porcentaje de los precursores de síntesis. Cuando se analizan las muestras MC-700 y MC-800, es posible observar que la cantidad de LTO formado aumenta desde 40 a 80% y el porcentaje de fases  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  disminuyen considerablemente, del mismo modo que la cantidad remanente del precursor  $\text{TiO}_2$ . Como ya fue discutido en los capítulos anteriores, para el caso del MC-950, el patrón de DRX presenta los picos característicos correspondientes a la base de datos de la ICSD #75711 del compuesto  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , los que fueron asignados con sus respectivos índices de *Miller*. El refinamiento realizado reveló una estructura cúbica centrada en las caras pertenecientes al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  (parámetro de red  $a = 8,3547(4) \text{ \AA}$ ). A 950 °C, el LTO se encuentra en mayor proporción, con 97% de pureza y 3% de otra fase de titanato de litio,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .



**Figura 5.1:** (a) Patrones de DRX correspondientes a los diferentes materiales sintetizados por el método cerámico a diferentes temperaturas (puntos naranjas), ajuste por el método Rietveld (línea gris) y la diferencia del ajuste (línea verde). (b) Porcentaje de conversión de las diferentes fases cristalinas presentes en función de la temperatura final de síntesis.

La morfología y el tamaño de partículas de las muestras sintetizadas por el método cerámico a diferentes temperaturas finales, fueron analizadas a partir de imágenes de MEB obtenidas para los electrodos preparados con el respectivo material activo al 0% de carga (Figura 5.2). Es posible observar el aumento en el tamaño de las partículas conforme aumenta la temperatura final de síntesis, inclusive, es notable la diferencia en la morfología de las mismas. Desde la muestra MC-600 hasta MC-950 las partículas cada vez presentan mayor definición, mostrando bordes agudos y caras planas bien definidas. Los diámetros de las partículas de LTO se obtuvieron a partir de un análisis realizado con el programa *ImageJ*, considerando una proyección 2D de las mismas sobre el plano. En la Tabla 5.2 se informan los valores de diámetro de partícula promedio en función de la temperatura final de síntesis. El diámetro de partícula informado para el MC-950 es del mismo orden de magnitud que el informado en el Capítulo 4 correspondiente al LTO-MC, donde éste material fue sintetizado y post-tratado de la misma manera aunque con un tiempo de calcinación mayor (24 horas).



**Figura 5.2:** Imágenes de MEB de los diferentes materiales sintetizados a partir del método cerámico a diferentes temperaturas finales. (a) MC-600, (b) MC-700, (c) MC-800 y (d) MC-950. Magnificación: 25.000 X.

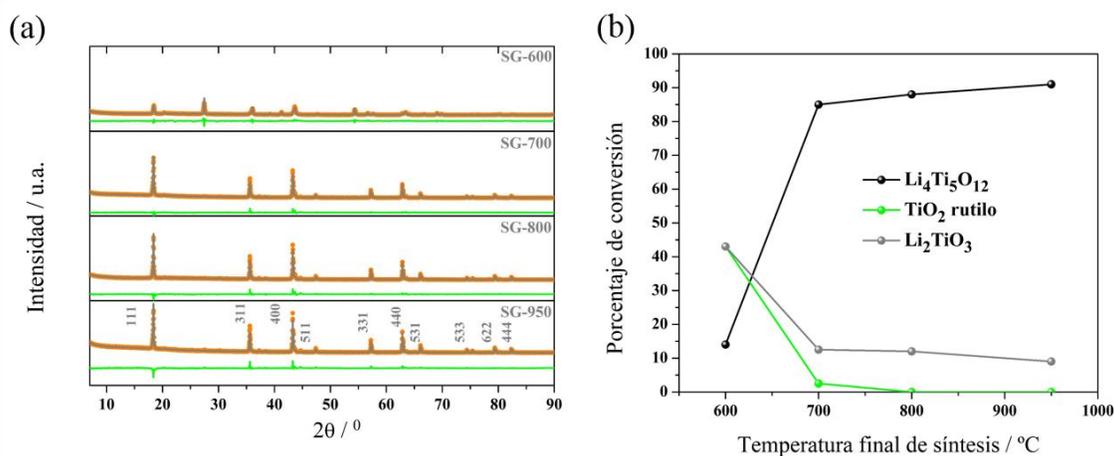
**Tabla 5.2:** Diámetro de las partículas promedio estimado a partir de las imágenes de MEB utilizando el programa *ImageJ* de las muestras preparadas vía método cerámico.

Muestra	Diámetro de partícula / $\mu\text{m}$
MC-600	0,231
MC-700	0,521
MC-800	0,785
MC-950	1,475

### 5.3.2. Caracterización estructural y morfológica de los materiales sintetizados por el método sol-gel.

En la Figuras 5.3a, se muestran los patrones de DRX con sus respectivos ajustes Rietveld realizados para la secuencia de materiales preparados a partir del método sol-gel a

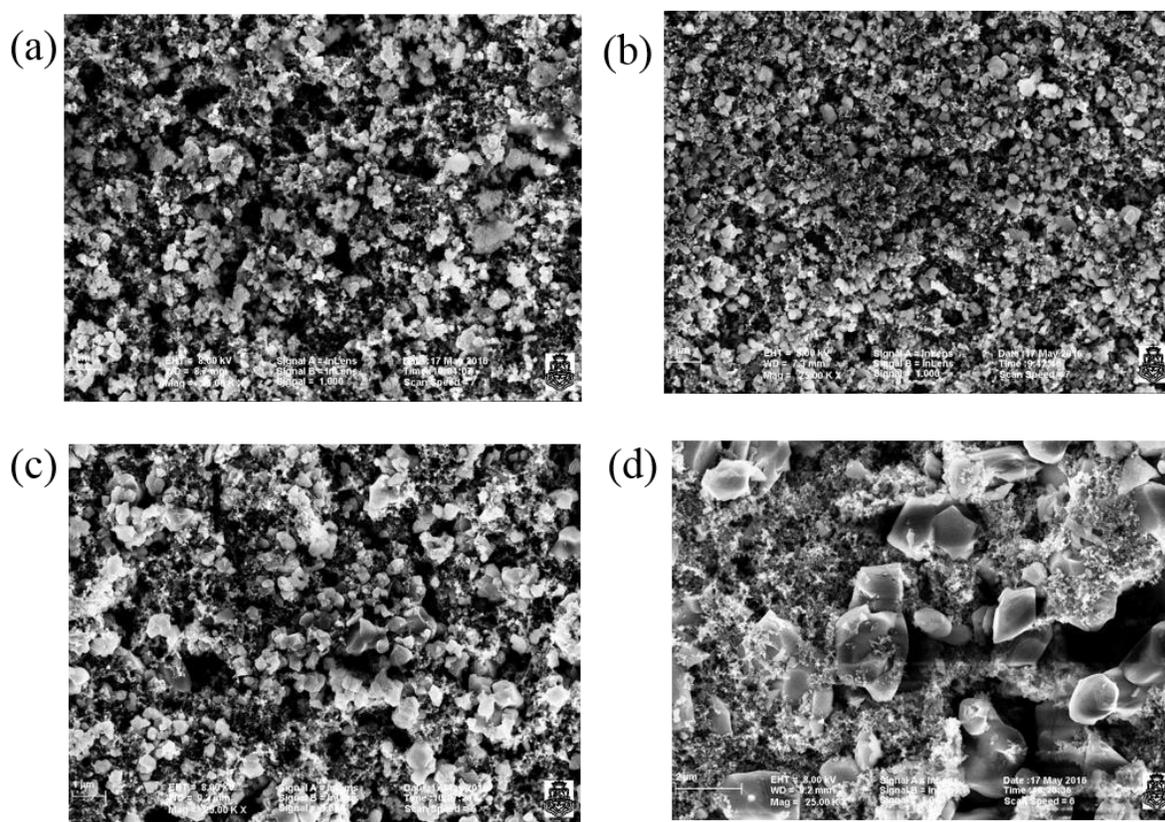
diferentes temperaturas de síntesis. Para una mejor interpretación de los resultados cristalográficos, en la Figura 5.3b se representa el porcentaje de conversión de las diferentes fases cristalinas presentes en las diferentes muestras calcinadas a sus respectivas temperaturas finales. Es posible observar que a medida que aumenta la temperatura de síntesis, el grado de cristalinidad del LTO es mayor, evidenciado por el aumento de intensidad y la disminución en el ancho de los picos de los patrones de DRX. Para estos materiales preparados por el método sol-gel, fue posible encontrar un alto grado de pureza de LTO (85%) a partir de los 700 °C. En el patrón de DRX correspondiente al SG-950 se colocaron los índices de *Miller* de cada pico difractado, y se puede concluir que el material que fue calcinado a la mayor temperatura presentó 90% de pureza de LTO y 10% de la otra fase de titanato de litio,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ .



**Figura 5.3:** (a) Patrones de DRX correspondientes a los materiales sintetizados por el método sol-gel a diferentes temperaturas (puntos naranjas), ajuste por el método Rietveld (línea gris) y la diferencia del ajuste (línea verde). (b) Porcentaje de conversión de las diferentes fases cristalinas presentes en función de la temperatura final de síntesis.

A partir de las imágenes de MEB que se muestran en la Figura 5.4, se analizó la morfología y el tamaño de partículas de las muestras sintetizadas a diferentes temperaturas finales vía el método sol-gel. Las imágenes mostradas pertenecen a los electrodos preparados con cada material activo depositado y al 0% de carga. Nuevamente, es posible observar cómo el diferente tratamiento térmico influye en el tamaño final de partícula. A su vez, la definición

de las partículas, dada por la morfología de las mismas (bordes agudos y caras planas bien definidas), aumenta conforme la temperatura final de síntesis incrementa. En la Tabla 5.3 se informan los valores de los diámetros de partícula promedio obtenidos para los materiales sintetizados mediante el método sol-gel en función de la temperatura final de síntesis. Es posible observar que cuando los precursores son calcinados a temperaturas mayores, se produce una aglomeración de las partículas más pequeñas reduciendo el área expuesta al electrolito, lo que va en detrimento de las condiciones requeridas para un óptimo aprovechamiento de estos materiales para ser utilizados como electrodo negativo en BILs.



**Figura 5.4:** Imágenes de MEB de los diferentes materiales sintetizados a partir del método sol-gel a diferentes temperaturas finales. (a) SG-600, (b) SG-700, (c) SG-800 y (d) SG-950. Magnificación: 25.000 X.

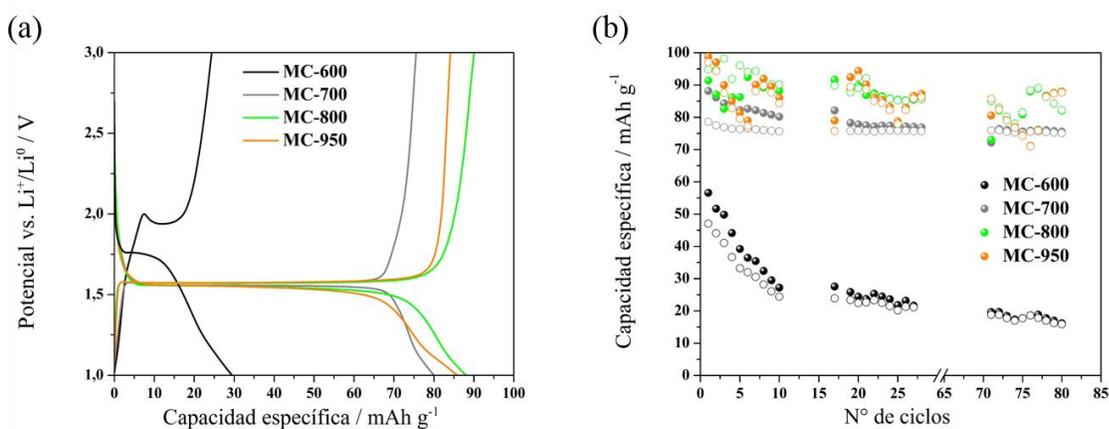
**Tabla 5.3:** Diámetro de las partículas promedio estimado a partir de las imágenes de MEB, utilizando el programa *ImageJ* de las muestras preparadas vía método sol-gel.

Muestra	Diámetro de partícula / $\mu\text{m}$
SG-600	0,255
SG-700	0,378
SG-800	0,467
SG-950	1,330

### 5.3.3. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados a partir del método cerámico.

Se analizó la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales sintetizados vía método cerámico a diferentes temperaturas finales de calcinado. En la Figura 5.5a se muestran las curvas de CDG obtenidas para este conjunto de materiales a una corriente constante de cargado-descargado de 0,5 C en la ventana de potencial de 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . En esta figura se representa como varía el potencial del electrodo en función de la capacidad específica de cada electrodo, correspondientes a la carga-descarga del décimo ciclo. Es posible observar la baja capacidad de almacenamiento de ion litio del MC-600, con un perfil de cargado-descargado diferente de los otros materiales, y potenciales de intercalación/de-intercalación (a 1,75 V y 1,90 V respectivamente) diferentes a los característicos del LTO, lo que es esperado teniendo en cuenta el bajo grado de pureza del LTO sintetizado (Figura 5.1b). El perfil de CDG obtenido para este material se corresponde con la respuesta electroquímica que presenta el  $\text{TiO}_2$  con propiedades de intercalar/de-intercalar iones litio en los potenciales señalados anteriormente [6]. Además el MC-600 sintetizado presentó 30% de la fase de titanato de litio  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , la cual no presenta la propiedad de intercalar iones litio en la ventana de potencial electroquímico de trabajo (3,0 a 1,0 V) [7]. En los perfiles de CDG de los otros tres materiales se evidenció una meseta de potencial estable a 1,55 V, característica de la transición de fase debido a la reacción óxido-reducción  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  y la consecuente inserción/de-inserción de ion litio en la matriz de LTO [8]. Las capacidades específicas de almacenamiento de ion litio de MC-700, MC-800 y MC-950 no varían demasiado (desde 80

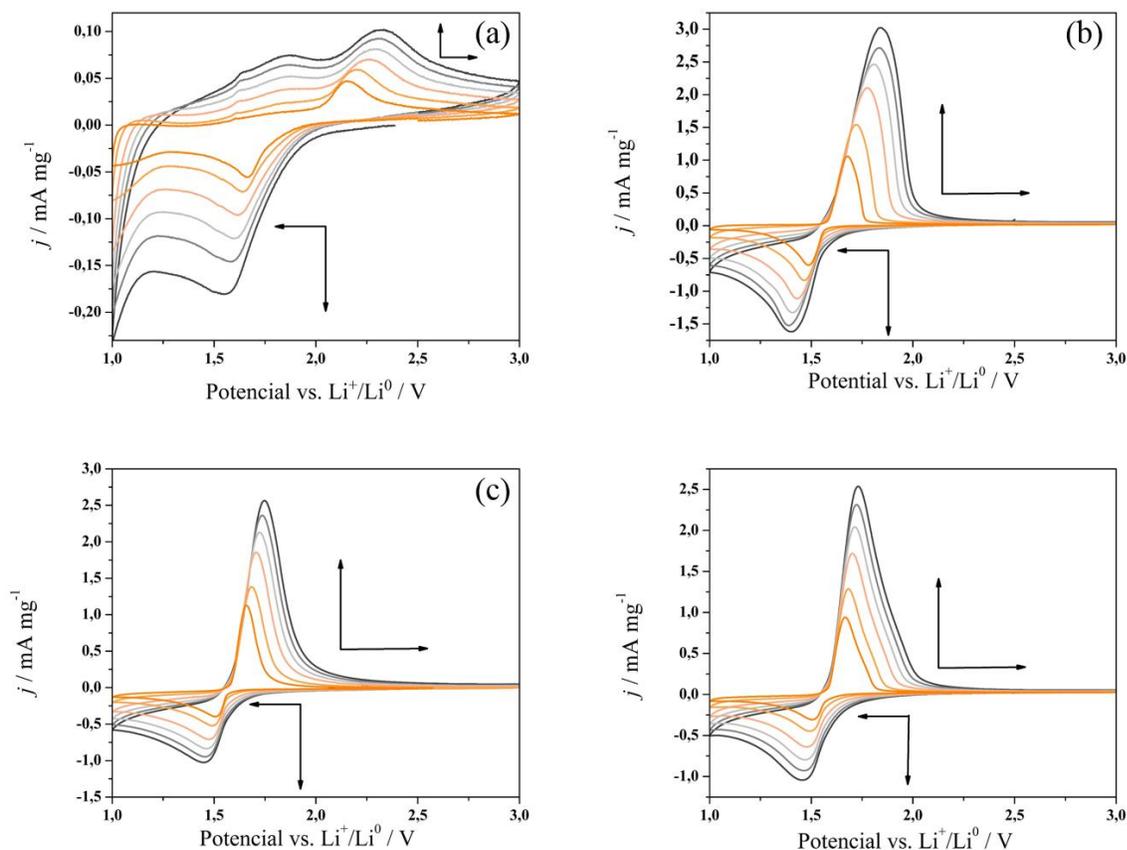
mAh g<sup>-1</sup> a 90 mAh g<sup>-1</sup>), lo que es un hecho interesante desde el punto de vista energético a la hora de la síntesis de estos materiales, debido a que no se obtienen diferencias sustanciales en la respuesta electroquímica. En la Figura 5.5b se muestran los valores de capacidad de carga-descarga en función del número de ciclos realizados. Es importante remarcar la gran estabilidad del ciclado en la muestra MC-700, en comparación con los otros materiales. Este comportamiento es de gran interés al momento de elegir una temperatura de síntesis apropiada debido a que si bien, de los tres materiales con mayor capacidad, el MC-700 presentó la peor respuesta, éste material mostró la distribución de tamaños de partícula más uniforme (Figura 5.2b) y con ello, la mejor estabilidad y reversibilidad en los procesos de carga-descarga en los ciclos sucesivos.



**Figura 5.5:** (a) Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. (b) Capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) en función del número de ciclos. Código de colores: MC-600 (negro), MC-700 (gris), MC-800 (verde) y MC-950 (naranja).

Los aspectos cinéticos de los procesos de inserción/de-inserción de ion litio en los materiales preparados vía método cerámico, se estudiaron a partir de experimentos de VC a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 5.6 se muestran los perfiles de VC obtenidos para todas las muestras preparadas por este método de síntesis, donde se informan las densidades de corrientes ( $j$ ) en términos de la masa de cada material activo depositada. En el caso del MC-600, los perfiles de VC se correlacionan con las curvas de CDG obtenidas

anteriormente, donde los potenciales de pico de corriente, tanto catódico como anódico, se encuentran desplazados hacia valores mayores de potencial de aproximadamente 200 mV en el sentido de barrido de potencial, en relación a los restantes materiales. Así mismo, es posible observar para éste material que en ambos resultados de CDG y VC, los perfiles de potencial-capacidad específica y corriente-potencial presentan una gran irreversibilidad en los procesos de carga-descarga y reducción-oxidación respectivamente, lo que se evidencia en la diferencia de potencial de meseta y diferencia de potenciales de pico de reducción-oxidación respectivamente de aproximadamente 500 mV. Para los electrodos preparados con MC-700, MC-800 y MC-950, los perfiles de VC mostraron los picos característicos correspondientes a las reacciones óxido-reducción de la cupla Ti(IV)/Ti(III), centrados en 1,55 V, los cuales corresponden al potencial de inserción/de-inserción de iones litio en las curvas de CDG para cada material obtenido anteriormente. Además, es posible observar que la mayor densidad de corriente de los picos óxido-reducción se obtuvo para el MC-700, el cual se había destacado por su gran estabilidad en la capacidad de carga-descarga en el tiempo de ciclado.



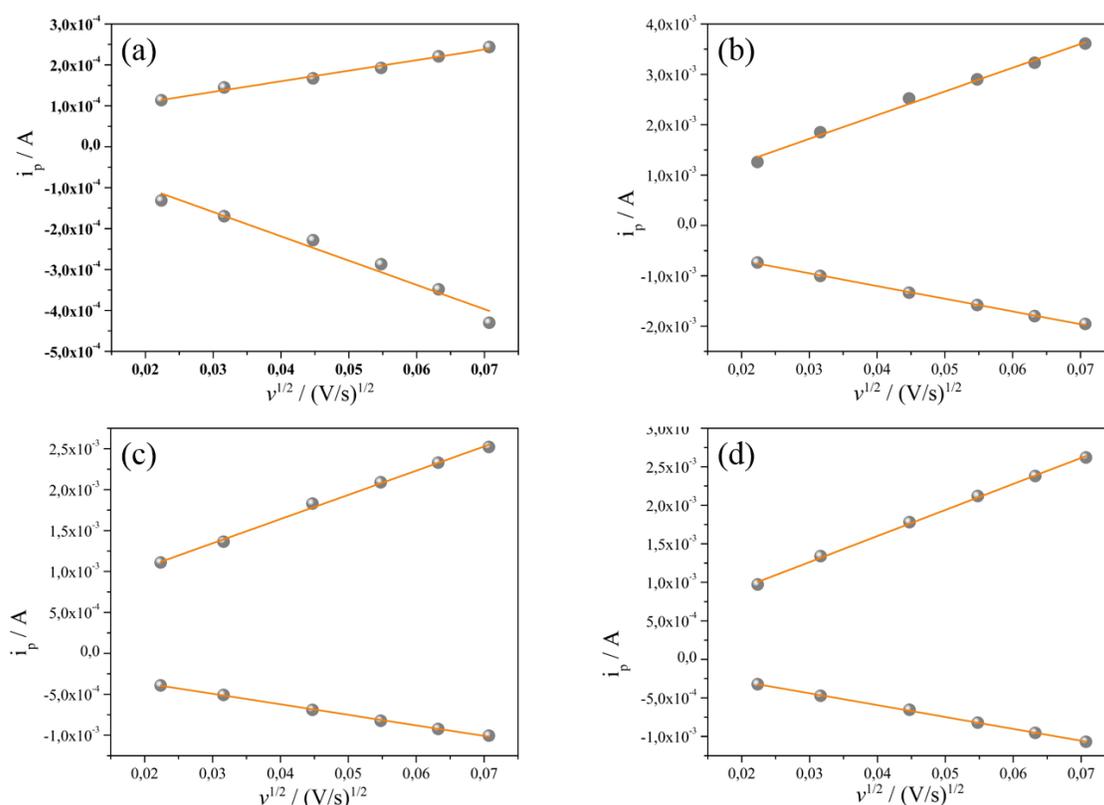
**Figura 5.6:** Perfiles de densidad de corriente ( $j$ , en  $\text{mA mg}^{-1}$ ) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido de potencial (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ) entre 3,0 y 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  de (a) MC-600, (b) MC-700, (c) MC-800 y (d) MC-950. Las flechas horizontales indican la dirección del barrido de potencial y las flechas verticales indican el sentido del incremento de la velocidad de barrido del potencial.

Para estudiar los comportamientos cinéticos de los materiales activos, se analizaron las corrientes de pico anódico y catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. En la Figura 5.7 se representan las dependencias entre la  $i_p$  y  $v^{1/2}$  tanto para el proceso anódico como el catódico para cada material, obteniéndose una dependencia lineal en todo el intervalo de velocidades de barrido analizado. Este comportamiento indica que el proceso de transferencia de carga es controlado por la difusión de la especie electro-activa. Por lo tanto se puede establecer que la corriente del pico de potencial  $i_p$  se relaciona con la velocidad de barrido a partir de la Ecuación 5.1 (a 25°C) [9]:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) A n^{3/2} C^* D^{1/2} v^{1/2} \quad [5.1]$$

donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, considerando un electrón por cada centro Ti(IV), ya que la reacción de reducción de un centro Ti(IV) requiere que un ion litio se inserte en la matriz sólida para compensar el equilibrio de carga en el material sin que se produzcan cambios estequiométricos en la relación titanio:oxígeno.  $A$  es el área del electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $C^*$  es la concentración de iones litio en el electrolito ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $D$  es el coeficiente de difusión aparente ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), y  $v$  es la velocidad de barrido de potencial ( $\text{V s}^{-1}$ ) para obtener  $i_p$  en amperes.

En la Tabla 5.3 se informan los valores de coeficientes de difusión de ion litio aparentes obtenidos para cada material. El MC-600 presentó los valores coeficientes de difusión más bajos, lo que es esperado debido a la baja cristalinidad del material obtenido, recordando que la difusión de ion litio ocurre dentro de la estructura cristalina del LTO a través de los canales que presenta la misma.

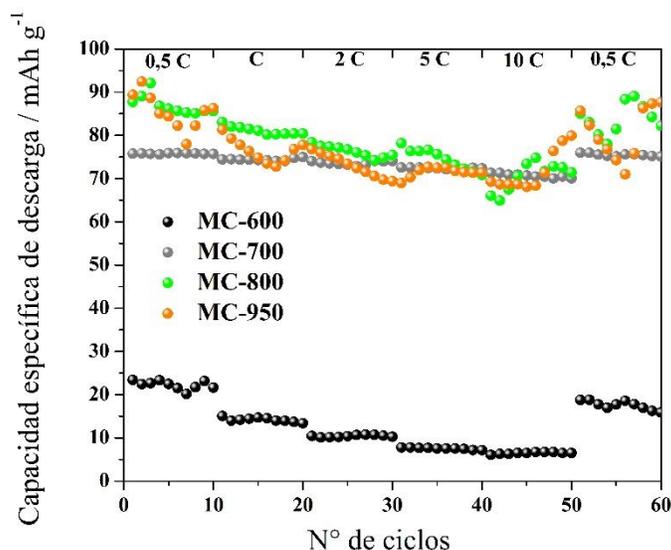


**Figura 5.7:** Dependencia entre las corriente de pico anódicas (puntos positivos) y catódicas (puntos negativos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (a) MC-600, (b) MC-700, (c) MC-800 y (d) MC-950.

**Tabla 5.3:** Coeficientes de difusión aparentes de ion litio para los procesos catódicos y anódicos (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ), obtenidos a partir de VC de los materiales sintetizados vía método cerámico.

Electrodo	$D_{\text{Aparente}}^{\text{Catódico}}$	$D_{\text{Aparente}}^{\text{Anódico}}$
MC-600	$1,05 \times 10^{-14}$	$2,00 \times 10^{-15}$
MC-700	$3,20 \times 10^{-12}$	$1,11 \times 10^{-11}$
MC-800	$2,78 \times 10^{-12}$	$1,46 \times 10^{-11}$
MC-950	$1,28 \times 10^{-12}$	$6,15 \times 10^{-11}$

Finalmente, para estudiar el rendimiento en velocidad de los procesos de descarga de los materiales sintetizados a diferentes temperaturas vía método cerámico, se realizaron experimentos de RC, aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y variando la corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5; 10 C y nuevamente 0,5 C), realizando 10 ciclos de carga-descarga a cada valor de corriente C. En la Figura 5.8 se muestran los valores de capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a cada valor de corriente C de descarga. Es posible observar que la tendencia en la respuesta en capacidad de descarga a cada velocidad C es similar a la mostrada en la Figura 5.5b, donde se evidencia una gran dispersión en los valores de capacidad específica tanto para MC-800 como para MC-950, la cual es asociada a la distribución no uniforme de partículas obtenida. El material que presentó la mayor estabilidad en el proceso de descarga en función del número de ciclos a cada valor de C, fue el MC-700. En todos los casos, y como ya se ha observado en las respuestas de RC de los titanatos de litio descritos en el Capítulo 4, cuando los electrodos son descargados a 0,5 C en los últimos 10 ciclos del experimento, luego de haber sido sometidos a mayores velocidades de descarga la capacidad específica de descarga retoma los mismos valores que en los primeros 10 ciclos (CD a 0,5 C). Nuevamente, este comportamiento indica que este tipo de materiales carecen de “efecto memoria” respecto a condiciones de operación más exigentes a las que fueron sometidos previamente (descargas a mayores velocidades o descargas a más alta potencia).



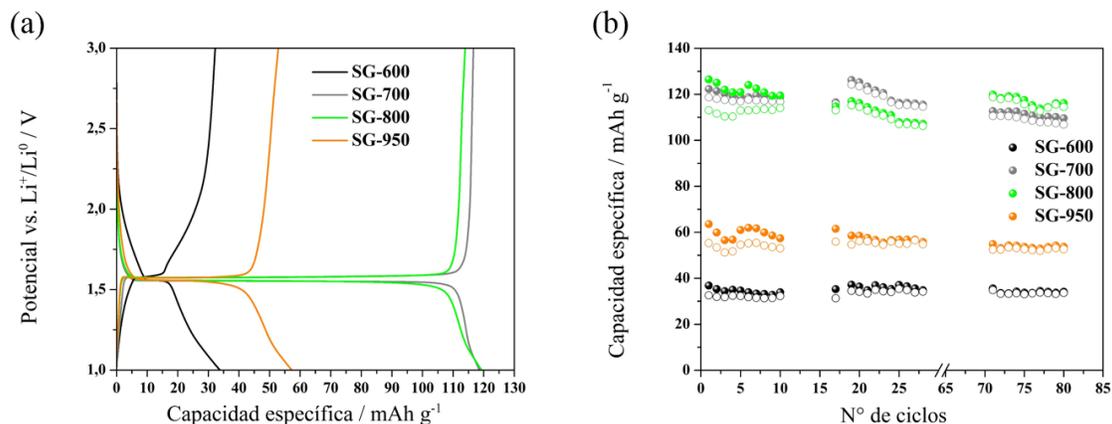
**Figura 5.8:** Experimentos de RC para todas las muestras preparadas a partir del método cerámico, cargadas a corriente constante de 0,5 C y descargadas a diferentes corrientes consecutivas: 0,5; 1; 2; 5; 10 C y 0,5 C nuevamente. Código de colores: MC-600 (negro), MC-700 (gris), MC-800 (verde) y MC-950 (naranja).

Como observación final de esta primera parte de resultados obtenidos para la serie de materiales preparados vía método cerámico a diferentes temperaturas finales, vale remarcar que en función de los comportamientos electroquímicos y desde el punto de vista ambiental y de costos de preparación de los mismos, la temperatura de síntesis óptima del LTO corresponde a 700 °C. A 600 °C no es posible obtener un material con un alto grado de pureza y cristalinidad, mientras que temperaturas mayores (800 y 950 °C), no se obtienen capacidades específicas de almacenamiento de ion litio significativamente mayores, se producen aglomeraciones de las partículas pequeñas y una distribución heterogénea en el tamaño de las mismas, lo que se ve reflejado en una dispersión de los valores de capacidades específicas, tanto de carga como de descarga.

#### 5.3.4. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio de los materiales preparados a partir del método sol-gel.

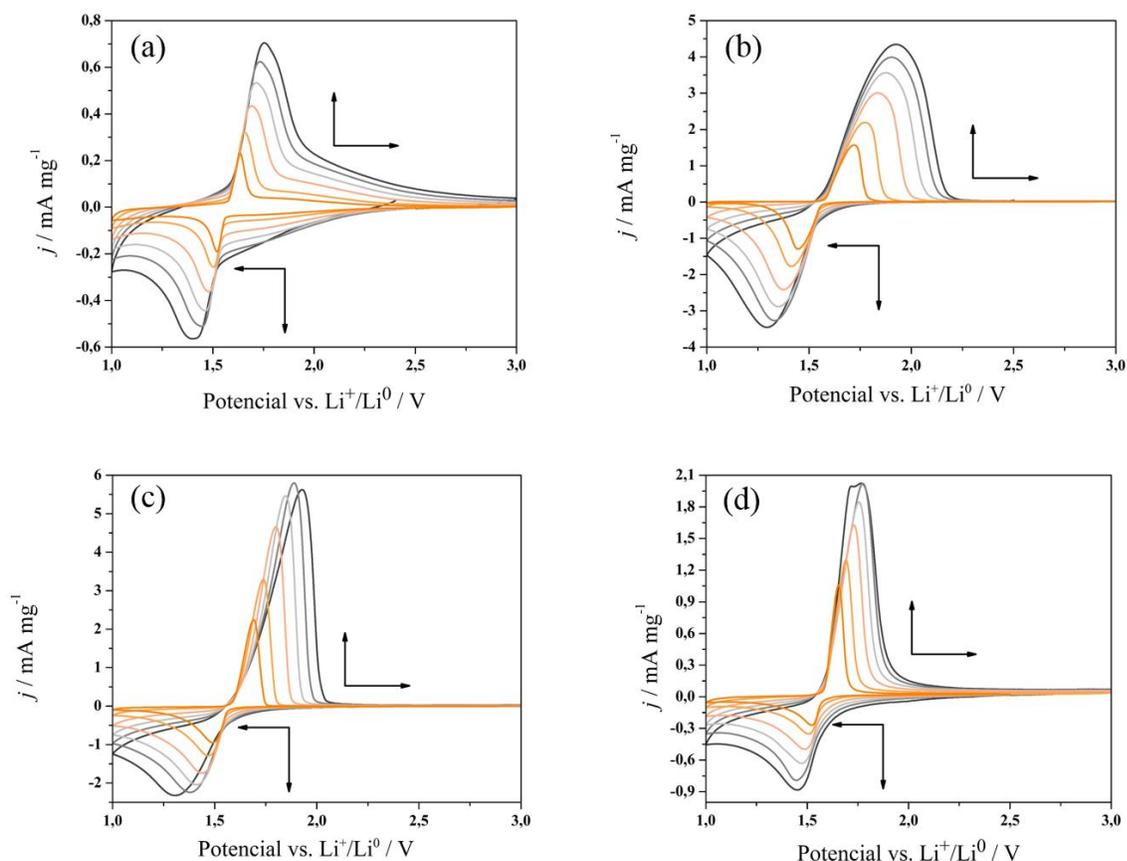
La capacidad de almacenamiento de ion litio y la estabilidad de los procesos de carga y descarga en el tiempo de ciclado, se analizaron a partir de experimentos de CDG realizados

a una corriente constante de cargado-descargado de 0,5 C en la ventana de potencial electroquímico de 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  para los cuatro materiales sintetizados vía sol-gel. En la Figura 5.9a se muestran los perfiles de CDG, correspondientes a la variación de potencial de cada electrodo en función de la capacidad específica, en términos de la masa del correspondiente material activo depositado sobre cada electrodo. Es posible observar que a la temperatura de calcinación de 600 °C (muestra SG-600), la capacidad específica es la más baja obtenida, lo cual se atribuye al bajo grado de pureza del LTO sintetizado. El SG-600 mostró una meseta de potencial estable y reversible a 1,55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , y similar a los restantes materiales SG preparados con temperatura de calcinación mayores. Los materiales SG-700 y SG-800 fueron quienes presentaron la mayor capacidad de almacenamiento de ion litio (aproximadamente 120 mAh  $\text{g}^{-1}$ ) y el electrodo preparado con el material SG-950 evidenció una capacidad específica significativamente menor, de aproximadamente 55 mAh  $\text{g}^{-1}$ , pero similar a la obtenida en las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo 4 (LTO-SG). El efecto de aglomeración de las partículas pequeñas por calcinación a alta temperatura, tiene un efecto marcado en esta serie de materiales. Calcinarse a 950 °C generó una importante aglomeración de las partículas, lo que influyó directamente en la disminución en la capacidad de almacenamiento de ion litio, debido a la menor área superficial expuesta a la solución electrolítica. En la Figura 5.9b es posible observar que en general los cuatro materiales sintetizados por este método presentan una gran estabilidad en los valores de carga-descarga en función del número de ciclos.



**Figura 5.9:** (a) Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . (b) Capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) en función del número de ciclos. Código de colores: SG-600 (negro), SG-700 (gris), SG-800 (verde) y SG-950 (naranja).

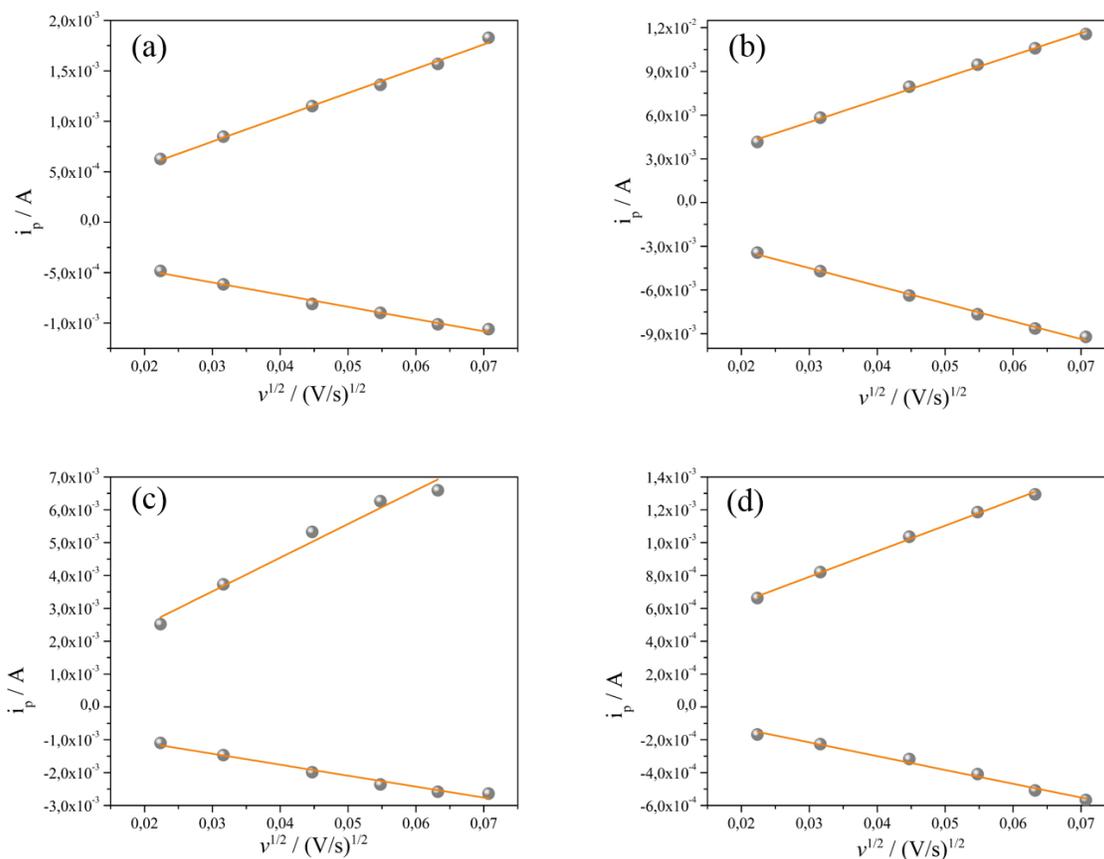
Para estudiar los aspectos cinéticos de los materiales preparados vía sol-gel se realizaron experimentos de VC a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 5.10 se muestran los perfiles de VC obtenidos para todas las muestras preparadas por este método de síntesis, donde se informan las densidades de corrientes ( $j$ ) en términos de la masa de cada material activo depositada. En las cuatro muestras estudiadas, se observaron los picos correspondientes a la reacción de óxido-reducción de  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  con un alto grado de reversibilidad de ambos procesos (al igual que los resultados obtenidos en los experimentos de CDG). Las mayores densidades de corrientes obtenidas corresponden a los electrodos preparados con los materiales SG-700 y SG-800.



**Figura 5.10:** Perfiles de densidad de corriente ( $j$ , en  $\text{mA mg}^{-1}$ ) en función del potencial a diferentes velocidades de barrido de potencial (5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 y 0,5  $\text{mV s}^{-1}$ ) entre 3,0 y 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  de (a) SG-600, (b) SG-700, (c) SG-800 y (d) SG-950. Las flechas horizontales indican la dirección del barrido de potencial y las flechas verticales indican el sentido del incremento de la velocidad de barrido del potencial.

A partir del análisis de las corrientes de pico (anódico y catódico) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido aplicada, se determinaron los coeficientes de difusión de ion litio utilizando la Ecuación 5.1. En la Figura 5.11 se muestran las relaciones de la corriente de pico  $i_p$ , en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido aplicada,  $v^{1/2}$ . En todos los casos es posible observar una dependencia lineal indicando aquí nuevamente, que el proceso de transferencia de carga depende de la difusión de la especie electro-activa. En la Tabla 5.4 se informan los valores de los coeficientes de difusión de ion litio para el conjunto de materiales preparados por el método sol-gel a diferentes temperaturas, donde se observa

que los más altos valores de coeficientes de difusión (catódico y anódico) son obtenidos para los materiales que evidenciaron mayor cristalinidad y pureza (SG-700, SG-800 y SG-950).

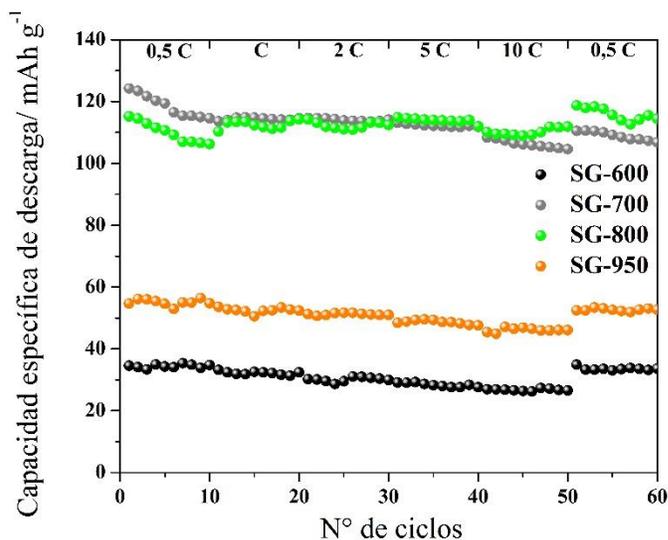


**Figura 5.11:** Dependencia entre las corriente de pico anódicas (puntos positivos) y catódicas (puntos negativos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. (a) SG-600, (b) SG-700, (c) SG-800 y (d) SG-950.

**Tabla 5.4:** Coeficientes de difusión aparentes de ion litio para los procesos catódicos y anódicos (en cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>), obtenidos a partir de VC de los materiales sintetizados vía método sol-gel.

Electrodo	$D_{Aparente}^{Catódico}$	$D_{Aparente}^{Anódico}$
SG-600	2,76x10 <sup>-14</sup>	1,09x10 <sup>-13</sup>
SG-700	7,91x10 <sup>-12</sup>	1,25x10 <sup>-11</sup>
SG-800	4,88x10 <sup>-12</sup>	4,61x10 <sup>-11</sup>
SG-950	8,03x10 <sup>-12</sup>	2,75x10 <sup>-11</sup>

Los experimentos de RC realizados para este conjunto de materiales se realizaron aplicando una corriente de carga constante de 0,5 C y variando la corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5; 10 C y nuevamente 0,5 C), realizando 10 ciclos de carga-descarga a cada valor de corriente C. En la Figura 5.12 se muestran los valores de capacidad específica de descarga en función del número de ciclos a su respectivo valor de corriente C de descarga. La tendencia cualitativa que se observa en estos materiales responde al comportamiento general observado en los experimentos CDG y en los de VC, es decir, los materiales que mejor responden a la extracción cada vez más rápida de la carga almacenada, son los materiales SG-700 y SG-800. Nuevamente, cuando los electrodos son descargados a 0,5 C en los últimos 10 ciclos del experimento, la capacidad específica de descarga se recupera y resulta similar a la de los primeros 10 ciclos. Los materiales sintetizados por el método sol-gel presentaron una gran estabilidad en los valores de capacidad específica de descarga, con la usual disminución conforme aumenta el valor de la corriente C de descarga.



**Figura 5.12:** Experimentos de RC para todas las muestras preparadas a partir del método sol-gel, cargadas a corriente constante de 0,5 C y descargadas a diferentes corrientes consecutivas: 0,5; 1; 2; 5; 10 C y 0,5 C nuevamente. Código de colores: SG-600 (negro), SG-700 (gris), SG-800 (verde) y SG-950 (naranja).

La caracterización estructural y morfológica junto con el análisis de los resultados electroquímicos, permiten elegir las mejores condiciones de síntesis del LTO a partir del

método sol-gel. Los titanatos de litio sintetizados a 700 y 800 °C mostraron las mejores capacidades de almacenamiento de ion litio (69% de la capacidad específica teórica del LTO) junto con los valores más altos de coeficientes de difusión anódico y catódico y las mejores respuestas en la capacidad de descarga en los experimentos de RC. Vale la pena remarcar, que en términos de costos y energética en la síntesis de este tipo de materiales para la aplicación a nivel industrial, una disminución en la temperatura de síntesis de, aproximadamente 100 °C, puede hacer una significativa diferencia. Desde este estudio, se ha determinado que la temperatura óptima de síntesis de los materiales a partir del método sol-gel, que reúnen las propiedades de cristalinidad, tamaño de partícula y rendimiento electroquímico, desde el propio método de síntesis (sin necesidad de post-tratamientos), resultó ser 700 °C.

#### 5.4. Conclusiones

En el presente capítulo se realizó una optimización de dos métodos de síntesis de titanato de litio (LTO), método cerámico y método sol-gel. Se mostraron resultados respecto a la caracterización estructural y morfológica de LTO sintetizados por los métodos mencionados a cuatro diferentes temperaturas finales de calcinado. Se observó que la temperatura final de síntesis influye directamente en la cristalinidad, pureza y tamaño de partícula de los materiales preparados, factores que son requerimientos básicos para el buen rendimiento de estos materiales para ser utilizados como electrodos negativos en BILs. En ambas optimizaciones de los métodos de síntesis, se concluye que la temperatura de calcinado más adecuada es de 700 °C. Si se analiza primero el conjunto de resultados obtenidos por el método cerámico, se puede decir que si bien a 700 °C el grado de cristalinidad y pureza no fue el mayor de su serie, no se evidenciaron variaciones significativas en los valores de capacidad específica de almacenamiento de ion litio con el resto de los materiales. Posiblemente debido a que a temperaturas mayores la aglomeración de las partículas más pequeñas no permite exponer un área superficial óptima para la difusión de ion litio dentro de la matriz de LTO, a pesar de poseer la mayor cristalinidad. Es posible que debido al grado de cristalinidad más bajo obtenido a 700 y 800 °C, no se obtuvo una buena

estabilidad y reversibilidad con el ciclado prolongado. En el caso de la serie de materiales preparados vía sol-gel, se puede remarcar que este método de síntesis genera un contacto más íntimo entre los precursores, obteniéndose una distribución de tamaño de partícula más uniforme, y con ello una excelente estabilidad y reversibilidad con el ciclado prolongado, observada en todos los materiales preparados. Al igual que con el método cerámico, la temperatura óptima de síntesis fue de 700 °C, donde se obtuvieron los mejores valores de capacidad específica de almacenamiento de ion litio, coeficientes de difusión y respuesta de en condiciones de altos valores de corriente de descarga.

Los resultados mostrados en este capítulo, permiten cumplir con el objetivo inicial que era optimizar los métodos de síntesis presentados en el Capítulo 4, para obtener directamente materiales con alta capacidad específica, debido en particular a un tamaño de partícula y cristalinidad adecuadamente controlados. Esto significaría poder evitar procesos de post-tratamientos que requieran de molienda mecánica de alta energía, en los cuales existen riesgos de impurificar y disminuir la cristalinidad de los materiales sintetizados.

## 5.5. Referencias

- [1] C. Shen, X. Zhang, Y. Zhou and H. Li. *Preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by sol-gel method*. Mater. Chem. Phys. 78 (2002) 437–441.
- [2] Y. Hao, Q. Lai, J. Lu, H. Wang, Y. Chen and X. Ji. *Synthesis and characterization of spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method*. J. Power Sources 158 (2006) 1358–1364.
- [3] Y.H. Jin, K.M. Min, H.W. Shim, S.D. Seo, I.S. Hwang, K.S. Park and D.W. Kim. *Facile synthesis of nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for high-rate Li-ion battery anodes*, Nanoscale Res. Lett. 7 (2012) 10–16.
- [4] L. Wu, S.R. Kan, S.G. Lu, X.J. Zhang and W.H. Jin, *Effect of particle size and agglomeration of  $\text{TiO}_2$  on synthesis and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$* , Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17 (2007) s117–s212.
- [5] J. Lina, C. Hsua, H. Hoa and S. Wub. *Sol-gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries*. Electrochim. Acta 87 (2013) 126–132.
- [6] H. Shim, D. Kyu Lee, I. Cho, K. Hong and D. Kim, *Facile hydrothermal synthesis of porous  $\text{TiO}_2$  nanowire electrodes with high-rate capability for Li ion batteries*, Nanotech. 21 (2010) 255706.
- [7] H. S. Bhatti, D. H. Anjum, S. Ullah, B. Ahmed, A. Habib, A. Karim, and S. K. Hasanain. *Electrochemical Characteristics and  $\text{Li}^+$  Ion Intercalation Kinetics of Dual-Phase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{TiO}_3$  Composite in the Voltage Range 0–3 V*. J. Phys. Chem. C.120 (2016) 08 9553–9561.
- [8] X. Sun, P. V. Radovanovic and B. Cui. *Advances in spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium ion batteries*, New J. Chem. 39 (2015) 38.
- [9] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2nd ed., Ch. 6, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).



# Capítulo 6

Materiales híbridos como electrodos negativos para baterías de ion litio



### 6.1. Introducción

En los capítulos anteriores de la presente tesis se han nombrado numerosas ventajas del LTO como material activo para el empleo en electrodos negativos de BILs. Sin embargo, cuando el LTO puro es utilizado como material de electrodo, no es posible satisfacer ciertos requisitos de potencial efectivo para grandes equipamientos debido a su baja conductividad eléctrica ( $10^{-9}$  a  $10^{-13}$  S cm<sup>-1</sup>) y, como consecuencia de esto, la capacidad específica práctica es limitada [1]. Se han realizado muchas investigaciones en diversos métodos de preparación de nuevos materiales para aumentar la conductividad eléctrica intrínseca del LTO, tales como el dopaje con algún catión/anión [2, 3], recubrimiento superficial [4], diversas síntesis de nanopartículas [5] o disminución del tamaño de partícula, para mejorar los procesos de transferencia de carga como ya fue discutido en capítulos anteriores, entre otros aspectos.

Uno de los métodos más empleados para aumentar la conductividad eléctrica y la conectividad inter-partículas, consiste en recubrir las partículas de LTO con algún tipo de material carbonoso que actúe como red conductora y que sea lo suficientemente porosa para no aislar del electrolito a las partículas de material activo. Entre los materiales a base de carbono más empleados se encuentran los nanotubos de carbono, los cuales presentan alta conductividad eléctrica a lo largo de su eje axial [6]. *Jiang* y colaboradores prepararon una mezcla de LTO/nanotubos de carbono vía sol-gel y obtuvieron capacidades específicas de descarga altas (145 mAh g<sup>-1</sup>) a regímenes de corriente elevados (5 C) [7]. Además, se han reportado excelentes desempeños de un material híbrido sintetizado a partir de LTO nanoestructurado soportado sobre láminas de grafeno [8].

En este contexto, el revestimiento de carbono como un tipo de post-tratamiento superficial de las partículas, ha sido una técnica aplicada en numerosos materiales activos, tanto para electrodos positivos como negativos, con el fin de aumentar el rendimiento de los [mismos, debido a su bajo costo y gran eficiencia [9].

En el presente capítulo, se muestran resultados obtenidos a partir de materiales híbridos de titanato de litio y sodio, LTO/C y NTO/C, sintetizados por el método cerámico, con el agregado de sacarosa como precursor del recubrimiento de carbono [10]. Este material resulta de gran interés debido a su bajo costo, abundancia y a la versatilidad que presenta el

método de preparación propuesto a escala industrial. Se realizó un análisis estructural de los materiales sintetizados y se evaluó la influencia del recubrimiento carbonoso en la capacidad de almacenamiento de ion litio. Para tal fin, se probaron diferentes protocolos de preparado de los materiales híbridos, para encontrar las condiciones óptimas de síntesis en función de los resultados electroquímicos.

## 6.2. Metodología de trabajo

### 6.2.1. Optimización de los métodos de síntesis de LTO/C y NTO/C utilizando sacarosa como precursor carbonoso.

Los titanatos de metales alcalinos que se utilizaron para preparar los materiales híbridos fueron:  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO),  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  (NTO<sub>237</sub>) y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{12}$  (NTO<sub>2613</sub>). Todos los materiales se sintetizaron por el método cerámico a partir del procedimiento descrito en la Sección 3.2.1 del Capítulo 3. La optimización de los métodos de síntesis de los materiales híbridos se realizó siguiendo tres apartados procedimentales diferentes, teniendo en cuenta que el rediseño experimental entre cada apartado fue llevado a cabo a partir de los resultados electroquímicos obtenidos.

1) Se prepararon muestras híbridas a diferentes temperaturas finales, con el fin de determinar la temperatura óptima para obtener un material carbonoso con alto grado de cristalinidad y conectividad entre partículas. Para tal fin, se prepararon tres muestras híbridas empleando LTO como material activo y sacarosa como precursor carbonoso. A 1,0 g de LTO se le agregó 1,5 g de sacarosa, 5,77 ml de agua de-ionizada y 0,162 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, y se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas. Luego, se llevó la mezcla a estufa a 80 °C hasta evaporación completa de la solución ácida, para posteriormente dividir el producto resultante en tres fracciones a las que se le realizaron diferentes tratamientos térmicos. Las muestras secas se calcinaron a tres temperaturas finales: a 500, 700 y 900 °C, aplicando una rampa de calentamiento de 2 °C/minuto hasta la temperatura final deseada, luego se mantuvo a cada valor de temperatura final por un período de 5 horas y posteriormente se aplicó una rampa de enfriamiento de 5°C/minuto hasta temperatura ambiente. Este tratamiento térmico se llevó a cabo en flujo constante de gas argón (para

evitar la oxidación de la materia orgánica). Las muestras así obtenidas fueron denominadas LTO/C 500, LTO/C 700 y LTO/C 900.

2) Posteriormente, y una vez seleccionada la temperatura óptima en el apartado 1, se utilizó como agente deshidratante de sacarosa  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado, con el objetivo de evaluar el efecto en la respuesta electroquímica de la hibridización realizada en un medio ácido diferente. A la muestra obtenida se le realizó un tratamiento térmico para obtener la carbonización de la sacarosa en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mediante la misma rampa de temperatura que la descrita en el apartado 1, con una temperatura final de 700 °C. Dicha muestra sintetizada en  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fue denominada LTO/C  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

3) Finalmente, teniendo en cuenta los resultados estructurales y electroquímicos obtenidos con los procedimientos de síntesis de los apartados 1 y 2, se determinaron las condiciones adecuadas para la hibridización de los titanatos de metales alcalinos. Se prepararon tres muestras híbridas empleando LTO (nuevamente, para realizar una comparación de todos los titanatos de metales alcalinos),  $\text{NTO}_{237}$  y  $\text{NTO}_{2613}$  y sacarosa en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, aplicando una rampa de 2 °C/minuto hasta 700 °C por un período de 5 horas y luego una rampa de enfriamiento de 5 °C/minuto hasta temperatura ambiente. Las muestras obtenidas fueron denominadas LTO/C,  $\text{NTO}_{237}/\text{C}$  y  $\text{NTO}_{2613}/\text{C}$ .

En la Tabla 6.1 se informan a modo de resumen los materiales sintetizados y sus respectivas condiciones de agente deshidratante y temperatura final en cada apartado y su correspondiente nomenclatura.

**Tabla 6.1:** Materiales sintetizados y su correspondiente nomenclatura.

Procedimiento experimental (apartado)	Titanato de metal alcalino	Ácido empleado para la deshidratación de sacarosa	Temperatura final / °C	Nomenclatura
1	LTO	$\text{H}_2\text{SO}_4$	500	LTO/C 500
			700	LTO/C 700
			900	LTO/C 900
2	LTO	$\text{H}_3\text{PO}_4$	700	LTO/C $\text{H}_3\text{PO}_4$
3	LTO	$\text{H}_2\text{SO}_4$	700	LTO/C
	$\text{NTO}_{237}$			$\text{NTO}_{237}/\text{C}$
	$\text{NTO}_{2613}$			$\text{NTO}_{2613}/\text{C}$

Todas las muestras obtenidas, fueron molidas en mortero de ágata para unificar mecánicamente tamaños de partícula y reservadas en ambiente libre de humedad hasta su posterior caracterización estructural y electroquímica.

### 6.2.2. Caracterización estructural y determinación de la relación LTO/C y NTO/C obtenida.

La estructura cristalina y la pureza de las muestras preparadas se estudiaron mediante el análisis de patrones de difracción de rayos X (DRX). Se realizó un barrido en  $2\theta$  desde  $7^\circ$  hasta  $90^\circ$  con pasos de  $0,02^\circ$  y 2 segundos por paso. En todos los casos se realizó un análisis de los patrones de difracción mediante el refinamiento de los mismos por el método Rietveld.

Debido a la importancia de establecer la relación de masas entre cada material activo y el carbono para luego conocer la masa de LTO y NTO depositada sobre cada electrodo, se realizaron estudios de termogravimetría (TGA) de los materiales híbridos sintetizados. Para lo cual se aplicó un programa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta  $950^\circ\text{C}$ , a  $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$ .

### 6.2.3. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.

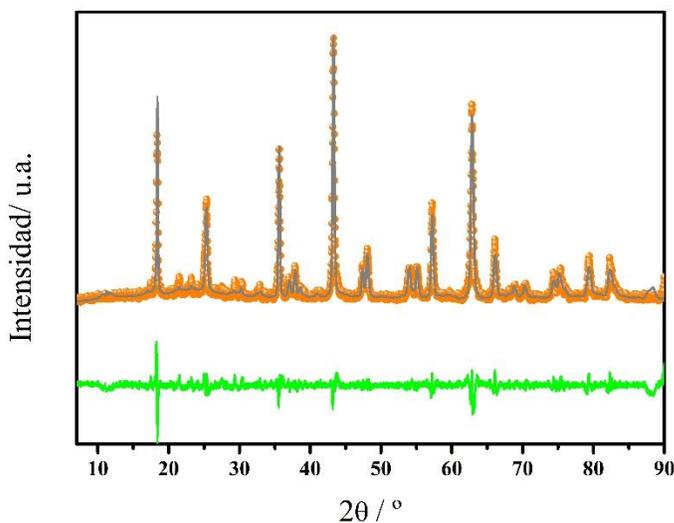
Los experimentos de caracterización electroquímica fueron realizados en celdas de tres electrodos (Swagelok®) tal como se describieron en el Capítulo 2. Los electrodos se prepararon depositando cada material activo sintetizado, con el agregado de PVDF como aglutinante y carbón *SuperP* en una relación en masa 80:10:10 respectivamente, empleando como solvente NMP. Se depositaron las mezclas sobre láminas de cobre, se secaron a  $80^\circ\text{C}$  durante 12 horas y se prensaron las láminas aplicando una fuerza de 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ . Finalmente, se cortaron discos de 8 mm de diámetro para ser utilizados como electrodos de trabajo. Se emplearon como electrodo de referencia y electrodo auxiliar discos de litio metálico y como separadores de los electrodos discos de fibra de vidrio impregnada en solución electrolítica, la cual consistió en  $\text{LiPF}_6$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  en EC:DMC (1:1 en masa). Las celdas electroquímicas se ensamblaron en cámara hermética con atmósfera de argón con concentraciones de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menor a 0,5 ppm.

Para la caracterización electroquímica se llevaron a cabo 10 ciclos de CDG a corriente 0,5 C con potenciales de corte en 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Luego, se llevaron a cabo experimentos de RC aplicando distintos valores de corriente de descarga (0,5; 1; 2; 5; 10 C y nuevamente 0,5 C), siempre cargando a la misma corriente (0,5 C). Todas las cargas y descargas se realizaron en la misma ventana de potencial que los experimentos anteriores.

### 6.3. Resultados y discusión

#### 6.3.1. Caracterización estructural y determinación de la relación LTO/C y NTO/C obtenida.

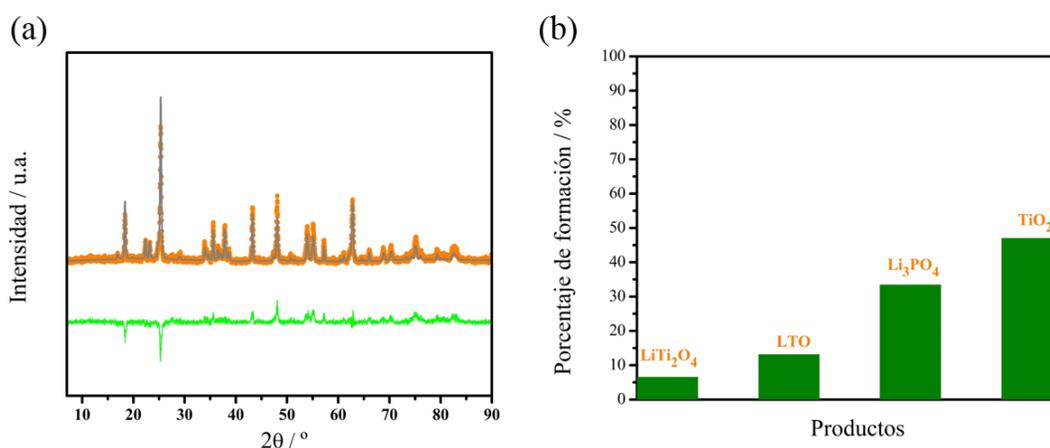
En la Figura 6.1 se muestra el patrón de DRX y su correspondiente análisis realizado por el método de Rietveld de la muestra LTO/C 700, correspondiente a la síntesis descrita en el apartado 1. A partir del análisis realizado, fue posible determinar que el proceso de carbonización en ácido sulfúrico no produjo cambios estructurales significantes o descomposición importante del LTO de partida. A partir del LTO prístino se obtuvo una conversión del 5% en  $\text{TiO}_2$  anatasa y 5% de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ .



**Figura 6.1:** Patrón de DRX correspondiente al LTO/C 700 (puntos naranjas), ajuste por el método de Rietveld (línea gris) y la diferencia del ajuste (línea verde).

En la Figura 6.2a, se muestra el patrón de DRX correspondiente al LTO/C  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sintetizado a partir de la metodología descrita en el apartado 2. A partir del ajuste Rietveld

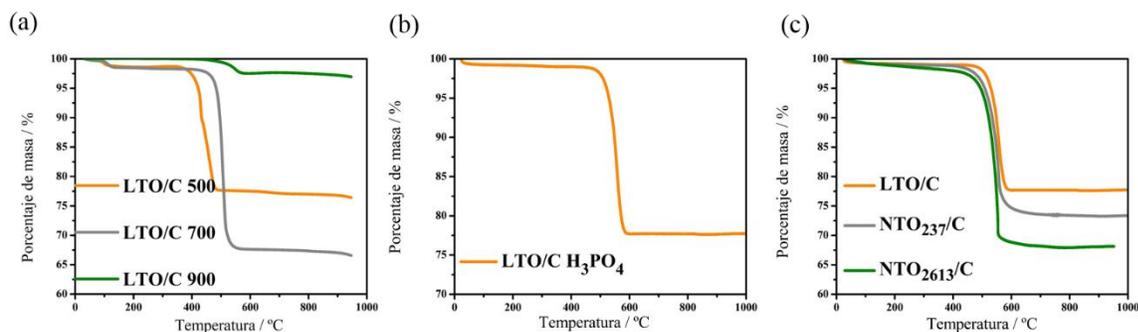
del patrón de DRX de LTO/C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, fue posible cuantificar la presencia de diversos productos de reacción formados a partir del LTO y ácido fosfórico como reactantes. Entre ellos se pueden identificar, TiO<sub>2</sub> anatasa, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y LiTi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, y sólo quedó remanente un 13% de LTO al final de la carbonización. Sin embargo, las condiciones de síntesis llevadas a cabo dieron como resultado una reacción de descomposición del LTO de partida, obteniéndose productos intermedios no deseados. Por lo que, a partir de los resultados cristalográficos obtenidos fue posible determinar que el empleo de ácido fosfórico para la deshidratación de sacarosa, va en detrimento de los requerimientos necesarios del objetivo planteado. El resumen de porcentajes de formación de productos se muestra en la Figura 6.2b. Adicionalmente, en el patrón de DRX se observa a aproximadamente  $2\theta = 26^\circ$  el pico característico correspondiente al carbono grafito, producto de la grafitización de la sacarosa [11].



**Figura 6.2:** (a) Patrón de DRX correspondiente al LTO/C H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (puntos naranjas), ajuste por el método de Rietveld (línea gris) y la diferencia del ajuste (línea verde). (b) Porcentajes de formación de productos de reacción entre LTO y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

Para conocer la relación en masa de titanato de metal alcalino y carbono obtenida en cada síntesis, y con ella poder determinar las capacidades específicas de almacenamiento de ion litio de cada material híbrido sobre la base de masa del titanato correspondiente, se realizaron experimentos de TGA en los diferentes materiales LTO/C y NTO/C obtenidos. En las Figuras 6.3, se muestran los resultados obtenidos para todos los materiales sintetizados en cada apartado. Debido a que en el rango de temperatura estudiado ninguno de los

titanatos de metales alcalinos sufren algún tipo de modificación, la pérdida de masa alrededor de 500°C es atribuida a la vaporización del material carbonoso presente en cada material híbrido. En general se obtuvo una relación 70:30 de titanato:carbono, con excepción del LTO/C 900, la cual fue de 95:5. Este hecho puede asociarse a que a esa alta temperatura de síntesis (900 °C), pequeñas cantidades de oxígeno presente dentro del horno de reacción pueden haber oxidado gran parte de la materia orgánica, para dar como producto dióxido de carbono, debido a la gran reactividad que presenta el carbono a esa temperatura.



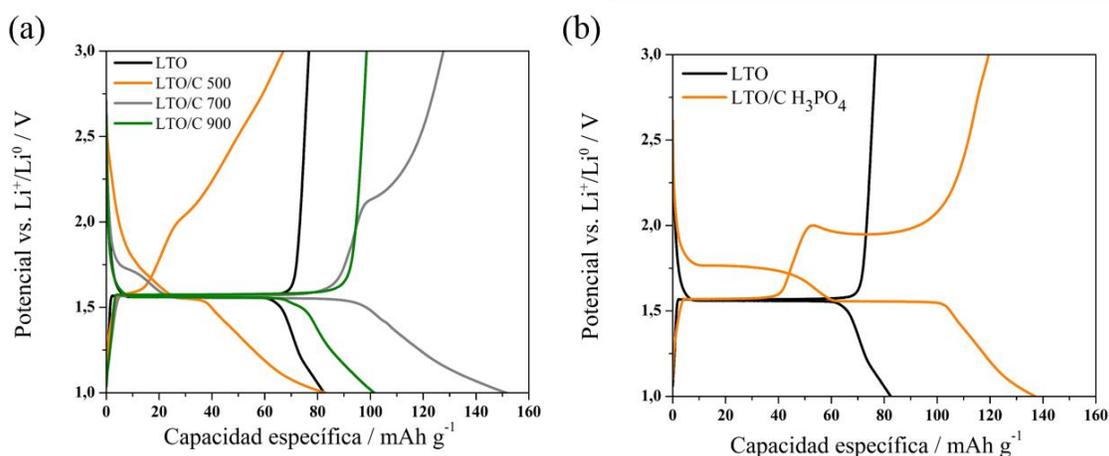
**Figura 6.3:** Curvas de TGA de cada conjunto de materiales sintetizados en el apartado 1 (a), 2 (b) y 3 (c).

### 6.3.2. Caracterización electroquímica y determinación de la capacidad de almacenamiento de ion litio.

Con el objetivo de evaluar la capacidad de almacenamiento de ion litio en los diferentes materiales sintetizados a partir de los procedimientos descritos en los apartados 1 y 2, y con ello determinar cuáles son las condiciones óptimas de síntesis que proporcionan materiales activos con las propiedades de almacenamiento deseadas, se realizaron curvas de CDG a 0,5 C en la ventana de potencial de 3,0 y 1,0 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>.

En la Figura 6.4a se muestran las curvas correspondientes al décimo ciclo realizado a los materiales híbridos sintetizados en el apartado 1 (a diferentes temperaturas). A modo de comparación se muestra la respuesta del LTO prístino (no hibridizado, denominado simplemente LTO). Es posible observar que para el caso del LTO/C 500, a pesar de poseer igual capacidad específica que el LTO prístino, la cantidad de carga almacenada (o recuperada) a lo largo de la meseta de potencial característica del LTO a 1,55 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> es muy baja, en comparación con las curvas de CDG de los restantes materiales. El hecho que

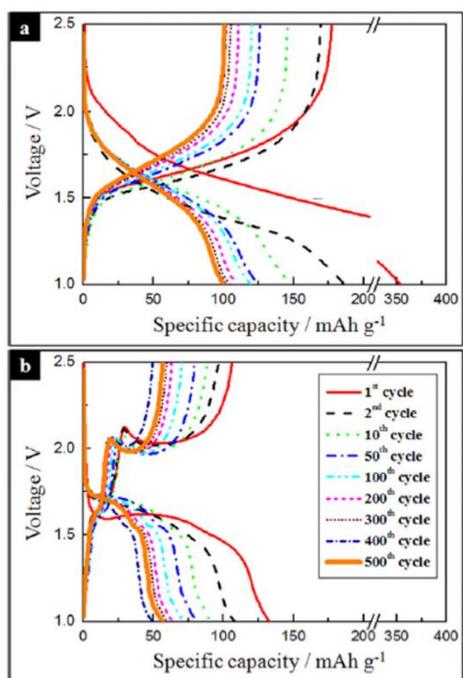
no se observe una meseta de potencial característica de la inserción/de-inserción de ion litio estaría indicando que el cubrimiento carbonoso no resulta ser lo suficientemente cristalino o es demasiado compacto (no poroso), por lo que estaría aislando las partículas de LTO de la solución electrolítica. Por otro lado, el LTO/C 900 mostró un comportamiento electroquímico similar al LTO sin recubrimiento carbonoso, lo que puede ser explicado teniendo en cuenta el bajo porcentaje de carbono depositado sobre las partículas (resultado obtenido a partir de los experimentos de TGA). Finalmente, el LTO/C 700 mostró la mejor respuesta en capacidad de almacenamiento de ion litio evidenciando alrededor del 90% del incremento en el valor de capacidad específica en relación al LTO prístino.



**Figura 6.4:** Curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  del conjunto de materiales sintetizados en el apartado 1, (a) y en el apartado 2 (b).

En la Figura 6.4b se muestran a modo representativo las curvas de carga y descarga correspondientes al décimo ciclo, del material sintetizado en el apartado 2 (LTO/C a 700 °C durante 5 horas en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente deshidratante) y denominado LTO/C  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , en comparación con la respuesta del LTO prístino (sin recubrimiento carbonoso). A diferencia del LTO de partida y de los materiales sintetizados en el apartado 1, es posible observar en el material sintetizado en presencia de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la aparición de dos mesetas de potencial tanto en el proceso de carga como en la descarga, indicando la existencia de dos procesos electroquímicos de inserción/de-inserción diferentes. Para el proceso de carga, se observó inicialmente una meseta a 1,75 V seguida de otra a 1,55 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Mientras que,

en el proceso de descarga, se observó primero una meseta a 1,55 V, seguida de otra a 2,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Las mesetas de potencial a 1,55 V son características de la inserción/de-inserción de ion litio en el LTO, mientras que las otras dos mesetas se atribuyen a la intercalación/de-intercalación de ion litio en una matriz de  $\text{TiO}_2$  tal como se describe en los siguientes trabajos [12, 13, 14]. Recordando que este material fue preparado en presencia de ácido fosfórico, y a partir de los resultados de DRX, fue posible evidenciar la presencia de productos de reacción no deseados entre el ácido y el LTO, y que en mayor porcentaje se obtuvo  $\text{TiO}_2$  (Figura 6.2). En la Figura 6.5 se muestra a modo de ejemplo, la respuesta del potencial en función de la capacidad específica de nano-hilos de  $\text{TiO}_2$  obtenida por *Kim* y colaboradores [12]. Si bien, la obtención de subproductos como el  $\text{TiO}_2$ , no es lo deseado teniendo en cuenta los objetivos planteados, se obtuvo un aumento de la capacidad específica total (correspondiente a la suma de las capacidades de almacenamiento del LTO y  $\text{TiO}_2$ ).



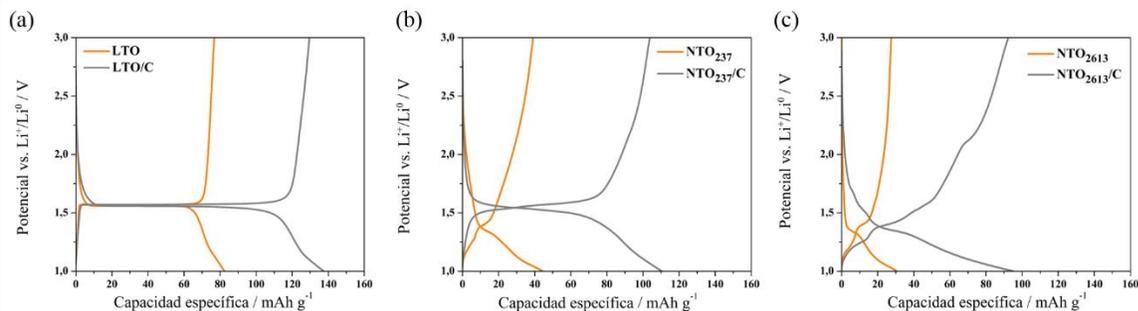
**Figura 6.5:** Curvas de CDG entre 2,5 V y 1,0 vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  aplicando una densidad de corriente de  $168 \text{ mA g}^{-1}$  de (a)  $\text{TiO}_2$  sintetizado por método hidrotérmal y (b) nano-hilos de  $\text{TiO}_2$ . (Ambas figuras corresponden a la referencia [12] y son mostradas aquí a modo comparativo).

A partir de los resultados de caracterización estructural y electroquímica, se determinó que las condiciones óptimas para la generación de materiales híbridos a partir de sacarosa son las siguientes:

- Ácido para deshidratar sacarosa sin reaccionar con el LTO: ácido sulfúrico.
- Temperatura de calcinación final: 700 °C durante 5 horas.

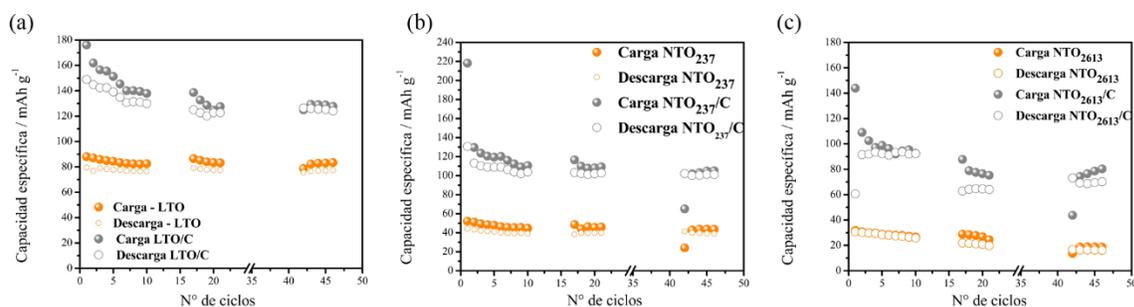
Teniendo en cuenta las condiciones óptimas encontradas para la grafitización de LTO, se realizó la caracterización electroquímica de los materiales sintetizados en el apartado 3, los cuales son LTO, NTO<sub>237</sub> y NTO<sub>2613</sub>. En el Capítulo 3 de la presente tesis la respuesta electroquímica de todos los titanatos fue analizada en detalle y, en resumen, tanto el NTO<sub>237</sub> como el NTO<sub>2613</sub> evidenciaron capacidad de intercalar/de-intercalar iones litio reversiblemente, pero con ciertas desventajas respecto al LTO, por lo que resultó de gran interés aplicar esta metodología de grafitización del LTO, en ambos titanatos de sodio con miras a obtener mejoras en su respuesta electroquímica.

En la Figura 6.6 se muestran las curvas de CDG (décimo ciclo de carga-descarga) para los tres materiales con recubrimiento de carbono y en comparación, su correspondiente respuesta cuando cada material no posee tal post-tratamiento adicional (material prístino en color naranja). Los tres materiales híbridos mostraron un marcado incremento de capacidad específica en comparación de su análogo sin recubrimiento carbonoso. Tanto para el NTO<sub>237</sub>/C como para el NTO<sub>2613</sub>/C el incremento en capacidad fue aproximadamente del 200%, lo que aumenta la posibilidad de emplear estos materiales como electrodo negativo en BILs debido a su fácil metodología de síntesis y bajo costo. Teniendo en cuenta las capacidades específicas teóricas para cada material, mediante el recubrimiento de carbono se logró alcanzar el 80% para el LTO, el 41,3% para el NTO<sub>237</sub> y el 67,3% para el NTO<sub>2613</sub>.



**Figura 6.6:** Curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo, realizadas a 0,5 C entre 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  del conjunto de materiales sintetizados en el apartado 3 (gris) y su correspondiente material sin recubrimiento carbonoso (naranja) de (a) LTO, (b)  $\text{NTO}_{237}$  y (c)  $\text{NTO}_{2613}$ .

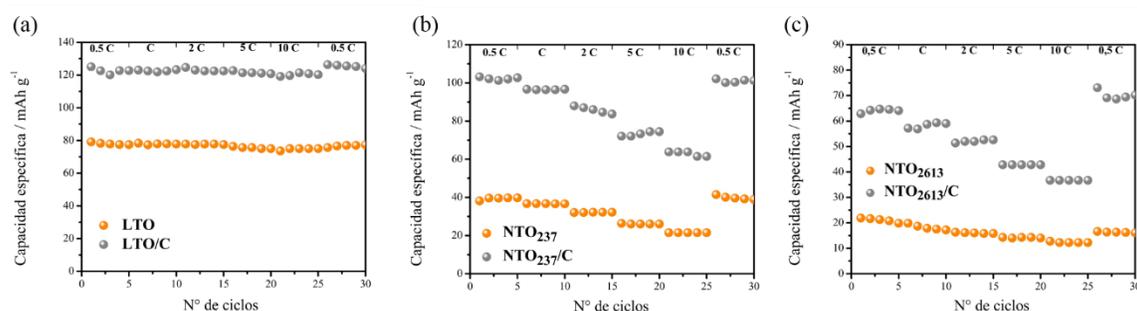
En las Figura 6.7 se muestran los comportamientos de los materiales descritos en función del ciclado prolongado de CDG a 0,5 C. Los símbolos llenos representan los valores de capacidad específica de carga y los símbolos vacíos representan los valores de capacidad específica de descarga. El incremento en capacidad específica para los tres materiales respecto de los materiales sin recubrimiento carbonoso, se evidencia en todos los ciclos galvanostáticos realizados (45 ciclos) y una gran estabilidad en los valores de carga y descarga, inclusive luego de realizar los experimentos a altos regímenes de corriente de descarga (los 30 ciclos adicionales a mayores velocidades de descarga).



**Figura 6.7:** Capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) en función del número de ciclos del conjunto de materiales sintetizados en el apartado 3 (gris) y su correspondiente material sin recubrimiento carbonoso (naranja) de (a) LTO, (b)  $\text{NTO}_{237}$  y (c)  $\text{NTO}_{2613}$ .

Finalmente, se estudió la respuesta a altos regímenes de descarga (experimentos de RC) de los materiales híbridos sintetizados, la cual fue comparada con su respectivo material sin recubrimiento carbonoso. En la Figura 6.8 se representa para cada par titanato de metal

alcalino(naranja)/híbrido(gris), los valores de capacidad específica de descarga en función de la corriente de descarga aplicada a corriente de carga constante de 0,5 C. En los tres casos se observó la misma tendencia observada en la Figura 6.7, es decir, se evidenció un incremento en la capacidad específica de los materiales híbridos en relación a sus materiales sin recubrimiento de carbono, cuando son descargados a corrientes cada vez mayores. Por otra parte, a pesar de evidenciarse una caída en la capacidad específica con la corriente de descarga se observó que los valores obtenidos de capacidad específica de descarga cuando son descargados a la corriente más alta, 10 C resultaron ser mayores que los valores de capacidad de su respectivo material sin recubrimiento cuando son descargados a la más baja velocidad, 0,5 C.



**Figura 6.8:** Experimentos de RC del conjunto de materiales sintetizados en el apartado 3 (gris) y su correspondiente material sin recubrimiento carbonoso (naranja) de (a) LTO, (b) NTO<sub>237</sub> y (c) NTO<sub>2613</sub>, cargadas a corriente constante de 0,5 C y descargadas a diferentes corrientes consecutivas: 0,5; 1; 2; 5; 10 C y 0,5 C nuevamente.

#### 6.4. Conclusiones

En el presente capítulo se optimizó el método de preparación de materiales híbridos de titanatos de metales alcalinos a partir de sacarosa como precursor de material carbonoso. A partir de una vinculación entre resultados de caracterización estructural (DRX) y electroquímica se determinaron las condiciones adecuadas para obtener un LTO sin cambios estructurales y manteniendo su grado de pureza inicial. Se demostró que emplear ácido fosfórico como agente deshidratante de sacarosa, no es conveniente debido a que éste reacciona químicamente con el LTO, obteniéndose subproductos indeseados tal como TiO<sub>2</sub>

en más del 50%. Debido a que el  $\text{TiO}_2$  presenta capacidad de intercalar ion litio en potenciales diferentes al de LTO, a partir de las curvas de CDG fue posible evidenciar su presencia, gracias a la aparición de mesetas de potenciales a valores característicos, reportados en bibliografía. Finalmente se determinó que las condiciones adecuadas de formación de híbridos involucra un pre-tratamiento en ácido sulfúrico concentrado (para deshidratación de la sacarosa) y un post-tratamiento térmico en flujo constante de argón durante 5 horas a  $700^\circ\text{C}$ . En tales condiciones se obtuvieron materiales a base de óxido de titanio (LTO,  $\text{NTO}_{237}$  y  $\text{NTO}_{2613}$ ), con capacidades específicas incrementadas en 100 y 200 % respecto del material prístino de partida (sin recubrimiento carbonoso), lo que genera un gran interés, sobre todo en ambos titanatos de sodio, ya que éstos materiales habían evidenciado marcadas desventajas respecto del LTO, que fueron descritas en el Capítulo 3 de la presente tesis. Tal incremento en la capacidad específica de almacenamiento de ion litio es asociado al aumento de la conductividad inter-partículas generada por el recubrimiento carbonoso de las mismas.

Además, es importante concluir que si bien la formación de un material híbrido por esta vía requiere de pasos adicionales (incrementando el valor agregado de costos en los métodos de síntesis a gran escala), los aumentos en capacidades específicas obtenidos reflejan la necesidad de continuar investigando en esta área sobre alternativas más eficientes y más baratas para la preparación de este tipo de materiales.

## 6.5. Referencias

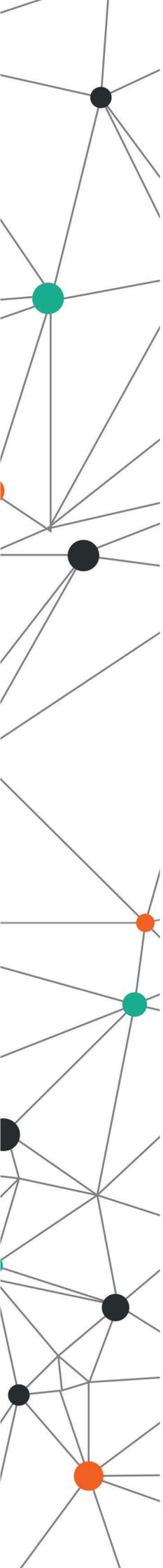
- [1] J. Kim, K. Eun Lee, K. Kim, S. Wi, S. Lee, S. Nam, C. Kim, S. Kim and B. Park, *Single-layer graphene-wrapped  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode with superior lithium storage capability*, Carbon 114 (2017) 275-283.
- [2] X. Han, Z. Zhao, Y. Xu, D. Liu, H. Zhang and C. Zhao, *Synthesis and characterization of F-doped nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  compounds for lithium-ion batteries*, RSC Adv. 4 (2014) 41968-41975.
- [3] C.-M. Chang, Y.-C. Chen, W.-L. Ma and Y.W. Chen-Yang, *High rate capabilities of  $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$  ( $0 < x < 0.3$ ) anode materials prepared by a sol-gel method for use in power lithium ion batteries*, RSC Adv. 5 (2015) 49248-49256.
- [4] G.B. Xu, L.W. Yang, X.L. Wei, J.W. Ding, J.X. Zhon and P.K. Chu, *Highly-crystalline ultrathin gadolinium doped and carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheets for enhanced lithium storage*, J. Power Sources 295 (2015) 305-313.
- [5] J. Liu, X. Wei and X.-W. Liu, *Two-dimensional wavelike spinel lithium titanate for fast lithium storage*, Sci. Rep. 5 (2015) 9782-9787.
- [6] Li X, Qu M, Huai Y, Yu Z. *Preparation and electrochemical performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon}/\text{carbon nano-tubes}$  for lithium ion battery*. Electrochim. Acta 55 (2010) 2978-82.
- [7] Huang J, Jiang Z. *The preparation and characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon nano-tubes}$  for lithium ion battery*. Electrochim. Acta 53 (2008) 7756-9.
- [8] Y. Tang, F. Huang, W. Zhao, Z. Liu and D. Wan. *Synthesis of graphene-supported  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  nanosheets for high rate battery application*. J. Mater. Chem. 22 (2012) 11257.
- [9] J. Wanga, X. Liua, H. Yanga and X. Shen, *Characterization and electrochemical properties of carbon-coated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  prepared by a citric acid sol-gel method*, J. Alloys Compd. 509 (2011) 712-718.
- [10] D. Mu, Y. Chen, B. Wu, R. Huang, Y. Jiang, L. Li and F. Wu. *Nano-sized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  anode material with ultrafast charge/discharge capability for lithium ion batteries*, J. Alloys Compd. 671 (2016) 157-163

[11] C.B. Robledo, J.E. Thomas, G. Luque, E.P.M. Leiva, O. Cámara, D. Barraco and A. Visintin, *An experimental and theoretical approach on the effect of presence of oxygen in milled graphite as lithium storage material*, *Electrochim. Acta* 140 (2014) 160–167.

[12] H. Shim, D. Kyu Lee, I. Cho, K. Hong and D. Kim, *Facile hydrothermal synthesis of porous TiO<sub>2</sub> nanowire electrodes with high-rate capability for Li ion batteries*, *Nanotechnology* 21 (2010) 255706.

[13] L. Kavan, M. Kalba, M. Zúkalová, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, and M. Graetzel, *Lithium storage in nanostructured TiO<sub>2</sub> made by hydrothermal growth*, *Chem. Mater.* 2004, 16, 477-485.

[14] Y. Wang, M. Wu and W.F. Zhang, *Preparation and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanowires as an electrode material for lithium-ion batteries*, *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7863–7868.



# Capítulo 7

Empleo de líquidos iónicos como solventes de baterías de ion litio

### 7.1. Introducción

Las baterías de ion litio (BILs) comerciales utilizan electrolitos basados en solventes orgánicos (por ejemplo, etilencarbonato, dimetilcarbonato, etc.) con capacidad de disolver diferentes sales de litio. Estos consisten usualmente en un carbonato orgánico cíclico (con alta constante dieléctrica y alta viscosidad) y un carbonato orgánico lineal (baja constante dieléctrica y baja viscosidad) para equilibrar la disociación electrolítica y la movilidad iónica en el disolvente [1]. Además, presentan una amplia ventana de potencial electroquímico de trabajo. Sin embargo, estos solventes orgánicos tienen alta presión de vapor y son inflamables, y en el caso de accidentes en las baterías (corto-circuitos o aumento de la temperatura), pueden provocar una importante sobre-presión interna y entrar en combustión o explotar. En las últimas décadas han ocurrido numerosos accidentes con baterías comerciales y esto ha generado cierta preocupación en los consumidores. Tales cuestiones de seguridad son una preocupación primordial en el caso del empleo de BILs en automóviles eléctricos, especialmente si los procesos de carga y descarga se llevan a cabo a altas corrientes en condiciones de gran demanda energética. Así, la seguridad se ha convertido en un tema central en investigación y desarrollo y una de las vías importantes para crear BILs más seguras es reemplazar los solventes orgánicos, o al menos disminuir su inflamabilidad y alta presión de vapor [2, 3].

Los electrolitos derivados de los líquidos iónicos (LI) han ganado mucha atención debido a numerosas propiedades que los hacen interesantes para ser utilizados en BILs. Los LI son sales que poseen puntos de fusión cercanos a los 100 °C y son compuestos formados únicamente por iones. Esto significa que poseen una conductividad iónica intrínseca alta, lo que hace que sea una alternativa de gran interés para ser utilizados como electrolitos. Además, presentan una alta estabilidad química y térmica y presión de vapor extremadamente baja [4]. Entre los cationes que forman los LIs, el N-butil-N-metil piperidinio ( $\text{Pip}_{1,4}$ ) es uno de los cationes más comunes y estudiado en muchos grupos de investigación en diferentes áreas, especialmente para su empleo en dispositivos de almacenamiento de energía. El anión bis(trifluorometano)sulfonamida,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) también ha sido ampliamente investigado, ya que los LIs formados con este anión tienen baja viscosidad y alta

conductividad iónica, además de ser hidrofóbicos [5]. Sin embargo, existen algunas desventajas en el caso de comercializar BILs con electrolitos formados por LIs, debido a que son solventes caros, altamente viscosos y presentan un alto ángulo de contacto (por lo tanto poco mojado) con algunos materiales de electrodos y ciertas configuraciones de celda [2].

Además, como ya fue explicado en capítulos anteriores, en el área de la investigación y desarrollo se ha puesto mucho esfuerzo en mejorar los materiales para ser utilizados como electrodos negativos de las BILs. El grafito es uno de los materiales más comunes y empleado en las BILs comerciales; presenta una estructura frágil e incorpora iones litio a potenciales cercanos de la deposición de litio metálico. Por lo tanto, es necesario investigar en materiales más seguros [6, 7].

En el transcurso de este capítulo se mostrarán resultados obtenidos en el Laboratorio de Materiales Electroactivos del Instituto de Química de la Universidad de São Paulo bajo la orientación del Prof. Dr. Roberto M. Torresi. Se evaluó el empleo de líquidos iónicos como solvente electrolítico en reemplazo de los solventes orgánicos tradicionales, utilizando electrodos negativos a base de LTO.

Se empleó LTO sintetizado por el método cerámico (descrito en el Capítulo 3) para ser utilizado como electrodo negativo, y como solvente electrolítico se utilizó  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  formado por N-butil-N-metil piperidinio ( $\text{Pip}_{1,4}$ ) como catión, y bis(trifluorometano)sulfonamida ( $\text{Tf}_2\text{N}^-$ ) como anión, utilizando  $\text{LiTf}_2\text{N}$  como sal de litio. En estudios preliminares se observó que la respuesta electroquímica de la capacidad de almacenamiento del LTO y los procesos de intercalación/de-intercalación en este tipo de sistema depende marcadamente de la naturaleza del aglutinante empleado. Para lo cual, se sintetizaron diferentes polímeros para ser caracterizados y luego evaluar su empleo como aglutinantes tales como: fluoruro de polivinilideno (PVDF) y dos tipos de Poli[líquidos iónicos] (POLI), los cuales presentan en su composición:  $\text{LiTf}_2\text{N}$  y  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  [8, 9]. Los precursores empleados para sintetizar ambos POLIs fueron: Poli[dialildimetilamonio] $\text{Tf}_2\text{N}$  (PDDA) y PVDF. Se prepararon membranas (films de aproximadamente 150  $\mu\text{m}$  de espesor) con el fin de caracterizarlas fisicoquímicamente y luego evaluar sus propiedades para utilizar los polímeros como aglutinantes de los electrodos negativos en BILs. Se determinaron ciertos parámetros

fisicoquímicos tales como: conductividad iónica, número de transporte de  $\text{Li}^+$  y ángulo de contacto. Por otra parte, se evaluaron los electrodos negativos preparados con los diferentes aglutinantes sintetizados empleando celdas electroquímicas de tres electrodos tales como se describieron en el Capítulo 2. Con el objetivo de caracterizar los procesos de intercalación/deintercalación de ion litio en el LTO empleando los diferentes aglutinantes preparados y  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  como solvente electrolítico, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica y curvas de carga-descarga galvanostática, determinándose la ciclabilidad en el tiempo y valor del coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  en el interior de la matriz de LTO.

## 7.2. Metodología de trabajo

### 7.2.1. Material activo para ser utilizado como ánodo y solvente empleado.

Como material activo para ser evaluado como electrodo negativo se utilizó  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  el cual fue sintetizado por el método cerámico descrito en el Capítulo 3 (LTO-MC). El líquido iónico para ser empleado como solvente fue sintetizado y caracterizado por un miembro del grupo de laboratorio del Dr. Torresi. Se utilizó como solvente N-butil-N-metil piperidinio ( $\text{Pip}_{1,4}$ ) como catión y  $\text{Tf}_2\text{N}^-$  como anión, y bis(trifluorometano)sulfonamida de litio,  $\text{Li}((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N})$  ( $\text{LiTf}_2\text{N}$ ) como sal de litio.

### 7.2.2. Síntesis de membranas delgadas de aglutinante.

Se prepararon tres tipos diferentes de membranas delgadas para evaluar su utilización como aglutinante de electrodos negativos de BILs.

En primer lugar se preparó una membrana utilizando fluoruro de polivinilideno (PVDF), disolviendo 1,0 g del polímero en 10 mL de N-metil-2-pirrolidona (NMP). Luego, se prepararon dos tipos de Poli[líquidos iónicos] (POLIs) [9], agregando  $\text{Li}$  y  $\text{LiTf}_2\text{N}$  en una relación  $50_{\text{Polímero}}:50_{\text{Li}}$  con la incorporación de un 4,8% $_{\text{LiTf}_2\text{N}}$  para obtener 1,0 g de producto. Se utilizó como precursor de polímero PVDF y PDDA en 10 mL del solvente adecuado, es decir NMP (para las membranas preparadas con PVDF) y acetona (para las membranas preparadas con PDDA). Las soluciones así preparadas se colocaron en cápsulas de vidrio que fueron pretratadas con solución “piraña” (consistente en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) para facilitar el

posterior despegue de las membranas. Luego, se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente para evitar la formación de burbujas dentro de las membranas y posteriormente las mismas fueron secadas a 60 °C en estufa de vacío durante 12 horas. Todos los compuestos utilizados y las membranas obtenidas se mantuvieron en atmósfera de argón en cámara hermética con contenido de agua y oxígeno menor a 0,1 ppm antes de ser empleadas.

En la Tabla 7.1 se muestra, a modo de resumen las membranas sintetizadas y su forma de preparación.

**Tabla 7.1:** Composición de las diferentes membranas preparadas y el correspondiente solvente empleado.

Membrana	Solvente	Masa / g		
		Polímero	LI	LiTf <sub>2</sub> N
<b>PVDF</b>	NMP	1,0	0,0	0,0
<b>PVDF-LI</b>	NMP	1,0	1,0	0,1
<b>PDDA-LI</b>	Acetona	1,0	1,0	0,1

### 7.2.3. Caracterización de las membranas delgadas.

A los fines de caracterizar las membranas delgadas sintetizadas y posteriormente evaluar su empleo en la preparación de los electrodos como aglutinante, se realizaron mediciones de conductividad iónica, se determinó el número de transporte de litio y el ángulo de contacto formado entre la membrana preparada y el LI. Los estudios de conductividad iónica así como los experimentos para obtener el número de transporte de Li<sup>+</sup> se obtuvieron a partir de experimentos electroquímicos llevados a cabo en celdas Swagelok<sup>®</sup> de dos electrodos. Las celdas fueron ensambladas en cámara hermética con atmósfera controlada de argón y concentraciones de O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O menor a 0,5 ppm.

A continuación se describen en detalle los estudios realizados para la caracterización de las membranas preparadas.

### 7.2.3.1. Conductividad iónica.

La conductividad iónica de cada membrana fue determinada por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE), colocándola entre dos electrodos de acero inoxidable. Los espectros de impedancia fueron realizados en el rango de frecuencia entre 10-100.000 Hz aplicando una amplitud de  $\pm 5,0$  mV sobre el potencial de medida seleccionado, es decir, sobre el potencial de circuito abierto ( $E_{ocp}$  por sus siglas en inglés). La conductividad iónica,  $\sigma$  (S) se calculó a partir de la Ecuación 7.1 [10]:

$$\sigma = \frac{l}{AR} \quad [7.1]$$

donde  $l$  es el espesor de la membrana (150  $\mu\text{m}$ ),  $A$  es el área de los electrodos ( $\text{cm}^2$ ) y  $R$  (en  $\Omega$ ) es la resistencia de la membrana obtenida de los ajustes de los espectros de EIE.

### 7.2.3.2. Determinación del número de transporte de $\text{Li}^+$ .

Debido a que las membranas preparadas van a ser utilizadas como aglutinantes en los materiales negativos para electrodo de BILs, es importante determinar el número de transporte de  $\text{Li}^+$  ( $t_{\text{Li}^+}$ ) en este tipo de materiales. Este factor es determinado a partir de experimentos de EIE y medidas de cronopotenciometría, utilizando cada membrana con un espesor aproximado de 150  $\mu\text{m}$  colocada entre dos electrodos de litio metálico delgados y de superficie plana. El  $t_{\text{Li}^+}$  fue calculado a partir de la Ecuación 7.2 [10]:

$$t_{\text{Li}^+} = \frac{I_s(\Delta V - I_0 R_0)}{I_0(\Delta V - I_s R_s)} \quad [7.2]$$

donde  $\Delta V$  es el sobrepotencial aplicado sobre el  $E_{ocp}$  (10 mV),  $I_0$  e  $I_s$  son las corrientes inicial y de estado estacionario, y  $R_0$  y  $R_s$  son las resistencias iniciales y de estado estacionario respectivamente. Las  $R_0$  y  $R_s$  se obtuvieron a partir de los ajustes de los espectros de impedancia, realizados en el rango de frecuencia entre 10-100000 Hz aplicando una amplitud de  $\pm 5,0$  mV sobre el  $\Delta V$  aplicado.

### 7.2.3.3. Medidas de ángulo de contacto.

Las determinaciones de los ángulos de contacto fueron realizadas usando un equipo *GBX Intrumentation Scientifique* acoplado a una cámara *Nikon PixeLink*. Las medidas fueron realizadas agregando lentamente 2,0  $\mu\text{L}$  del LI ( $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$ ) sobre cada una de las membranas

preparadas y posteriormente se determinó el ángulo formado entre aire-membrana y aire-Li.

#### 7.2.4. Caracterización electroquímica de cada combinación LTO/aglutinante.

Para estudiar los procesos de intercalación/de-intercalación de ion litio se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica y carga-descarga galvanostática utilizando una celda de tres electrodos Swagelok® ensambladas en cámara hermética con atmósfera de argón (tal como se describieron en el Capítulo 2). El electrodo de trabajo se preparó mezclando en una relación 80:10:10, el material activo sintetizado (LTO), carbono *SuperP* y cada aglutinante preparado (PVDF, PVDF-Li y PDDA-Li). Los componentes de la pintura se dispersaron en NMP (para los aglutinantes PVDF y PVDF-Li) o acetona (para el aglutinante PDDA-Li), y se mantuvo en agitación durante 12 horas para asegurar una dispersión homogénea. Cada pintura obtenida se dispersó sobre láminas de cobre, se secó a 80 °C por 12 horas y se prensó aplicando una fuerza de 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ . Se cortaron discos de 8 mm de diámetro para obtener finalmente los electrodos de trabajo y se mantuvieron guardados en cámara hermética antes de ser utilizados para ensamblar las celdas. Dos discos de litio metálico fueron utilizados como electrodo auxiliar y electrodo de referencia (10 mm de diámetro) utilizando como membrana separadora de los electrodos láminas de Celgard®. Finalmente, el electrolito empleado consistió en una solución 1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{LiTf}_2\text{N}$  en  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  como solvente.

##### 7.2.4.1. Experimentos de voltamperometría cíclica.

Se realizaron voltamperogramas cíclicos (VC) a una velocidad de barrido de 1,0  $\text{mV s}^{-1}$  en una ventana de potencial de 3,0 a 0,6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  con el propósito de identificar los picos óxido-reducción de la cupla  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  así como la estabilidad electroquímica de los nuevos sistemas bajo estudio (electrodos negativos empleando cada aglutinante sintetizado). Las densidades de corriente ( $j$ ) fueron calculadas teniendo en cuenta la masa de material activo, y se expresaron en  $\text{mA mg}^{-1}$ .

#### 7.2.4.2. Experimentos de carga-descarga galvanostática.

Con el objetivo de determinar la capacidad específica de los diferentes sistemas bajo estudio, se realizaron 10 ciclos de carga-descarga galvanostática (CDG) a una corriente constante de 0,5 C en una ventana de potencial de 3,0 a 0,6 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup>. La capacidad específica fue expresada en mAh g<sup>-1</sup> (en términos de la masa de material activo depositada). Además, se realizaron CDG a diferentes corrientes aplicadas (0,5; 1; 2; 3; 4; 5 y 10 C) tanto para la carga como para la descarga, en la misma ventana de potenciales para determinar el coeficiente de difusión de ion litio a partir de la Ecuación de *Sand* [13] (Ecuación 7.3).

$$\frac{i\tau^{1/2}}{Co^*} = \frac{nFA Do^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \quad [7.3]$$

donde  $i$  es la corriente aplicada,  $\tau$  es el tiempo de duración de la meseta de potencial (determinado como ya fue descrito en la Sección 2.5.1. del Capítulo 2),  $Co^*$  es la concentración de ion litio en mol cm<sup>-3</sup>,  $n$  es el número de electrones transferidos,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área geométrica del electrodo y  $Do$  es el coeficiente de difusión de ion litio.

### 7.3. Resultados y discusión

#### 7.3.1. Síntesis y caracterización de las membranas sintetizadas.

Todas las membranas sintetizadas mostraron una buena compatibilidad, no observándose separación de fases o segregación de LI. Pudo observarse que las membranas preparadas con LI en su estructura (POLIs) presentaron mayor flexibilidad y transparencia que la que no poseía LI.

En la Tabla 7.2 se muestran a modo de resumen, las propiedades determinadas para cada membrana sintetizada (conductividad iónica, número de transporte de Li<sup>+</sup> y ángulo de contacto).

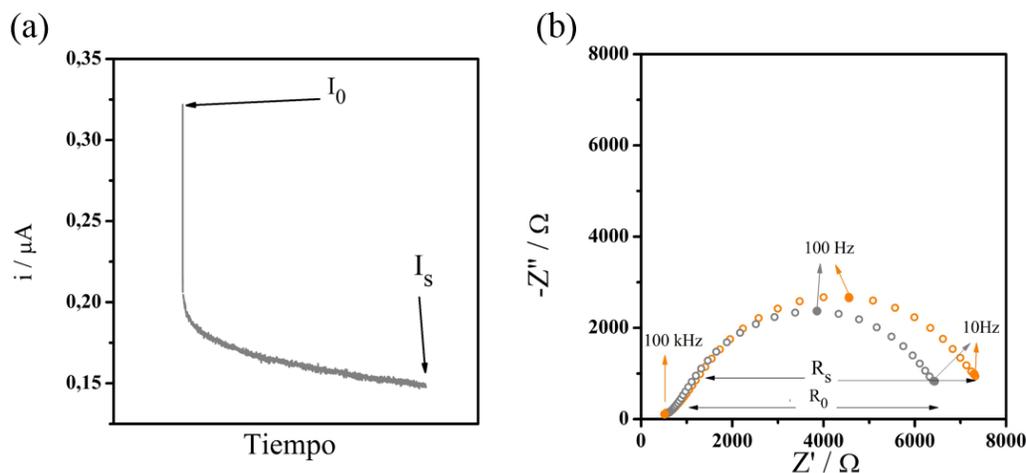
##### 7.3.1.1. Conductividad iónica.

La conductividad iónica de cada membrana preparada, se determinó a partir de las resistencias obtenidas de los experimentos de EIE realizados. Como es bien conocido, el PVDF es uno de los aglutinantes más utilizados en materiales para electrodos de las BILs, y presentó

una conductividad iónica de  $0,25 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Sin embargo, el agregado de LI y sal de litio en su estructura (formación del PVDF-LI) incrementó la conductividad iónica un orden de magnitud, a  $3,88 \mu\text{S cm}^{-1}$ . Adicionalmente, la conductividad iónica de la membrana de PDDA-LI fue la mayor de todas [9], presentando un valor de  $47,8 \mu\text{S cm}^{-1}$ .

### 7.3.1.2. Número de transporte de $\text{Li}^+$ .

Debido al interés en la preparación de nuevos materiales para ser utilizadas como aglutinantes de materiales activos para electrodos de BILs (PVDF-LI y PDDA-LI), el número de transporte de ion litio a través de estos compuestos, bajo la forma de membranas es un importante parámetro a determinar. Esta propiedad se determinó a partir de experimentos de EIE y medidas de cronopotenciometría. En la Figura 7.1 se muestran, a modo de ejemplo, los experimentos realizados para el cálculo del número de transporte de ion litio para la membrana PDDA-LI. En la Figura 7.1a se muestra la corriente en función del tiempo cuando se aplica una diferencia de potencial de  $\Delta V = 10 \text{ mV}$  al potencial inicial de celda ( $E_{\text{ocp}} = 0\text{V}$ ) y en la Figura 7.1b el diagrama de Nyquist obtenido a potencial de circuito abierto y a  $\Delta V = 10 \text{ mV}$ , donde se obtienen las resistencias  $R_0$  y  $R_s$  respectivamente para cada membrana preparada. Los resultados obtenidos para las membranas que presentan litio en su estructura mostraron que, para una misma concentración de litio en ambas membranas PVDF-LI y PDDA-LI, el  $t_{\text{Li}^+}$  aumenta desde 0,05 cuando el precursor utilizado es PVDF a 0,20 cuando el precursor utilizado es PDDA. En la literatura se han informado valores similares de  $t_{\text{Li}^+}$  para otros sistemas basados en POLIs [14].



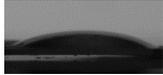
**Figura 7.1:** Experimentos realizados para la determinación del número de transporte de ion litio para la membrana de PDDA-LI. (a) Gráfico de corriente en función del tiempo cuando se aplica un sobrepotencial de 10 mV. (b) Diagrama de Nyquist desde 10kHz a 10 Hz a potencial de circuito abierto (gris) y cuando el potencial aplicado es 10 mV (naranja).

### 7.3.1.3. Medidas de ángulo de contacto.

Los resultados obtenidos a partir de las medidas de ángulo de contacto del líquido iónico sobre las membranas (ver Tabla 7.2), mostró en todos los casos que el ángulo formado entre aire-membrana y aire-LI era menor que  $90^\circ$  siendo de  $45^\circ$  para la membrana de PVDF,  $36^\circ$  para la membrana de PVDF-LI y  $32^\circ$  para la membrana de PDDA-LI, indicando que el  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  tiene la propiedad de impregnar las tres membranas bajo estudio. La membrana PDDA-LI mostró el menor ángulo de contacto solvente-membrana, lo que resulta ser una excelente capacidad de mojado.

El ángulo de contacto es un importante factor a nivel macroscópico para tener en cuenta, ya que revela el grado de interacción y afinidad química entre la membrana y el líquido iónico. Este aspecto es vital ya que es importante asegurar una completa penetración del solvente y electrolito dentro de los poros de la película de material activo, y de este modo el pleno acceso de los iones de  $\text{Li}^+$  a la superficie de las partículas de LTO. Por lo tanto la membrana PDDA-LI al presentar la mejor interacción con el LI, permite estimar que éste compuesto es el más adecuado para ser empleado como aglutinante del material activo (LTO).

**Tabla 7.2:** Propiedades físico-químicas determinadas para cada membrana sintetizada.

Polímero	Conductividad iónica/ $\mu\text{S cm}^{-1}$	$t_{\text{Li}^+}$	Ángulo de contacto
PVDF	0,25	--	 45°
PVDF-LI	3,88	0,05	 36°
PDDA-LI	47,8	0,20	 32°

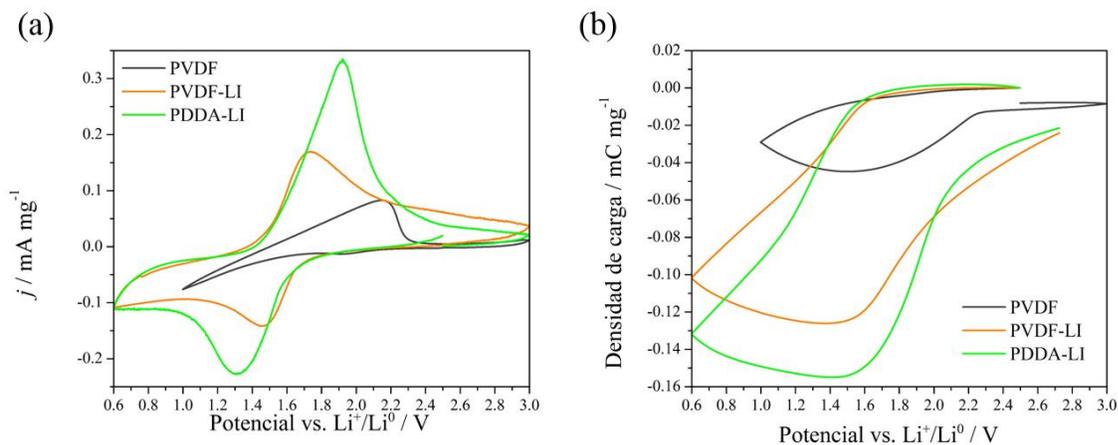
### 7.3.2. Caracterización electroquímica de cada combinación LTO/aglutinante.

#### 7.3.2.1. Experimentos de voltamperometría cíclica.

En la Figura 7.2a se muestran los voltamperogramas cíclicos (VC) correspondientes a todas las combinaciones LTO/aglutinante estudiadas, realizados a una velocidad de barrido de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$  en una ventana de potencial de 3,0 a 0,6 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . Sin embargo, y con el propósito de mantener las mismas condiciones utilizadas al realizar experimentos con solventes orgánicos descritos en capítulos anteriores (EC:DMC, en una proporción 1:1 en masa, utilizando  $\text{LiPF}_6$  en una concentración  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ), el VC para el caso del LTO/PVDF fue realizado en la misma ventana de potencial utilizada previamente, de 3,0 a 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  [11]. Cuando se utiliza PVDF como aglutinante, el potencial de pico correspondiente a la reducción de Ti(IV) a Ti(III), que aparece a 1,55 V cuando se utilizan solventes orgánicos, no se observa cuando se emplea LI como solvente, indicando que la inserción de ion litio (que requiere de la reducción de Ti(IV) a Ti(III)) no está ocurriendo en estas condiciones experimentales. Cuando el aglutinante es cambiado por los dos POLIs sintetizados, es posible observar que el potencial de pico de reducción aparece a potenciales levemente diferentes: a aproximadamente 1,4 V para el caso del LTO/PVDF-LI y a 1,3 V para el LTO/PDDA-LI. El perfil de VC correspondiente para la combinación LTO/PDDA-LI mostró la mayor densidad de corriente, una respuesta más reversible con buena definición de los picos de óxido-reducción de Ti(IV)/Ti(III) y con una separación de potenciales de pico de aproximadamente 60 mV. Así mismo, la densidad de carga obtenida para cada perfil de VC mostrada en la Figura 7.2b, es

mayor en la secuencia PVDF/PVDF-LI/PDDA-LI, lo que está de acuerdo con el aumento de conductividad iónica del aglutinante empleado. Si se comparan las combinaciones LTO/PVDF y LTO/PVDF-LI se puede observar claramente que, al aumentar la conductividad iónica del aglutinante, el proceso de inserción de ion litio ocurre en forma reversible.

Es importante aclarar que los perfiles de VC realizados en solventes orgánicos [11] son evidentemente diferentes que los obtenidos utilizando líquidos iónicos como solventes.

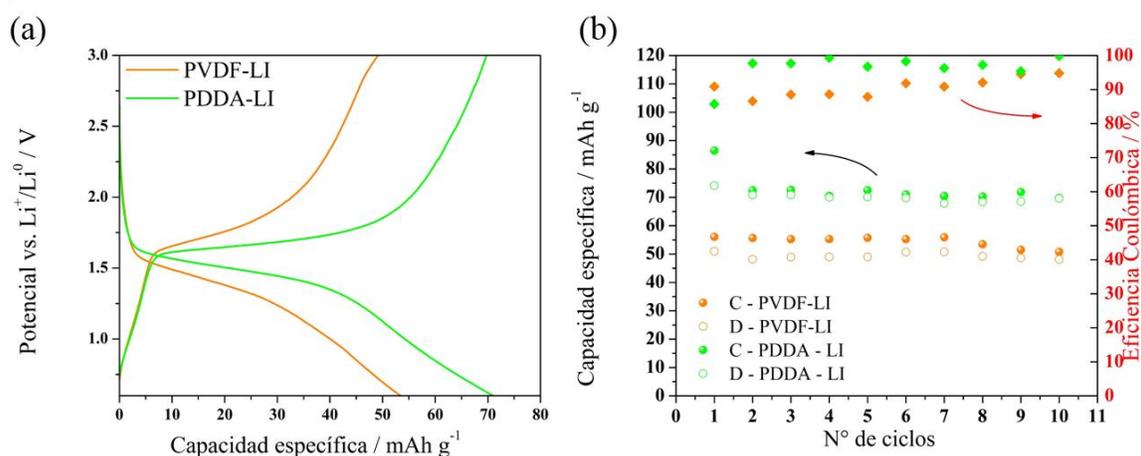


**Figura 7.2:** (a) Perfiles de densidad de corriente ( $j$ , en mA mg<sup>-1</sup>) en función del potencial a una velocidad de barrido de 1,0 mVs<sup>-1</sup> entre 3,0 y 0,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> correspondientes a todas las combinaciones LTO/aglutinante en LiTf<sub>2</sub>N 1,0 mol L<sup>-1</sup> utilizando Pip<sub>1,4</sub>Tf<sub>2</sub>N como solvente. (b) Densidad de carga de los VC realizados en (a) en función del potencial.

### 7.3.2.2. Experimentos de carga-descarga galvanostática.

Para estudiar la capacidad de almacenamiento de ion litio en las combinaciones de LTO/aglutinantes en los cuales los perfiles de VC evidenciaron procesos de inserción/deinserción de ion litio, se realizaron experimentos de carga-descarga galvanostática (CDG) a una corriente constante de 0,5 C en la misma ventana de potencial utilizada en los experimentos de VC. En la Figura 7.3a se muestran las curvas de CDG correspondientes al ciclo número 10 para las dos combinaciones de electrodos negativos estudiadas (LTO/PVDF-LI y LTO/PDDA-LI utilizando litio metálico como electrodo positivo). Para todos los casos la capacidad específica informada es referida a la masa de LTO depositada en cada electrodo. Se puede observar en ambos casos una meseta de potencial aproximadamente a 1,55 V, lo que es característico de las reacciones de transición de fase (Ti(IV)/Ti(III)) ya estudiadas [11].

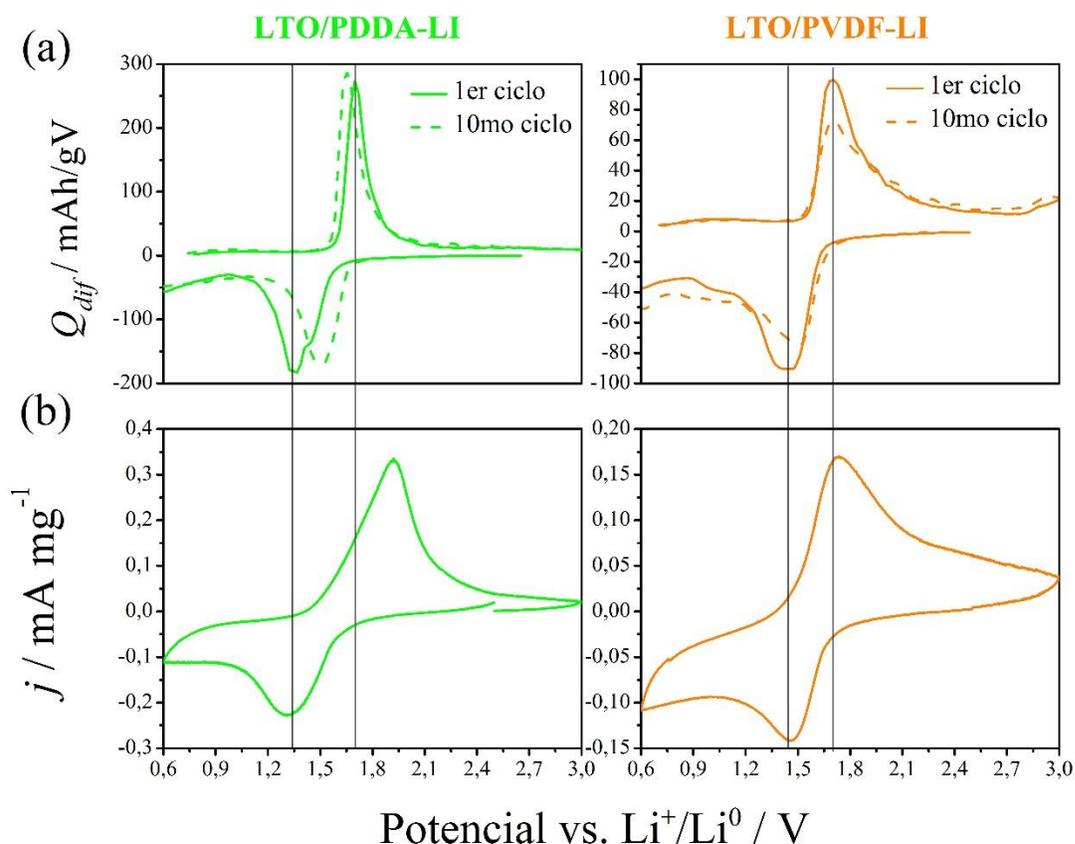
Para el electrodo LTO/PDDA-LI se obtuvo una capacidad específica de 70 mAh g<sup>-1</sup> y para el electrodo preparado con LTO/PVDF-LI una capacidad específica de 55 mAh g<sup>-1</sup>. La ciclabilidad (capacidad específica de carga y descarga en función del número de ciclos) y la eficiencia Coulómbica para ambos electrodos estudiados a 0,5 C mostraron una gran estabilidad de los materiales activos y sus respectivos aglutinantes en los primeros 10 ciclos de carga-descarga (Figura 7.3b). Es posible observar que la mayor capacidad específica y la mayor reversibilidad de carga-descarga fueron obtenidas para el electrodo LTO/PDDA-LI. Es importante recordar que la capacidad de almacenamiento específica obtenida utilizando solventes orgánicos y PVDF como aglutinante fue de 110 mAh g<sup>-1</sup> aproximadamente, y que los perfiles de CDG eran diferentes (Capítulo 3) [11]. Sin embargo, se demostró que cuando los solventes orgánicos son reemplazados por líquidos iónicos, el aglutinante a utilizar es un importante factor que se debe tener en cuenta.



**Figura 7.3:** (a) Curvas de carga-descarga galvanostática correspondientes al décimo ciclo realizadas a 0,5 C entre 3,0 y 0,6 V vs. Li<sup>+</sup>/Li<sup>0</sup> en LiTf<sub>2</sub>N 1,0 mol L<sup>-1</sup> utilizando Pip<sub>1,4</sub>Tf<sub>2</sub>N como solvente. Código de colores: LTO/PVDF-LI (naranja) y LTO/PDDA-LI (verde) (b) Ciclabilidad (círculos) y eficiencia Coulómbica (rombos) en función del número de ciclos para cada electrodo negativo.

La capacidad diferencial ( $Q_{dif}$ ) es considerada un parámetro control para determinar los procesos de intercalación/de-intercalación de iones litio y además, para evaluar la degradación de los materiales de electrodo con los sucesivos ciclos de carga-descarga. A partir de la Ecuación 3.4 del Capítulo 3 se determinó la  $Q_{dif}$  para las combinaciones que mostraron capacidad de intercalar/de-intercalar iones litio (LTO/PVDF-LI y LTO/PDDA-LI) para

el primer y el décimo ciclo de CDG, y es representada en función del potencial de celda en la Figura 7.4a. Además se representan los correspondientes VC en forma comparativa (Figura 7.4b).

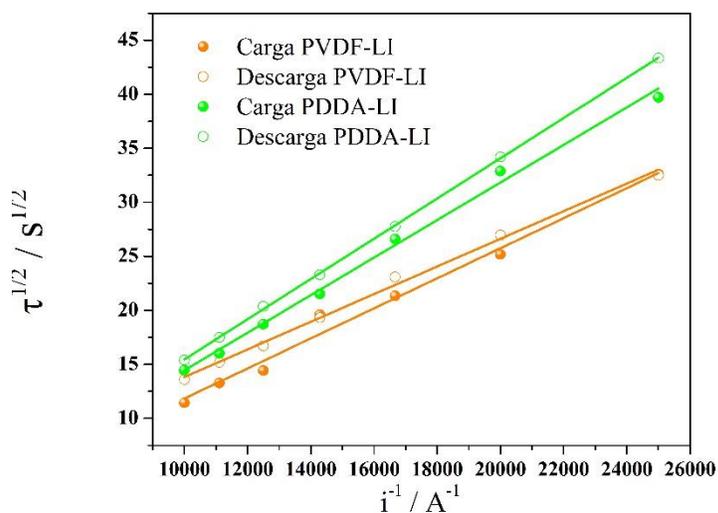


**Figura 7.4:** (a) Capacidad diferencial ( $Q_{dif}$ ) en función del potencial de celda para las curvas correspondientes al primer ciclo (línea continua) y al décimo ciclo (línea punteada). (b) Perfiles de VC a  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$  para LTO/PDDA-LI (verde) y LTO/PVDF-LI (naranja) en  $\text{LiTf}_2\text{N}$   $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  empleando  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  como solvente.

A partir de las Figuras 7.4 es posible observar una buena correlación entre ambos resultados, donde los potenciales de pico óxido-reducción obtenidos de la  $Q_{dif}$  correspondientes a la cupla  $\text{Ti(IV)}/\text{Ti(III)}$  están en concordancia con los experimentos de VC. Además, a partir de estos resultados es posible confirmar que los procesos óxido-reducción y la consecuente inserción/de-inserción de iones litio, ocurre en forma reversiblemente. En la Figura 7.4a se representaron las capacidades diferenciales para el primer y el décimo ciclo de CDG. Para el caso del electrodo LTO/PDDA-LI se puede observar la mejora en la

reversibilidad de los procesos de inserción/de-inserción de ion litio con los ciclos de carga-descarga sucesivos. Para el caso del electrodo preparado con la combinación LTO/PVDF-LI, las posiciones de los picos permanecen invariantes a lo largo de los ciclos, lo que representa un comportamiento ideal.

Finalmente, se determinó el coeficiente de difusión de ion litio en la matriz de LTO a partir de curvas CDG realizadas a altas densidades de corriente de carga y descarga. A partir de cada CDG, se determinó el tiempo de duración de la meseta de potencial ( $\tau$ ) y mediante el uso de la Ecuación de Sand (Ecuación 7.3) se calcularon los valores de coeficientes de difusión anódico y catódico ( $D_{Li^+}^{an}$  y  $D_{Li^+}^{cat}$ ). En la Figura 7.5 se muestra la dependencia lineal entre  $\tau^{1/2}$  e  $i^{-1}$  para ambas combinaciones LTO/aglutinante que mostraron procesos de inserción/de-inserción de ion litio.



**Figura 7.5:** Dependencia de la raíz cuadrada del tiempo de duración de la meseta de potencial de cada carga y descarga galvanostática ( $\tau^{1/2}$ ) en función de la inversa de la corriente aplicada ( $i^{-1}$ ) para cada electrodo negativo.

En la Tabla 7.3 se muestran los valores de coeficientes de difusión obtenidos para cada combinación LTO/aglutinante. Vale remarcar que los valores de coeficiente de difusión obtenidos son similares a los determinados para la inserción/de-inserción de ion litio cuando se utiliza solventes orgánicos y mediante el uso de otra metodología experimental [11]. Los

órdenes de magnitud de los valores obtenidos son característicos de la difusión de ion litio que ocurre dentro de la matriz de LTO. Se puede observar un incremento moderado en los valores de coeficiente de difusión cuando el aglutinante empleado es el PDDA-LI.

**Tabla 7.3:** Coeficientes de difusión (en  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) obtenidos a partir de la Ecuación de *Sand*.

LTO/aglutinante	$D_{Li^+}^{an}$	$D_{Li^+}^{cat}$
LTO/PVDF-LI	$1,1 \times 10^{-12}$	$1,0 \times 10^{-12}$
LTO/PDDA-LI	$1,8 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-12}$

#### 7.4. Conclusiones

En el presente capítulo se aplicaron diferentes técnicas electroquímicas para estudiar el LTO como material activo para electrodo negativo de BILs, empleando líquidos iónicos como solvente electrolítico. Se demostró que los procesos de inserción/de-inserción de ion litio dependen fuertemente de la naturaleza del aglutinante empleado en la preparación de los electrodos de trabajo. Cuando se utiliza PVDF como aglutinante, la inserción de ion litio en el LTO, y por lo tanto el almacenamiento de carga eléctrica no ocurre. Posteriormente se sintetizaron dos tipos de Poli[líquidos iónicos] utilizando PVDF y PDDA como precursores poliméricos y se los evaluó como posibles aglutinantes alternativos para ser usados en BILs empleando líquidos iónicos como solventes. Si se comparan los aglutinantes preparados con PVDF como precursor, se observó que la conductividad iónica aumenta cuando se agrega sal de litio y líquido iónico para la síntesis del polímero (es decir, formación de PVDF-LI). A su vez, la membrana preparada con PDDA mostró ser la mejor conductora iónica y presentó mayor número de transporte de ion litio y el menor ángulo de contacto entre el líquido iónico y la membrana, lo que resulta ser una muy buena propiedad teniendo en cuenta que la impregnación del líquido iónico es mejor que en las otras dos membranas. Así mismo, la respuesta electroquímica de la combinación LTO/PDDA-LI fue la mejor observada, obteniéndose la más alta capacidad de almacenamiento específica y la mejor estabilidad de

carga-descarga en función del número de ciclos; mostrando además el mayor coeficiente de difusión de ion litio que el electrodo preparado con PVDF-LI.

En resumen, cuando el LTO es utilizado como electrodo negativo y se emplea como solvente electrolítico líquidos iónicos, la naturaleza del aglutinante es de extrema importancia. Cuando se utiliza PDDA-LI como aglutinante se obtiene la mejor respuesta electroquímica del LTO debido a que es el mejor conductor iónico, presentó el mayor número de transporte de litio y la mayor interacción del  $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$  con la membrana (menor ángulo de contacto).

## 7.5. Referencias

- [1] David S. Hall, Julian Self, and J. R. Dahn, *Dielectric Constants for Quantum Chemistry and Li-Ion Batteries: Solvent Blends of Ethylene Carbonate and Ethyl Methyl Carbonate*. J. Phys. Chem. C, 119, (2015) 22322–22330.
- [2] B. Scrosati, K.M. Abraham, W. Van Schalkwijk and J. Hassoun. *Lithium Batteries, Advanced Technologies and Applications*. 1<sup>st</sup> Ed., Ch. 14, John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey (2013).
- [3] A. Balducci. *Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries*. Top. Curr. Chem. 20 (2017) 375.
- [4] G.B. Appetecchi, S. Scaccia, C. Tizzani, F. Alessandrini and S. Passerini. *Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications*. J. Electrochem. Soc. 153 (2006) A1685.
- [5] V. L. Martins, N. Sanchez-Ramirez, M. C. C. Ribeiro and R. M. Torresi. *Two phosphonium ionic liquids with high Li<sup>+</sup> transport number*. Phys. Chem. Chem. Phys., 17 (2015) 23041.
- [6]. C. B. Robledo, J. E. Thomas, G. Luque, E. P. M. Leiva, O. Cámara, D. Barraco and A. Visintin. *An experimental and theoretical approach on the effect of presence of oxygen in milled graphite as lithium storage material*, Electrochim. Acta 140 (2014) 160.
- [7] M. Armand, J. M. Tarascon. *Building better batteries*, Nature 451 (2008) 652.
- [8] A. L. Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande and D. Mecerreyes. *Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes*. J. Power Sources 188 (2009) 558.
- [9] T.M. Benedetti, R.M Torresi. *Rheological Changes and Kinetics of Water Uptake by Poly(ionicliquid)-Based Thin Films*. Langmuir 29 (2013)15589.
- [10] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed., Ch. 2, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).
- [11] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintín, D. Barraco, E.P.M Leiva and O.R. Cámara. *Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: synthesis, post-treatment and its electrochemical response*. J. Electroanal. Chem. 799 (2017) 142–155.

[12] F.F.C. Bazito, Y. Kawano, R. M. Torresi. *Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium*. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6427.

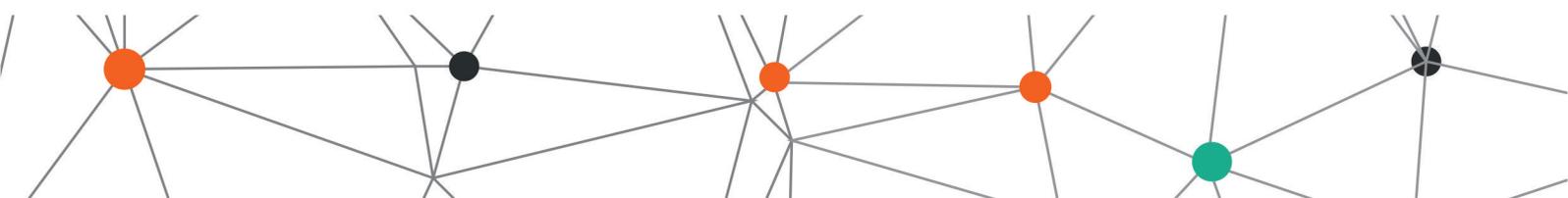
[13] A. J. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. 2<sup>nd</sup> ed., Ch. 8, John Wiley & Sons, Inc. New York (2001).

[14] W. Ogihara, S. Washiro, H. Nakajima and H. Ohno. *Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids*. *Electrochim. Acta* 51 (2006) 2614.



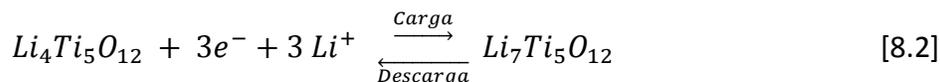
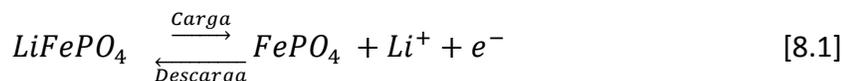
# Capítulo 8

Prototipo de baterías de ion litio



### 8.1. Introducción

Los materiales electroquímicamente activos que conforman los electrodos de las celdas de ion litio, tanto para el electrodo negativo como para el positivo (que funcionan como ánodo y cátodo, respectivamente durante la descarga) operan incorporando litio (y posteriormente entregando iones litio) reversiblemente por medio de un proceso de *intercalación* o *inserción*, es decir, una reacción topotáctica donde los iones litio son reversiblemente insertados o extraídos en la matriz del electrodo sin ningún cambio apreciable de la estructura de la matriz. Entre los materiales comúnmente empleados se encuentran, compuestos de óxido metálico de litio ( $\text{LiMO}_2$ ) para el electrodo positivo, donde M puede ser Co, Ni o Mn, o mezclas de los mismos o compuestos de fosfatos metálicos de litio, como el  $\text{LiFePO}_4$ . Como electrodos negativos se emplean estructuras carbonosas con alto grado de cristalinidad (compuestos de grafitos) o compuestos a base de óxido de titanio, particularmente el titanato de litio [1–3]. Es importante recordar en este punto que las celdas de ion litio (al igual que otras usadas como sistemas recargables) se construyen con los materiales de electrodo en estado descargado, lo que significa que inicialmente no tienen carga almacenada y disponible para ser utilizada por el dispositivo (teléfono celular, vehículo eléctrico, etc.). Cuando se carga la celda de ion litio, el material del electrodo positivo se oxida y el material del electrodo negativo se reduce. En este proceso, los iones litio son deintercalados del material positivo e intercalados en el material negativo, como se muestra a continuación en las Ecuaciones 8.1 y 8.2 empleando, a modo de ejemplo como electrodo positivo  $\text{LiFePO}_4$  y como electrodo negativo  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  respectivamente:



El material de electrodo positivo  $\text{LiFePO}_4$ , ofrece una capacidad específica teórica de  $160 \text{ mAh g}^{-1}$  y un potencial de  $3,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$  y el material de electrodo negativo,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  como fue descrito en los capítulos previos de este trabajo de tesis, ofrece una capacidad específica teórica de  $175 \text{ mAh g}^{-1}$  y un potencial de  $1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$  [4–7]. La capacidad absoluta de almacenamiento de carga de la BIL obtenida va a estar determinada por la

cantidad de material activo con que se construyan cada electrodo, pero será limitada por el material que posea la menor capacidad absoluta. Por otra parte, normalmente se trata de tener grandes áreas específicas en ambos electrodos de manera que la celda pueda generar altas densidades de corriente. También es importante recordar que el potencial (o voltaje) que puede entregar una celda y la intensidad de corriente que puede suministrar son dos propiedades determinadas por diferentes aspectos de su construcción. El potencial de la celda a circuito abierto viene determinado por los aspectos termodinámicos de la reacción electroquímica global que la define, mientras que la intensidad de corriente que puede entregar está determinada por el área superficial expuesta a la solución de electrolito (además de los aspectos cinéticos inherentes a los procesos de cada electrodo). Para el caso particular de los dos materiales de electrodo mencionados, el potencial de celda global, viene dado por la diferencia entre los potenciales de cada uno de los electrodos, en este caso es de 1,9 V. Otro aspecto de importancia a tener en cuenta al momento de diseñar un prototipo de batería es que, el estado de vida de una batería se considera que es el número de ciclos de carga/descarga que puede sostener, hasta que la capacidad cae al 80% de su valor inicial, aspecto que estará determinado por el estado de vida de cada material de electrodo [8].

En el presente capítulo se muestran resultados obtenidos de ensambles de prototipos de BILs utilizando como electrodo positivo  $\text{LiFePO}_4$  comercial y como electrodo negativo empleando dos materiales de titanato de litio, LTO, sintetizados y descritos en el Capítulo 4, que mostraron capacidades específicas cercanas a la teórica. Estos dos materiales fueron el LTO-MC-60 (titanatos de litio sintetizado por el método cerámico y molido en molino de bolas durante 60 minutos) y el LTO-MC-90-GO (titanato de litio sintetizado por método cerámico y molido en molino de bolas durante 90 minutos junto con partículas de grafito parcialmente oxidadas). Tales materiales fueron caracterizados estructural, morfológica y electroquímicamente en el Capítulo 4. Además, se muestra la *performance* de estos materiales en forma individual, cuando son cargados y descargados a corriente constante de 0,5 C numerosas veces (300 ciclos), empleando como electrodo auxiliar litio metálico (medidas realizadas en celdas botón).

## 8.2. Metodología de trabajo

### 8.2.1. Preparación de los electrodos positivo y negativo.

El electrodo negativo se preparó utilizando los materiales LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO sintetizados y descritos en el Capítulo 4 del presente trabajo de tesis. El electrodo positivo se preparó empleando  $\text{LiFePO}_4$  comercial, LFP (MTI Corporation, USA). Ambos electrodos se prepararon en la forma habitual, depositando el correspondiente material activo junto con PVDF como aglutinante y carbón *SuperP*, en una relación en masa 80:10:10 respectivamente, empleando como solvente NMP. Las mezclas preparadas fueron depositadas sobre láminas de cobre para el caso de los electrodos negativos y sobre láminas de aluminio para el caso de los electrodos positivos. Las láminas con cada depósito, se secaron a 80 °C durante 12 horas y se prensaron aplicando una fuerza de 10 toneladas  $\text{cm}^{-2}$ . Finalmente, se cortaron discos de 8 mm de diámetro para la caracterización electroquímica de la BIL y para el caso de los electrodos negativos. Además se cortaron electrodos negativos de 12 mm de diámetro para ciclarlos numerosas veces y evaluar su eficiencia Coulómbica en celdas tipo botón (dos electrodos). Como separadores de los electrodos preparados se emplearon discos fibra de vidrio impregnada en solución electrolítica, la cual consistió en  $\text{LiPF}_6$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  en EC:DMC (1:1 en masa).

### 8.2.2. Caracterización electroquímica

Se realizaron diferentes tipos de caracterizaciones electroquímicas. En primer lugar y con el objetivo de completar la caracterización electroquímica de los electrodos negativos presentados en el Capítulo 4 (LTO-MC-60 y LTO-MC-60-GO), se ensamblaron celdas de 2 electrodos (tipo botón), empleando discos de electrodos de trabajo de 12 mm de diámetro y discos de litio metálico como contra-electrodo. Como separador de los electrodos se emplearon discos de membrana Celgard® impregnada en solución electrolítica.

Por otra parte, para la caracterización de los prototipos de BILs se ensamblaron celdas de tres electrodos tipo Swagelok® enfrentando las caras de ambos electrodos (negativo y positivo) y con el objetivo de determinar el estado inicial de cada material de electrodo, se colocó como tercer electrodo un disco de litio metálico para ser utilizado en un arreglo de

celda de dos electrodos de tipo LTO-Li y LFP-Li. Para este tipo de celdas se obtuvieron curvas de CDG a una corriente constante de carga y descarga de 0,5 C y experimentos de VC a una velocidad de barrido de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$  en ventanas de potencial diferentes. Para el caso de los experimentos empleando las celdas de tipo LTO-Li se utilizó la misma ventana de potencial empleada en los capítulos anteriores (entre 3,0 y 1,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ), mientras que en el caso de los experimentos realizados sobre la celda LFP-Li, se utilizó una ventana de potencial entre 2,5 y 4,2 vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  [7]. Finalmente y luego de haber establecido las condiciones iniciales de ambos materiales activos se realizaron curvas de CDG entre los electrodos negativos y positivos de cada prototipo de BIL ensamblados. Ambos electrodos, tanto positivo como negativo fueron de 8 mm de diámetro.

Las celdas electroquímicas se ensamblaron en cámara hermética con atmósfera de argón y concentraciones de  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  menor a 0,5 ppm.

### 8.3. Resultados y discusión

#### 8.3.1. Estabilidad y eficiencia Coulómbica a tiempos prolongados de ciclado galvanostático de los electrodos negativos.

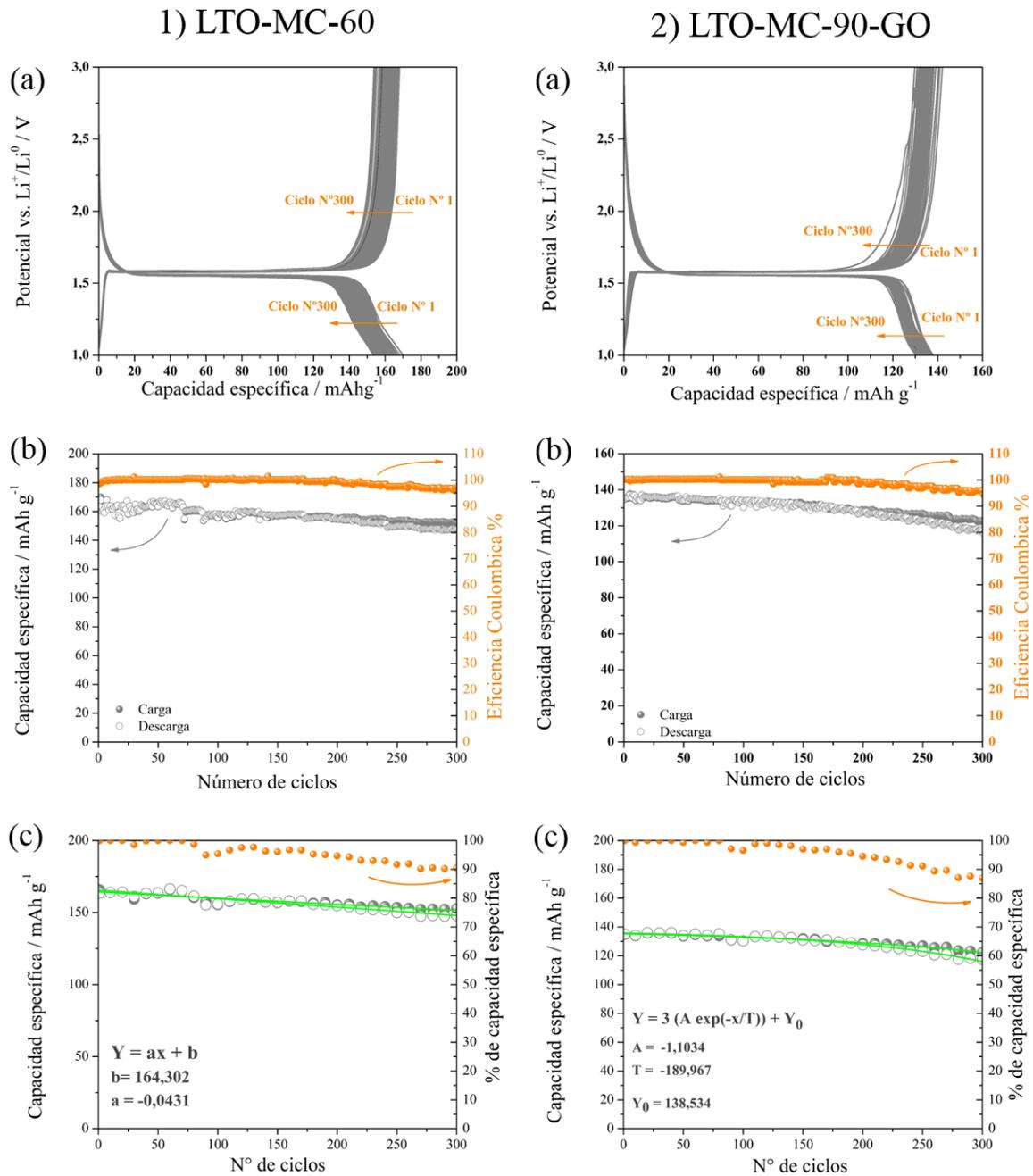
Si bien los electrodos negativos empleados para el montaje de los prototipos de BILs fueron caracterizados en el Capítulo 4, se realizó un estudio adicional para determinar la estabilidad de los mismos cuando son sometidos a un gran número de ciclos de carga/descarga a 0,5 C y, a partir de tal análisis, evaluar el empleo de estos materiales como electrodo negativo en prototipos de BILs. Se realizaron curvas de CDG con la determinación de los valores de capacidad específica y eficiencia Coulómbica hasta 300 ciclos. Con el objetivo de hacer una predicción o estimación de comportamiento de estos materiales sometidos a un número de ciclos de carga/descarga mayor que 300 ciclos, se ajustó la variación de capacidad específica en función del número de ciclos con una función matemática adecuada.

En la Figura 8.1 se muestran los comportamientos electroquímicos de LTO-MC-60 (columna 1) y LTO-MC-90-GO (columna 2). En cada figura se representan: (a) curvas de carga-descarga galvanostática (ciclos representativos), (b) valores de capacidad específica y

eficiencia Coulómbica en función del número de ciclos y (c) ajuste de los datos experimentales graficados en el inciso b), con el fin de predecir el comportamiento de los materiales a mayor número de ciclos que los llevados a cabo (300 ciclos). En ambos materiales se puede observar una gran estabilidad en los valores de carga-descarga en los 300 ciclos realizados, además de la meseta de potencial a 1,55 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  característica de este material, evidenciando la robustez del LTO cuando es cargado-descargado numerosas veces. La estabilidad de estos materiales se determinó calculando la eficiencia Coulómbica a lo largo del ciclado galvanostático, la cual se mantiene para ambos electrodos entre un 95 y 100 % en los 300 ciclos llevados a cabo [2]. Cuando se estudian materiales para este tipo de aplicación, se considera como vida útil de los mismos la cantidad de ciclos de carga-descarga que el material puede sostener hasta que la capacidad específica cae a un 80% de la capacidad inicial. Debido a que en los 300 ciclos realizados sobre ambos tipos de LTO, la capacidad específica disminuyó hasta alrededor del 90% de la capacidad específica inicial (representado en el eje derecho de las figuras c), se realizó un ajuste de la variación de los valores de capacidad específica representativos (se tomó un punto cada 10 ciclos) con el número de ciclos y se determinó a partir de dicho ajuste, el número de ciclos necesarios para que la capacidad específica disminuya al 80% del valor inicial. Para el material LTO-MC-60, se ajustó la caída de la capacidad empleando una función lineal, obteniéndose un número de 560 ciclos. Mientras que para material LTO-MC-90-GO, el ajuste se realizó empleando una función exponencial decreciente, determinándose que el electrodo tendría una vida útil de aproximadamente 420 ciclos.

Teniendo en cuenta la gran estabilidad observada de la meseta de potencial de los materiales LTO, inclusive al ciclo 300, los valores de eficiencia Coulómbica tan elevados (~100%) y la prometedora vida útil de ambos materiales, es de esperar un buen desempeño de estos materiales como electrodo negativo en el prototipo de BIL.

A continuación se describen las características electroquímicas del LFP empleado como electrodo positivo en los diferentes prototipos.

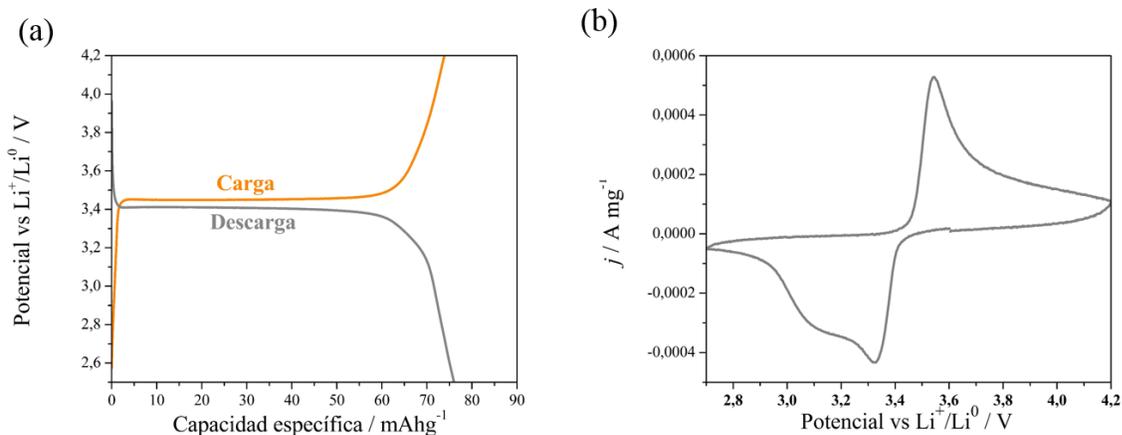


**Figura 8.1:** Columna 1: LTO-MC-60. Columna 2: LTO-MC-90-GO. (a) Curvas de carga-descarga galvanostática realizadas a 0,5 C entre 3,0 y 1,0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . (b) Símbolos grises, capacidad específica de carga (símbolos llenos) y descarga (símbolos vacíos) y símbolos naranjas, valores de eficiencia Coulómbica en función del número de ciclos y (c) Ajuste de los datos de capacidad específica de carga y descarga (un punto cada 10 valores de carga-descarga) y porcentaje de capacidad específica respecto al valor inicial de capacidad específica.

### 8.3.2. Caracterización electroquímica del LFP.

Con el objetivo de caracterizar electroquímicamente el LFP comercial, se realizaron curvas de CDG aplicando una corriente constante de 0,5 C con potenciales de corte entre 2,5 y 4,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . En la Figura 8.2a se representa las curvas de CDG correspondientes al décimo ciclo, donde es posible observar una meseta de potencial estable a 3,4 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , característica de la reacción de óxido-reducción de la cupla  $\text{Fe(III)}/\text{Fe(II)}$  y la consecuente inserción/de-inserción de iones litio dentro de la estructura cristalina del LFP [7,9], mostrando una capacidad específica de  $75 \text{ mAh g}^{-1}$  aproximadamente. El valor de capacidad específica obtenido experimentalmente representa tan solo el 46% de la capacidad específica teórica de este material, indicando un bajo rendimiento del LFP comercial.

Es importante mencionar que en el caso de los materiales para electrodos positivos, el proceso electroquímico de cargado corresponde a la reacción de oxidación del compuesto de partida,  $\text{LiFePO}_4$ , en donde la especie  $\text{Fe(II)}$  es oxidada a  $\text{Fe(III)}$ , con la salida de un ion litio de la estructura cristalina. Por ello, la curva de variación del potencial con el tiempo de aplicación de una corriente (de oxidación) constante se inicia a potenciales bajos y posteriormente se va incrementando (una situación opuesta a lo que ya fue descrito para los materiales anódicos de LTO).

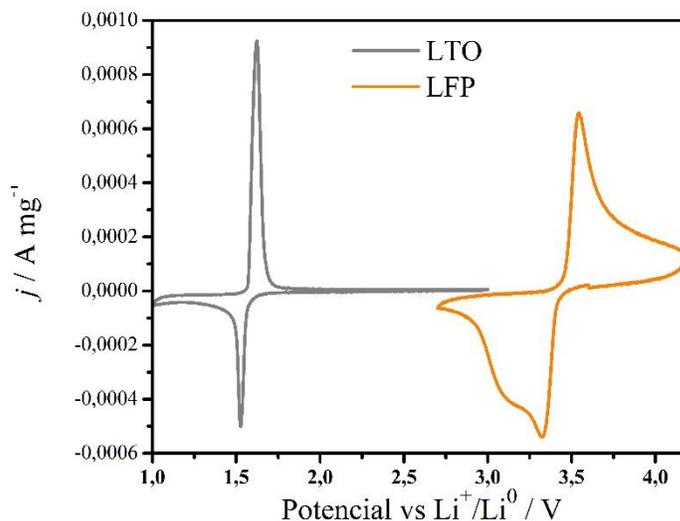


**Figura 8.2:** Caracterización electroquímica del LFP comercial (a) Curvas de carga-descarga galvanostática realizadas a 0,5 C y (b) Perfil de densidad de corriente ( $j$ , en  $\text{A mg}^{-1}$ ) en función del potencial a una velocidad de barrido de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , en ambos casos con potenciales de corte entre 2,5 y 4,2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ .

Además, se identificaron las reacciones de óxido-reducción correspondientes a la cupla Fe(III)/Fe(II) a partir de experimentos de VC. En la Figura 8.2b se muestra en forma representativa, el perfil de densidad de corriente ( $j$ , en  $A\ mg^{-1}$ ) en función del potencial aplicando una velocidad de barrido de  $1,0\ mV\ s^{-1}$ . En este voltamperograma se observa un pico de reducción a aproximadamente  $3,4\ V$  y un pico de oxidación a  $3,6\ V$  vs  $Li^+/Li^0$ .

### 8.3.3. Capacidad de almacenamiento de ion litio de los prototipos de BILs montados.

Previo a realizar el estudio del prototipo de celda LTO/LFP ensamblada, se analizó la respuesta electroquímica de los electrodos negativo y positivo por separado, empleando el arreglo de celda de dos electrodos: LTO-Li y LFP-Li, en forma individual. En la Figura 8.3 se representan el comportamiento electroquímico de los dos materiales evaluados, LTO y LFP en una misma ventana de potencial (vs  $Li^+/Li^0$ ), donde es posible observar los procesos de óxido-reducción de cada cupla Ti(IV)/Ti(III) en la celda LTO-Li y Fe(III)/Fe(II) en la celda LFP-Li.

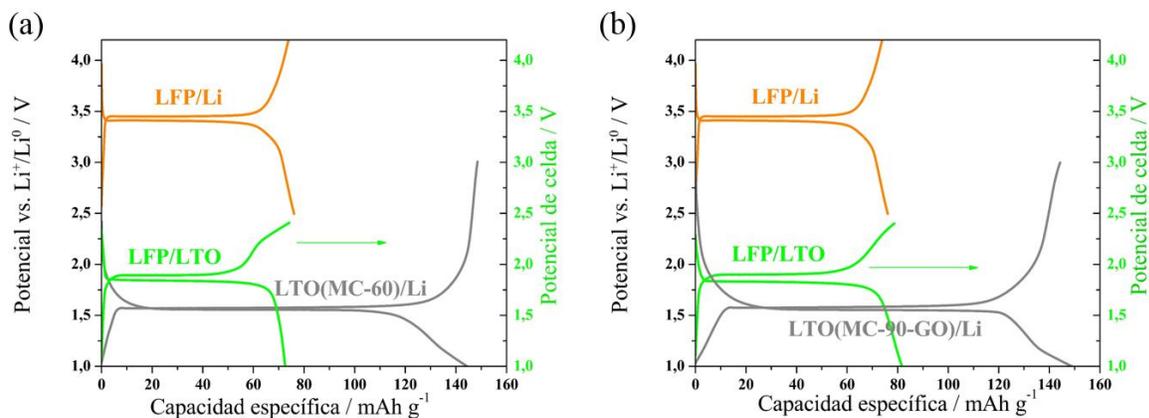


**Figura 8.3:** Perfiles de densidad de corriente ( $j$  en  $A\ mg^{-1}$ ) en función del potencial del LTO (naranja) y del LFP (gris) superpuestos en una misma ventana de potencial.

A partir de este gráfico es posible estimar que el voltaje de la celda LTO/LFP, luego de su proceso de cargado, y bajo condiciones de circuito abierto, debería ser de  $1,90\ V$  aproximadamente.

Las curvas de potencial en función de la capacidad específica de cada material se muestran en la Figura 8.4, realizadas a una corriente constante de 0,5 C. En gris, se muestran las curvas correspondientes a los materiales de electrodo negativo LTO y en naranja al LFP comercial empleado como electrodo positivo. En ambas figuras es posible observar las mesetas de potencial características de las celdas LFP/Li y LTO/Li (a 3,4 V y 1,55 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , respectivamente), correspondientes con la inserción/de-inserción topotáctica de ion litio, la cual ocurre en un sistema de dos fases  $\text{LiFePO}_4\text{-FePO}_4$  y  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{-Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , respectivamente.

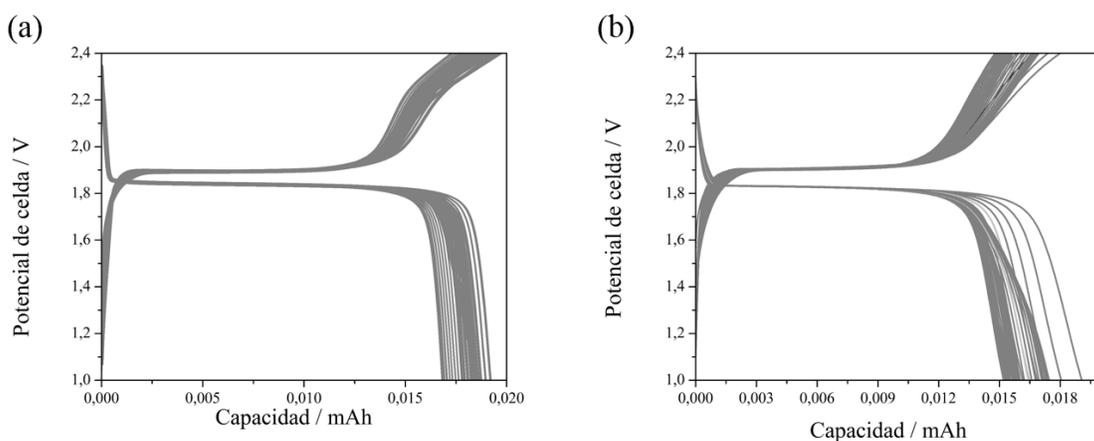
La respuesta del prototipo de celda LTO/LFP se muestra en verde, obtenida para cada ensamble con los dos tipos de electrodos LTO analizados. En las curvas correspondientes a la cada celda LTO/LFP, se representó el potencial en función de la capacidad específica normalizada por la masa de LFP depositada en el electrodo positivo, debido a que es la que presentó en ambos casos la menor capacidad experimental. Esto último indica que este material es el que limita la capacidad de almacenamiento de carga de la BIL montada. Por esta razón, las capacidades específicas de las celdas LFP/Li y LFP/LTO se observan iguales. La meseta correspondiente a cada celda LFP/LTO, corresponde a un potencial de celda de gran estabilidad a 1,9 V, tal como se predijo a partir de las diferencias de potenciales de los VC realizados en ambos materiales de electrodos en forma individual [10].



**Figura 8.4:** Curvas de carga-descarga galvanostática empleando en ambos casos LFP como electrodo positivo y LTO-MC-60 (a) y LTO-MC-90-GO (b) como electrodos negativos. Código de colores: LTO/Li (gris), LFP/Li (naranja) y LFP/LTO (verde).

Para analizar el ciclado repetido de los prototipos de BILs, se prepararon los electrodos positivos y negativos con masas de materiales activos diferentes, con el objetivo de que el rendimiento en la capacidad absoluta obtenida no se limite a la capacidad absoluta del LFP (debido al análisis realizado de la Figura 8.4). Por ello, se utilizó una relación de aproximadamente 1:3 (LTO:LFP) en masa, para la preparación de cada electrodo.

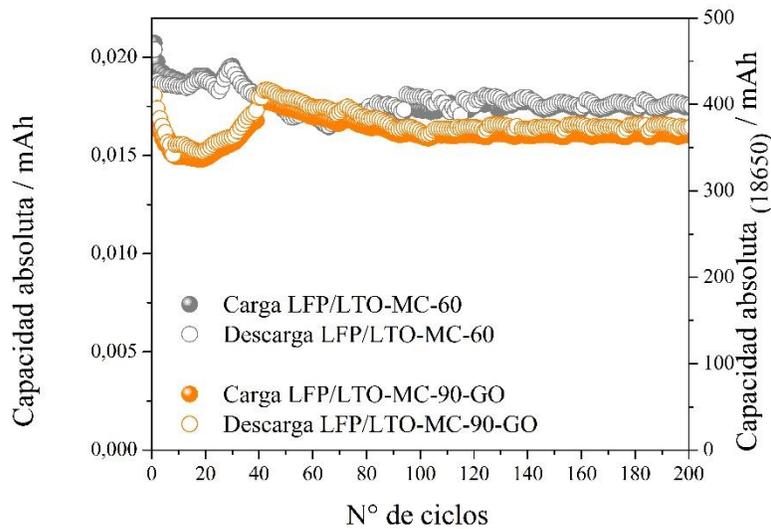
En la Figura 8.5 se muestran las curvas de CDG (200 ciclos) de ambos ensambles de BILs preparadas, llevadas a cabo a una corriente de 1 C en una ventana de potencial de 1,0 a 2,4 V. En estos gráficos se representan el potencial o voltaje de celda total (esto es, el potencial absoluto del electrodo positivo vs el potencial absoluto del electrodo negativo) en función de la capacidad absoluta obtenida. Es importante mencionar que al ensamblar la celda prototipo, los materiales activos de ambos electrodos están en su estado descargado, por lo que el potencial (o voltaje) de la celda debería ser prácticamente nulo. El voltaje medido experimentalmente en estas condiciones para ambos prototipos, fue alrededor de 0,010 V. En las curvas obtenidas es posible notar la meseta de potencial muy estable a 1,90 V para el proceso de cargado, y a 1,83-1,85 V para el proceso de descarga (según el material de LTO empleado). Este comportamiento se mantuvo en ambos prototipos a lo largo de los 200 ciclos ensayados.



**Figura 8.5:** Curvas de carga-descarga galvanostática de los 200 ciclos llevados a cabo a 1 C entre 2,4 y 1,0 V, empleando como electrodo negativo LTO-MC-60 (a) y LTO-MC-90-GO (b).

Con el fin de analizar la estabilidad en el tiempo de los ciclados sucesivos de cada prototipo, se representó la capacidad absoluta de carga-descarga en función del número de

ciclos. En la Figura 8.6 se muestra sobre el eje izquierdo la capacidad absoluta de carga-descarga (de ambos prototipos) en función del número de ciclos, sin ningún tipo de normalización, es decir, se representó la capacidad absoluta obtenida a partir de ambos electrodos de 8 mm de diámetro ( $0,5 \text{ cm}^2$  de área) y de la masa de cada material activo depositada en su respectivo colector de corriente ( $0,6 \text{ mg cm}^{-2}$  de LTO y  $2,0 \text{ mg cm}^{-2}$  de LFP, sobre láminas de cobre y aluminio respectivamente). Por otra parte, sobre el eje derecho de la Figura 8.6, se representó la capacidad absoluta multiplicada por un factor de escala que asemejan los prototipos de BIL ensamblados con las dimensiones de las baterías de ion litio comerciales “18650” (denominadas así por sus dimensiones físicas, que corresponden a cilindros de 18 mm de diámetro en su base y 650 mm de largo). La batería comercial 18650 tomada aquí como referencia emplea carbono grafito como material anódico y una mezcla de óxidos de níquel, cobalto y manganeso ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ) como material catódico, presentan una capacidad de 2200 mAh, un potencial de 3,7 V, tiene alrededor de  $750 \text{ cm}^2$  de área de electrodo y  $12 \text{ mg cm}^{-2}$  de material activo depositado. En el caso de los prototipos evaluados en este trabajo, se obtuvieron capacidades experimentales proyectadas a la escala de una batería 18650, entre 350 y 400 mAh, valores que son considerablemente menores a la batería 18650 comercial. Las diferencias se explican, al menos en parte, teniendo en cuenta que las capacidades específicas teóricas de los electrodos empleados en los prototipos LTO/LFP son considerablemente menores que las del carbono grafito ( $375 \text{ mAh g}^{-1}$ ) y el óxido de níquel/cobalto/manganeso ( $300 \text{ mAh g}^{-1}$ ) de la batería comercial.



**Figura 8.6:** Valores de capacidad absoluta (mAh) de carga-descarga en función del número de ciclos obtenidos a partir de electrodos de 0,5 cm<sup>2</sup> de área (eje izquierdo). Valores de capacidad absoluta (mAh) de carga-descarga en función del número de ciclos, referidos a dimensiones de la celda comercial 18650 (eje derecho).

La densidad de energía específica que posee una batería está determinada por el producto del voltaje (medido a circuito abierto) y la cantidad de carga almacenada en el electrodo limitante, normalizado por la masa total de los materiales activos de ambos electrodos, y es expresada habitualmente en unidades de Wh kg<sup>-1</sup>. Considerando el voltaje de 1,90 V obtenido en los prototipos ensamblados, la capacidad de almacenamiento de carga obtenida experimentalmente (alrededor de 0,0175 mAh), y a las masas de los materiales activos de LTO y LFP preparados en los electrodos (un total de 1,36 mg), se pudo obtener una densidad de energía específica de aproximadamente 25 Wh kg<sup>-1</sup>. Este valor ha resultado ser considerablemente más bajo que la densidad de energía específica calculada para la batería comercial 18650 mencionada, de 350 Wh kg<sup>-1</sup>. Esta importante diferencia se debe, indudablemente, al mayor voltaje y las más altas capacidades específicas teóricas de los materiales empleados en la batería comercial 18650.

#### 8.4. Conclusiones

En el presente capítulo se mostraron resultados de gran interés correspondientes al rendimiento electroquímico de dos de los mejores materiales activos caracterizados en el Capítulo 4 de la presente tesis (LTO-MC-60 y LTO-MC-90-GO), para ser empleados como electrodo negativo de BILs. Estos materiales fueron ciclados galvanostáticamente numerosas veces a una corriente de 0,5 C empleando litio metálico como electrodo auxiliar, mostrando una excelente reversibilidad en los procesos de carga y descarga durante los 300 ciclos realizados. A partir del ajuste matemático de la proyección de los valores de capacidad específica en función del número de ciclos, se pudo estimar que estos materiales tienen la capacidad de soportar el ciclado galvanostático durante 450-500 veces, hasta disminuir al 80% de la capacidad inicial, lo que muestra la robustez de los mismos.

A partir de la información obtenida, se ensamblaron dos prototipos de baterías de ion litio, empleando como electrodo negativo los materiales caracterizados y como electrodo positivo un compuesto de fosfato de hierro y litio comercial. El comportamiento electroquímico de los prototipos, estuvo en excelente concordancia con las respuestas de dichos electrodos cuando son caracterizados por separado (en medias celdas, con litio metálico como electrodo auxiliar). Se observó que el potencial de celda obtenido en los prototipos es igual a la diferencia de los potenciales de meseta de las celdas LTO/Li y LFP/Li, con un valor de 1,9 V (correspondiente a la inserción/de-inserción de ion litio topotáctica en los dos materiales activos de intercalación). Si bien, la capacidad absoluta obtenida para ambos prototipos fue baja, cabe mencionar que la misma es altamente dependiente del área de materiales activos expuesta y la masa de los mismos depositada en cada colector de corriente. Debido a esto, se aplicó un factor de corrección para obtener capacidades absolutas referidas a las dimensiones físicas de una batería comercial tipo 18650, obteniéndose valores de capacidades absolutas del orden de los 400 mAh, y una densidad de energía de 25 Wh kg<sup>-1</sup>.

Estos resultados obtenidos, ayudaron a completar la caracterización electroquímica de los mejores materiales activos obtenidos a lo largo de la presente tesis.

### 8.5. Referencias

- [1] J.H. Bruno Scrosati, K. M. Abraham, Walter van Schalkwijk, Lithium batteries, in: John Wiley Sons, Inc., 1st ed., New Jersey, 2013: pp. 65–68. doi:10.1049/ir:19990205.
- [2] S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintin, D. Barraco, E.P.M. Leiva, O.R. Cámara, Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response, *J. Electroanal. Chem.* 799 (2017) 142–155. doi:10.1016/j.jelechem.2017.05.052.
- [3] S. Chauque, C.B. Robledo, E.P.M. Leiva, F.Y. Oliva, O.R. Camara, Comparative Study of Different Alkali (Na, Li) Titanate Substrates as Active Materials for Anodes of Lithium - Ion Batteries, *ECS Trans.* 63 (2014) 113–128. doi:10.1149/06301.0113ecst.
- [4] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guer, J. Trottier, J. Hamel-paquet, V. Gariépy, K. Galoutov, An improved high-power battery with increased thermal operating range : C e LiFePO 4 // C e Li 4 Ti 5 O 12, 216 (2012) 192–200. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.05.025.
- [5] L.Q. Sun, R.H. Cui, A.F. Jalbout, M.J. Li, X.M. Pan, R.S. Wang, H.M. Xie, LiFePO 4 as an optimum power cell material, 189 (2009) 522–526. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.120.
- [6] A.G. Dylla, G. Henkelman, K.J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured TiO(2)(B) architectures., *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1104–12. doi:10.1021/ar300176y.
- [7] C.A. Caldero, A. Visintin, Electrochemical comparison of LiFePO 4 synthesized by a solid-state method using either microwave heating or a tube furnace, (2017). doi:10.1007/s10800-017-1111-0.
- [8] J.B. Goodenough, K. Park, *The Li-Ion Rechargeable Battery : A Perspective*, (2013).
- [9] O. Cech, J.E. Thomas, M. Sedlarikova, A. Fedorkova, J. Vondrak, M. Sergio, A. Visintin, Performance improvement on LiFePO 4 / C composite cathode for lithium-ion batteries, *Solid State Sci.* 20 (2013) 110–114. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2013.03.017.
- [10] K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C.M. Julien, Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications, *J. Power Sources.* 196 (2011) 3949–3954. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.093.





# Capítulo 9

Comentarios finales

En la presente tesis se han descrito la síntesis, caracterización y comportamiento electroquímico de diferentes materiales sólidos a base de óxido de titanio para su empleo como material activo que actúen como electrodos negativos para baterías de ion litio (BILs). Dentro de la familia de los óxidos de titanio que presenten una matriz adecuada para la intercalación de ion litio, se han sintetizado diferentes titanatos de metales alcalinos, tales como titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ), dos titanatos de sodio de diferente estequiometría ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  y  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ), titanato de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , empleando como precursor  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ) y  $\text{TiO}_2(\text{B})$  (empleando como precursor  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ). Dentro de estos materiales, el que resultó de mayor interés fue el titanato de litio (LTO) debido a que permite la intercalación altamente reversible de hasta tres iones litio por fórmula unidad. A partir de los experimentos de carga-descarga galvanostática de los electrodos preparados con cada material activo, se evidenció que el LTO presentó la mayor capacidad de almacenamiento de ion litio ( $\sim 100 \text{ mAh g}^{-1}$ ) junto con el mayor coeficiente de difusión de ion litio y con ello la mejor respuesta en los experimentos de alta densidad de corriente de descarga (experimentos de RC). Este hecho se atribuye a la posibilidad de difusión de ion litio a través de sus tres canales equivalentes en la estructura cristalina de tipo cúbica centrada en las caras (efecto isotrópico).

Se evaluó el efecto de la molienda mecánica de alta energía del LTO sintetizado por métodos diferentes (cerámico y sol-gel). Fue posible determinar que un mismo post-tratamiento genera efectos diferentes en los dos tipos de materiales preparados. El proceso de molienda de alta energía, provocó que la capacidad específica de almacenamiento de ion litio aumente conforme la reducción del tamaño de partícula (efecto deseado), siempre y cuando el grado de cristalinidad del material se mantuviera alto. Además de generar tamaños de partículas menores, se evaluó la necesidad de mantener las mismas de manera interconectada a través de una matriz carbonosa conductora, la cual se desarrolló particularmente en un capítulo específico, mediante la síntesis de materiales híbridos carbonosos.

Con el objetivo de evitar post-tratamientos adicionales para obtener tamaños de partícula menores del LTO, y consecuentemente evitar una pérdida de cristalinidad del material, se realizó una optimización de ambos métodos de síntesis de LTO realizados (cerámico y sol-gel) modificando la temperatura final de calcinado. A partir de resultados de

caracterización estructural y morfológica de ambos tipos de LTO sintetizados a diferentes temperaturas finales de calcinado, se determinó que la temperatura final de síntesis influye directamente en la cristalinidad, pureza y tamaño de partícula de los materiales preparados, factores que son requerimientos básicos para el buen rendimiento de estos materiales para ser utilizados como electrodos negativos en BILs. En las optimizaciones de ambos métodos de síntesis, se concluyó que la temperatura óptima de calcinado es de 700 °C. En tal condición, se obtiene desde el comienzo, materiales con alta capacidad específica asociada a un tamaño de partícula y cristalinidad adecuada, evitando de esta manera procedimientos de post-tratamientos adicionales que requieren de molienda mecánica de alta energía, minimizando así los riesgos de impurificar y/o disminuir la cristalinidad de los materiales sintetizados.

Si bien se han enumerado a lo largo de toda la tesis, las interesantes propiedades del LTO empleándolo como material activo en electrodos negativos, su baja conductividad eléctrica (al igual que cualquier material a base de óxido de titanio), va en detrimento de los requisitos de los mismos en términos de potencial efectivo, capacidad específica real y respuesta a altas densidades de corriente. Con el objetivo de incrementar la conductividad intrínseca del LTO y de los titanatos de sodio sintetizados, se optimizaron métodos de preparación de materiales híbridos de titanatos de metales alcalinos, empleando sacarosa como precursor de material carbonoso. Las condiciones adecuadas de formación de híbridos, involucra un pre-tratamiento en ácido sulfúrico concentrado (para deshidratación de la sacarosa) y un post-tratamiento térmico en flujo constante de argón durante 5 horas a 700°C. En tales condiciones se obtuvieron titanatos de litio y de sodio con capacidades específicas incrementadas en un 100 y un 200 % respecto del material de partida (sin recubrimiento carbonoso), lo que generó un mayor interés, sobre todo en ambos titanatos de sodio que habían evidenciado desventajas electroquímicas remarcables respecto del LTO.

Con el objetivo a futuro de ensamblar baterías de ion litio de mayor seguridad se evaluó el rendimiento del LTO como material activo, empleando como solvente electrolítico líquidos iónicos, en lugar de los solventes utilizados en las baterías comerciales. Se determinó que cuando el LTO es utilizado como electrodo negativo y se emplea líquidos iónicos como solvente, la naturaleza del aglutinante es de extrema importancia. Al utilizar PDDA-LI como

aglutinante se obtiene la mejor respuesta electroquímica del LTO debido a que es el mejor conductor iónico, presentó el mayor número de transporte de litio y la mayor interacción del líquido iónico empleado como solvente ( $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$ ) con la membrana (menor ángulo de contacto), respecto a la caracterización realizada del PVDF (el cual es el aglutinante empleado por excelencia en la mayoría de los sistemas conocidos, con solventes orgánicos).

Finalmente, se realizó un montaje de prototipo de batería de ion litio a pequeña escala, usando como electrodo negativo aquellos materiales sintetizados a lo largo de la tesis que presentaron mejor respuesta electroquímica y capacidad de almacenamiento de ion litio (propiedad de cargar y descargar hasta 500 veces manteniendo un 80% de la capacidad inicial) y empleando como electrodo positivo  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) comercial. El comportamiento electroquímico de tales prototipos, fue en excelente concordancia con los comportamientos de tales materiales cuando son caracterizados por separado (en medias celdas, con litio metálico como electrodo auxiliar). Se observó que el potencial de celda obtenido, es igual a la diferencia de potencial de las celdas LFP/Li y LTO/Li, es decir 1,90 V. Este potencial constante y estable es el correspondiente a la inserción/de-inserción de ion litio topotáctica en los dos materiales activos de intercalación. Si bien, la capacidad absoluta de ambos prototipos evaluados fue baja, cabe mencionar que la misma es altamente dependiente del área de materiales activos expuesta y la masa de los mismos depositada en cada colector de corriente.

A lo largo del desarrollo del doctorado han surgido numerosos estudios y desafíos adicionales, los cuales abren las puertas a continuar en el desarrollo en esta área. Inclusive, durante la escritura de la presente tesis, se está investigando y llevando a cabo, otras formas de sintetizar materiales híbridos de LTO, empleando diferentes tipos de polímeros conductores como red inter-conectora entre partículas. Además, se está diseñando una síntesis de LTO vía sol-gel en presencia de polímeros de cadena larga, con intenciones de generar partículas de LTO sobre fibras de carbono que permitan el contacto eléctrico del LTO desde el interior de la partícula. Esto último abre un camino de investigación promisorio en la mejora de materiales seguros, de bajo costo y con mayor rendimiento.

## RESUMEN

En la búsqueda de síntesis de materiales activos para electrodos negativos a base de dióxido de titanio, simple, de bajo costo y con gran eficiencia energética, se han investigado a lo largo de esta tesis, diferentes abordajes para la optimización de los métodos de preparación de los mismos. En dicha búsqueda, la espinela de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO), presentó grandes ventajas en capacidad específica, reversibilidad, estabilidad y ciclabilidad respecto a otros titanatos de metales alcalinos. Sin embargo, una desventaja de este material es la propiedad aislante inherente del óxido de titanio, que va en detrimento de los requerimientos de un alto rendimiento en potencia para las BILs con ánodos de LTO. Se analizó el efecto de la molienda energética sobre el LTO sintetizado por el método cerámico y por el método sol-gel (ambos calcinados a  $950\text{ }^\circ\text{C}$  durante 24h), obteniéndose respuestas electroquímicas diferentes. En el primer caso, se observó una pérdida de cristalinidad significativa con el aumento del tiempo de molienda, y una consecuente disminución en la capacidad específica. Entretanto, el LTO preparado por el método sol-gel ofreció una mayor resistencia a la molienda energética, obteniéndose tamaños de partícula menores, exponiendo una mayor área superficial y un incremento en la capacidad específica (~100% de la capacidad). Se determinó que el tamaño de partícula y cristalinidad juegan un rol fundamental en la respuesta electroquímica en estos sistemas. Para evitar post-tratamientos adicionales que implican un incremento en el costo global de síntesis, se optimizaron los métodos de síntesis de LTO (temperatura final y tiempo de calcinado), con el fin de obtener tamaños de partícula menores desde el inicio. Se observó que la temperatura final de síntesis influye directamente en la cristalinidad, pureza y tamaño de partícula de los materiales preparados, factores que son requerimientos básicos para el buen rendimiento de estos materiales a ser utilizados como electrodos negativos en BILs. En ambas optimizaciones de los métodos de síntesis, se concluyó que la temperatura óptima de calcinado es de  $700\text{ }^\circ\text{C}$  y 8 horas de tratamiento térmico. Se mejoró la conductividad intrínseca de los titanatos de metales alcalinos preparados, optimizando métodos de hibridación de los mismos empleando diferentes precursores carbonosos como sacarosa y C preparado por el método de Hummer. Se observó que, el recubrimiento de las partículas con material carbonoso con un cierto grado de cristalinidad incrementa el 100 % la capacidad específica del material prístino. Otra estrategia en la búsqueda de obtener baterías más seguras utilizando LTO como material de ánodo fue estudiar la respuesta electroquímica del LTO sin ningún post-tratamiento, empleando como solvente electrolítico líquidos iónicos, debido a sus ventajas interesantes por sobre los solventes orgánicos. Se determinó que la naturaleza del aglutinante empleado es de extrema importancia, debiéndose reemplazar al PVDF por algún aglutinante con mayor conductividad iónica. Cuando se utilizó PDDA-LI como aglutinante, se obtuvo la mejor respuesta electroquímica del LTO, debido a que es mejor conductor iónico, presentó mayor número de transporte de litio y la mejor interacción con el líquido iónico empleado ( $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$ ). Finalmente, se evaluaron dos prototipos de BILs empleando como cátodo  $\text{LiFePO}_4$  comercial. Si bien el valor de capacidad absoluta obtenida es dependiente del área ofrecida, se observó en todos los casos una excelente reversibilidad en los procesos de carga y descarga, correspondiente con las características discutidas que presenta el LTO como ánodo. Los ánodos que se emplearon para el montaje de las BILs soportan un ciclado de hasta 500 ciclos (a 0,5 C) manteniendo el 80% de la capacidad específica inicial haciendo de este material un promisorio material de ánodo para celdas de baterías para sistemas estacionarios.

**Palabras claves:** electroquímica, optimización de síntesis, ion litio, titanatos de metales alcalinos.

## ABSTRACT

In the search of simple, low cost, and efficient new active materials for negative electrodes based on titanium dioxide, throughout this thesis it has been investigated different approaches for the optimization of methods of preparation. In this search, the spinel of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) showed great advantages over other alkali metals titanates. However, a disadvantage of this material is the inherent insulating property of titanium oxides, which is detrimental to the requirements of a high performance potential for LIBs with LTO anodes. The effect of different ball milling treatments on the LTO synthesized by the ceramic method and by the sol-gel method (both calcined at 950 °C for 24 hours) was analyzed. Different electrochemical responses were obtained depending on the mechanical post-treatment. In the first case, a significant crystalline loss with increased grinding time was observed, and a consequent decrease in specific capacity. The LTO prepared by the sol-gel method showed a higher resistance to the energy grinding, obtaining small particle sizes that expose a larger surface area and a consequent increase in specific capacity (~100% of capacity). It was determined that both the particles size and the crystalline state play a fundamental role in the electrochemical response in these systems. To avoid further post-treatments involving an increase in the overall cost of synthesis, LTO synthesis methods (final temperature and calcination time) were optimized in order to obtain smaller particle sizes for the as prepared material. It was observed that the final temperature of the synthesis influences directly on the crystallinity, purity and particle size of the as prepared materials. In both optimizations of the synthesis methods, it was concluded that the optimum calcination temperature is 700 °C and 8 hours of heat treatment. The intrinsic conductivity of the alkali metal titanates prepared was also improved, optimizing the hybridization methods using different carbonaceous precursors such as sucrose and graphite oxide prepared by the Hummer method. It was observed that the coating of the particles with carbonaceous material increases up to 100% of the specific capacity of the pristine material. Another strategy in the search of safer batteries using LTO as negative material was the study of the electrochemical response of the LTO without any post-treatment. Ionic liquids were employed as electrolytic solvent, due to their interesting advantages over organic solvents. It was determined that the nature of the binder used is of extreme importance and the PVDF must be replaced by a different kind of binder with higher ionic conductivity. When a polymer ionic liquid was used as a binder, the best electrochemical response of the LTO was obtained because it is the best electrical conductor, shows the highest lithium transport number, and the best interaction with the liquid employed ( $\text{Pip}_{1,4}\text{Tf}_2\text{N}$ ). Finally, two prototypes of LIBs were evaluated using commercial  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode. Although it was observed that the absolute capacity value obtained depends on the specific area, and has an excellent reversibility in the charge/discharge processes. The anodes employed in both prototypes LIBs showed a cycling performance up to 500 cycles (at 0.5 C) keeping 80% of the initial special capacity of this material. Therefore, is a promising anode material for battery cells in stationary systems.

**Keywords:** electrochemistry, synthesis optimization, lithium ion, alkali titanates.



## LISTA DE PUBLICACIONES Y ASISTENCIAS A REUNIONES CIENTÍFICAS

### Artículos publicados:

- Título: *“Use of Poly[ionic liquid] as binder to improve the charge capacity of lithium titanate as negative material using ionic liquids as electrolyte”* S. Chauque, F.Y. Oliva, O. R. Cámara, R.M Torresi. Enviado a ChemElectrochem - 2017.
- Título: *“Lithium titanate as anode material for lithium ion batteries: Synthesis, post-treatment and its electrochemical response”* S. Chauque, F.Y. Oliva, A. Visintín, D. Barraco, E.P.M. Leiva, O.R. Cámara. J. Electroanal. Chem. 799 (2017) 142–155. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.052>.
- Título: *“Comparative Study of Different Alkali (Na, Li) Titanate Substrates as Active”*. S. Chauque, C. B. Robledo, E. P. M. Leiva, F. Y. Oliva y O. R. Cámara. ECS Trans. 63 (2014). 113. DOI: 10.1149/06301.0113ecst.

### Presentaciones a congresos:

#### 46th World Chemistry Congress - São Paulo, Brasil, 9-14 de julio de 2017

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Enhance charge capacity by the swelling of the binder utilizing ionic liquids electrolyte for lithium titanate as negative material for LIBs. Autores: Susana Chauque, Fabiana Y. Oliva, Osvaldo R. Cámara and Roberto M. Torresi.

#### XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica - Carlos Paz, Córdoba, Argentina, 16-19 de mayo de 2017

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster), Premio Mejor Trabajo Sección: Electroquímica (Molecular – Electrocatalisis – Corrosión – Electroanálisis – Baterías). Título: Incremento en la capacidad de almacenamiento de ion litio de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  mediante grafitización a partir de sacarosa. Autores: Chauque Susana, Lener Germán, Barraco Daniel, Leiva Ezequiel, Oliva Fabiana, Cámara Osvaldo.

**Advances in Lithium and Hydrogen Electrochemical Systems for Energy Conversion and Storage - 20th Topical Meeting of International Society of Electrochemistry - 19-22 de marzo de 2017**

- Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: "Lithium Titanate Synthesized by Sol-Gel Method: Influence of the Final Calcination Temperature in the Lithium-Ion Storage". Autores: Susana Chauque, Fabiana Y. Oliva, Daniel Barraco, Ezequiel P.M Leiva y Osvaldo R. Cámara.

- Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Lithium titanates ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) as active materials for anodes in lithium ion-batteries using ionic liquids as electrolyte. Autores: Susana Chauque, Fabiana Y. Oliva, Osvaldo R. Cámara, Roberto M. Torresi.

**Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales. SAM-CONAMET 2016 - 22-26 de noviembre de 2016**

- Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Titanato de litio como material de ánodo de baterías de ion-litio: síntesis, post-tratamiento y su respuesta electroquímica. Autores: Susana Chauque, Fabiana Y. Oliva, Daniel Barraco, Ezequiel P.M Leiva y Osvaldo R. Cámara.

- Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Síntesis sol-gel de titanato de litio a diferentes temperaturas y su influencia en el almacenamiento de ion-litio. Autores: Susana Chauque, Fabiana Y. Oliva, Daniel Barraco, Ezequiel P.M Leiva y Osvaldo R. Cámara.

**67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry. La Haya, Holanda – 21-26 de Agosto 2016**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Structural and Morphological Characterization of Lithium Titanate: Application to Lithium Batteries. Autores: M. Otero, F. Vaca Chávez, M.C. Valentinuzzi, E.P.M. Leiva, D. Barraco, S. Chauque, O. R. Cámara F. Oliva, G. Monti.

**XIX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica. CABA, Buenos Aires, Argentina 12-15 de abril de 2015**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Titanato de litio ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) como material de ánodo para baterías de ion-litio: diferentes métodos de síntesis y caracterización electroquímica. Autores: S. Chauque, D. Barraco, E.P.M Leiva, F.Y. Oliva y O. Cámara.

**X Reunión Anual de la AACr 2014. Mar del Plata, 28-31 de octubre de 2014**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Síntesis y caracterización estructural de materiales activos a base de  $\text{TiO}_2$  para ánodos de baterías de ion-litio. Autores: Susana Chauque, Carla B. Robledo, Elisa V. Pannunzio, Fabiana Y. Oliva y Osvaldo R. Cámara.

**Nano-Córdoba 2014. Córdoba, 22 al 24 de octubre de 2014**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Titanatos de metales alcalinos (Na, Li) como materiales de ánodo para baterías de ion-litio: estudios comparativos y efecto de tamaño de partícula. Autores: Susana Chauque, Carla B. Robledo, Fabiana Y. Oliva y Osvaldo R. Cámara.

**15th Interational Conference. Advanced Batteries, Accumulators and Fuel Cells. Brno, República Checa. 24-28 agosto de 2014**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: oral). Título: Comparative Study of Different Alkali (Na, Li) Titanate Substrates as Active Materials for Anodes of Lithium - Ion Batteries. Autores: Susana Chauque, Carla B. Robledo, Ezequiel P. M. Leiva, Fabiana Y. Oliva and Osvaldo R. Cámara.

**Sexta Jornada de posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Nacional de Córdoba 05 y 06 de diciembre de 2013**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Titanatos de Litio y de Sodio como Materiales para Ánodos de Baterías De ion-litio". Autores: Chauque, Susana; Oliva,

Fabiana Y.; Cámara, Osvaldo R.

**I Reunión Latinoamericana de Cristalografía - IX Reunión Anual de la AACr 2013. Córdoba, Córdoba, Argentina 29/10 al 01/11 de 2013**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Titanatos de litio y de sodio como materiales para ánodos de baterías de ion-litio". Autores: Chauque Susana, Oliva Y. Fabiana, Cámara R. Osvaldo.

**13° Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales. SAM-CONAMET 2013. Misiones, Argentina. 20-23 de agosto de 2013**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Materiales para ánodos de baterías de ion-Litio: preparación y caracterización de compuestos basados en titanatos". Autores: Chauque Susana, Oliva Y. Fabiana, Cámara R. Osvaldo.

**XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica organizado por la Asociación Argentina de Investigación Físicoquímica. Rosario, Santa Fe, Argentina del 9 al 12 de 2013**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Síntesis y Caracterización de titanatos de sodio y litio. Propiedades electroquímicas y morfológicas. Autores: Chauque Susana, Cámara R. Osvaldo, Oliva Y. Fabiana.

**XVIII Simposio Nacional de Química Orgánica. Carlos Paz, Córdoba Argentina. Septiembre 2011.**

Tipo de participación: autor de trabajo (formato: poster). Título: Aplicación de Pirólisis estática en la síntesis de 3,4- Dihidro-carbazol-1-ona a partir de ácido 4-(Indol-3-il)-Butanoico. Autores: Chauque Susana, Moyano Elizabeth, Peláez Walter, Arguello Gustavo.

## AGRADECIMIENTOS

Todo llega y todo pasa... es increíble que haya llegado el momento de dejar por escrito el enorme agradecimiento que siento por muchas personas e instituciones. En primer lugar, quiero agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas y la Universidad Nacional de Córdoba por estos 10 años de estudios. A CONICET por el otorgamiento de la beca para realizar el doctorado. Al INFIQC y el Departamento de Fisicoquímica por brindarme el lugar para realizar el Practicanato y el Doctorado.

Sé que estás esperando el momento de leer los agradecimientos. Por todos estos años compartidos, desde que me mirabas de reojo cuando me sonaba el celular cuando iba a medir en el Practicanato hasta el hecho de haber estado presente (aún en la distancia) cuando lo necesitaba y por tu gran apoyo, gracias Fabi!!

Por su paciencia, generosidad en su conocimiento y predisposición de enseñarme cada vez que lo necesité, muchas gracias Osvaldo.

Gracias a todos los miembros de la Comisión de Tesis por haberme acompañado en cada una de las charlas anuales de resultados y por su dedicación a la hora de la evaluación de la Tesis. Gracias Prof. Dr. Granados, Pérez y a mi otro director de Tesis, Aldo Visintín. Gracias además a los Evaluadores externo, Prof. Dr. Abel Chialvo y Dr. Fabián Vaca Chávez, por su compromiso y dedicación para la evaluación y asistencia a la defensa oral de mi Tesis.

Este trabajo de tesis está dedicado a esas personas que día a día apuestan en mí. Las que me enseñaron que nada es gratis y que todo logro requiere de esfuerzo. Por el empuje que me han dado para seguir adelante y haber llegado hasta acá. Por estar en TODAS y SIEMPRE. Por haberme dado la libertad de tomar decisiones y estar ahí firmes por si alguna cosa no salía como lo imaginábamos. Por ser el soporte incondicional para haber completado una etapa más en mi vida. Cualquier palabra es poca al lado de lo que siento por ustedes. Gracias mamina y mi negro por tanto.

Por ser mi guía y mi ejemplo de lo que es ser una buena persona, y además por darme a la luz de mis ojos que son mis sobrinos Monono y Pipito. No me faltes nunca hermano.

### MIS TRES PATAS DE LA MESA, LOS AMO.

Nada hubiera sido posible sin la hermana que me dio la vida. Lamento no haberte encontrado mucho tiempo antes; todo hubiera tenido millones de risas, horas y horas de charlas interminables... sabés más de mí, que yo misma. Encontré otra persona que no hace falta decirnos lo que nos pasa, lo sabemos con tan solo mirarnos. Gracias por todos estos años, sé que aunque estemos distancias espacialmente, vamos a seguir al tanto de nuestras vidas, tenés mi apoyo incondicional para todo. Gracias mi flaquita linda!! Te adoro Fer!!

## AGRADECIMIENTOS

A la persona que fue capaz de calmar a estar ardilla, a la distancia el mayor tiempo de nuestra relación, pero que estuvo presente en todos los momentos desde hace un año y medio. Soy muy agradecida a la vida por haberte puesto en mi camino y, desde entonces hasta ahora y para siempre, andaremos juntos. Estoy orgullosa de vos. Gracias Bira por tu incondicionalidad. Te amo!!

Por todos los mates, tererés, horas de charlas, y por invitarme a tu casa a jugar con los soles más lindos que son mis sobrinos para levantarme el ánimo, gracias Nati!!

Siempre nos lamentamos de no haber podido hacer una amistad más allá del Lab 17, lo máximo que llegamos fue desayunar juntos en Marconi algunas veces con el famoso “veto”, y solamente una miserable cerveza. Si no lo sabías, te lo dejo por escrito acá, gracias por tanto Manu. Te quiero muchísimo!

Quiero agradecer a todos mis compañeros de laboratorio. A mi querido LaES y toda la gente linda que lo forma. Estoy orgullosa de haber formado parte de los primeros 3 gatos locos que empezamos manguereando la caja de guantes cuando la instalamos con la Carlita y Manu Otero (Otero para mi papá). Gracias a Carla en particular, por haberme contagiado de su empuje y dedicación, sos una hermosa persona y humilde en todos los sentidos, gracias por haberme enseñado, desde preparar los electrodos hasta a “pensar en inglés” para escribir nuestro y mi primer trabajo juntas. Gracias tía Guille por todos los momentos compartidos y por tu predisposición de ayudarme siempre!! Chicos: Otero, Andre, Emi, Vicky, Ger, Martín, Edu, Sacha, Agus 1 y 2, Andrés, Fran, Lau y María, gracias por todos los momentos compartidos!! Por los asados, chulengos, locreada en casa... ahora que lo pienso, nunca una caminata nostros jajaja, pero mejor, porque no sé si hubiera ido. Los quiero mucho!!

Gracias a Ezequiel y Daniel por su dedicación y empuje para la creación de semejante grupo de trabajo!!

Quiero agradecer al grupo que me adoptó como una más, y que me siento tan a gusto de compartir un montón de momentos, festejos de cumpleaños, asados en Falda del Carmen, afters Lab y demás.... Gracias gente linda del laboratorio 110! Los voy a nombrar uno a uno: Bensamin, Luci, Vale Sueldo y Vale Juárez, Vero, Ro, Ana, Vico, Ceci, Lucio (Lushioooo), Fausto, Eli, Lucas, Tomi, Lalo, Lydia, Cande, Vicky Juárez! Que hermoso grupo! Gracias por tanto!

Gracias por los almuerzos compartidos en la cocinita del sótano... aunque digan que los usé vilmente cuando la Fer no estaba, gracias Maru, Vale Pfaffen, Ceci, Laus, Ricky.

Gracias a la segunda persona que conozco que más le gusta Brasil, por todas las charlas compartidas, me hubiera encantado conocerte en otro ambiente, y que intentes abrirme la cabeza con un abridor de latas... sinceramente sé que me hace falta. Gracias por haberme confiado ese secretito que tenés ahí. Te quiero mucho Maruu!!

## AGRADECIMIENTOS

Ahora entre nos, nadie más está leyendo esto... todos los ajustes Rietveld de la tesis fueron hechos por ustedes, ya no sé cuál es de cuál aunque seguramente ustedes si los pueden identificar con tan solo ver las fichas de ajuste. Chicas, estoy enormemente agradecida por haberme ayudado tanto. Gracias Ceci Blanco y Eli Panunzio, qué hubiera hecho sin ustedes!!

A mis amigos de la carrera!! Luri (wraaangl), Luquitas, Cata, Mauri, David, Rafis, Albert, y Flor!! Los quiero muchísimo, y les agradezco el compañerismo y la amistad que tuvimos todo este tiempo!

Gracias a todos los amigos que hice durante este tiempo, forman parte de lo que se llaman: "Los golosos a secas": Florentyna, Guido, Cubano cara dura, Beta del limón.

Agradezco profundamente la oportunidad que tuve de haber dado clases en esta facultad, y les doy gracias a todos los alumnos que pasaron por esta voz chillona. Con algunos tengo una amistad muy linda fuera del aula. Sinceramente creo que la persona que más aprendió de todos estos 4 años de docencia, fui yo.

Gracias a Roberto y Susana Torresi por su cálido recibimiento en sus Laboratorios en la Universidad de São Paulo, Brasil. Gracias Roberto por toda su ayuda y dedicación al enseñarme.

Gracias a toda la gente maravillosa que encontré en el Laboratório de Materiais Electroativos (LME), realmente excelentes personas y compañeros de trabajo. Pude colonizar el laboratorio llevando el mate! Gracias a Thiago, Sucustruqui (léase con tu voz), Conan, Cíntia (rulitos maravillosos), Gabriele, Nédher, Dex, Aruã, Rubens y Renan.

Agradecí cada vez que pude encontrarme a alguno de ellos por las calles de Alta Gracia o en algún supermercado, y lo voy a seguir agradeciendo de por vida... gracias a mis profesores del secundario. No hubiera hecho esta carrera sin su orientación, dedicación y cariño. Profe Zulma, Gordo Fabián, Mármol y Baldini, ustedes me marcaron para el resto del viaje, y estoy feliz por eso.

NADA HUBIERA SIDO IGUAL SIN EL APOYO DE TODOS USTEDES.

ME QUEDO ENRIQUECIDA DE TODO LO BUENO Y MALO QUE PASÓ DURANTE TODO ESTE TIEMPO.

A TODOS, MUCHAS GRACIAS POR ESTAR