

Estudio comparativo de parámetros operacionales en materiales catódicos de alto potencial.

Comparative study of operational parameters in high-voltage cathode materials.

Doctorando:

Pablo Nicolas MENDOZA

<https://orcid.org/0009-0008-8720-4757>

Universidad Tecnológica Nacional facultad regional La Plata – Comisión de Investigaciones Científicas – Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias y Tecnología de los Materiales. La Plata, Argentina.

nicolas.mendoza@frlp.utn.edu.ar

Directora:

Mariela Gisela ORTIZ

Resumen

En este trabajo se aborda la síntesis por reacción en estado sólido y caracterización del material catódico de alto potencial para baterías de ion-Li de química: $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO). El material es obtenido mediante un pre-tratamiento de agitación seguida de calcinación a 800°C , y consecuente su caracterización se realizó mediante espectroscopia infrarroja (FTIR) y difracción de rayos X (DRX) junto con un refinamiento Rietveld. Este último permite confirmar la fase principal tipo espinela ($Fd\bar{3}m$) y deficiencia de oxígeno en la red con algunas pequeñas trazas de impurezas. Además, se llevó a cabo la caracterización electroquímica de los materiales en una semicelda vs. Li° la misma consistió en ensayos de Voltamperometría Cíclica (VC) y cargas y descargas a corriente constante ($C/2$) en deferentes ventanas de voltaje: 2,0-5,2/2,5-5,0/3,0-5,0. Los resultados obtenidos permitieron optimizar el desempeño electroquímico del material, demostrando que para utilizando una ventana de voltaje de 2,5V a 5,0 V se obtiene el mejor equilibrio en función a la estabilidad y la capacidad de carga/descarga, con una retención de capacidad del 81% en 175 ciclos y valores de capacidad de descarga $\sim 80 \text{ mAh/g}$.

Palabras clave: Baterías de ion litio; síntesis en estado sólido; LMNO; caracterización electroquímica.

Abstract

This work investigates the synthesis and characterization of the high-voltage Li-ion battery cathode material $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) prepared by a conventional solid-state reaction. The material was synthesized through a precursor mixing step followed by calcination at 800°C . Structural characterization was carried out by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), complemented by Rietveld refinement. The XRD results confirmed the formation of the spinel phase with the ($Fd\bar{3}m$) crystal structure as the dominant phase, together with a slight oxygen deficiency and minor impurity phases. Electrochemical characterization was performed in half-cells by cyclic voltammetry (CV) and galvanostatic charge-discharge cycling at $C/2$ using different voltage windows (2.0–5.2, 2.5–5.0, and 3.0–5.0 V vs. Li/Li^+). The results enabled optimization of the electrochemical performance of the material, demonstrating that the 2.5–5.0 V operating window provides the best balance between cycling stability and reversible capacity, achieving a capacity retention of 81% after 175 cycles with a discharge capacity of approximately $\sim 80 \text{ mAh g}^{-1}$.

Keywords: Lithium-ion batteries; Solid-State synthesis; LMNO; Electrochemical characterization.

Introducción

Los sistemas de almacenamiento de energía para la electromovilidad y aquellos destinados a dispositivos electrónicos requieren cada vez más exigencias en seguridad, capacidad de energía y potencia para satisfacer la demanda de los mercados actuales. Las baterías de ion-Li históricamente han sido una solución para este tipo de dispositivos, pero dado el vertiginoso cambio en la demanda de los mercados actuales es necesario mejorar el rendimiento de los sistemas de almacenamientos. Actualmente la batería de ion-Li funciona hasta voltajes de 3,4V para materiales catódicos tipo olivinas, como el LFP, y voltajes de 3,9V para estructuras tipo laminares, como LCO (Agostini et al., 2017) que, si bien este tipo de materiales tienen características destacables, como puede ser bajo costo, seguridad, entre otras; las mismas cumplen de forma satisfactoria sistemas que requieren voltajes por encima de 4V. Para ello existe como alternativa materiales conformados por óxidos mixtos como suelen ser el LiMnO_4 (LMO) o $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LMNO). En este contexto, este último material cuenta con una serie de ventajas, particularmente podemos desatacar que su voltaje a circuito abierto se encuentra por encima de los 4V (Baggetto et al., 2011), esto en principio favorece su aplicación en sistemas de mayores exigencias como alta densidad energética cercanas a los 700 Wh/kg, un 25% superior a los materiales catódicos convencionales (Hai et al., 2014). El $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (LMNO) es un material que posee una capacidad de descarga teórica de 147 mAh/g (Baggetto et al., 2011) y es denominado como un material catódico de alto potencial ya que opera a valores alrededor de los 5V. En este contexto, a través de este trabajo se propone la preparación de un material de LMNO a través de una síntesis sencilla y fácil de escalar, conjuntamente con la optimización de su comportamiento electroquímico a través de la modificación de la ventana de voltaje de trabajo.

Desarrollo

Se preparó el material catódico LMNO mediante síntesis en estado sólido, a partir de los precursores comerciales: Li_2CO_3 (Analytical Reagent), Ni_2O_3 (Dorwill) y MnO_2 , este último fue obtenido en el laboratorio a partir de la calcinación del MnCO_3 en atmósfera controlada. Se pesaron los precursores Li:Ni:Mn en proporciones 1:0,5:1,5 y se agitaron magnéticamente por 3 horas en etanol. Posteriormente la mezcla fue secada y calcinada en atmósfera de aire a 800° C con una rampa de calentamiento de 10°C/min por 20 horas. El material obtenido luego de calcinación es un polvo de color oscuro al que llamamos LMNO.

La caracterización del material preparado se llevó a cabo mediante técnicas de espectroscopia infrarroja con Shimadzu IRAffinity-1 a 64 scans entre 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} número de onda y mediante difracción de rayos X con un difractómetro Bruker D8 Advance con fuente de Cu ($k_\alpha=0,154\text{nm}$), a un barrido de 2°/min.

A partir del material obtenido se prepararon electrodos que fueron caracterizados por voltamperometría cíclica (VC) y ciclos de carga-descarga galvanostáticos. Los electrodos fueron preparados a partir de una formulación de 80% p/p material activo (LMNO), 10% p/p PVDF/NMP y 10% p/p carbón conductor (super-P), los electrodos fueron cortados en discos de 12 mm una vez formada la película sobre el colector de corriente de aluminio. Las medidas se realizaron en semiceldas de tres electrodos usando electrodo de referencia Li^0 y electrodo de trabajo Li^0 , junto con una solución de EC-DMC (1:2)/ $[\text{LiPF}_6]=1,5$ M como electrolito y microfibras de vidrio como separador. La celda fue ensamblada en atmósfera controlada con bajo contenido de humedad y oxígeno. El ensayo de VC se llevó a cabo usando un potenciostato Gamry reference 3000 y los ensayos galvanostáticos de carga/descarga en un equipo multicanal Arbin BT-2000.

Resultados

Los resultados de la espectroscopia de infrarrojo (fig. 1) nos permitieron identificar las bandas características de los enlaces mixtos presentes en la muestra, todas las bandas identificadas fueron identificadas entre 400 cm^{-1} a 700 cm^{-1} número de onda. Se identificó a 457 cm^{-1} y 495 cm^{-1} bandas que se asocian con los enlaces Ni-O y la a 620 cm^{-1} para los enlaces Mn-O (Kunduraci & Amatucci, 2006).

Mediante difracción de rayos X se identificó la fase característica del material tipo espinela, LMNO; Para el LMNO (fig. 2) se identificaron en mayor proporción fase desordenada tipo espinela $Fd\bar{3}m$ junto con la identificación de impurezas (He et al, 2013). Las impurezas encontradas fueron identificadas como MnO_2 y Li_2CO_3 , las mismas son provenientes de precursores de la síntesis. Se realizó un refinamiento tipo Rietveld a partir de los resultados obtenidos, los mismos se muestran en la Tabla 1, para hacer este refinamiento se usaron como patrón los resultados obtenidos de Branford et al. (2002). En

conjunto el análisis reveló que existe una clara deficiencia de oxígeno en la composición obtenida a partir del refinamiento, observado en tabla 1. Los resultados obtenidos son comparables con aquellos reportados en la bibliografía (Haruna et al., 2021).

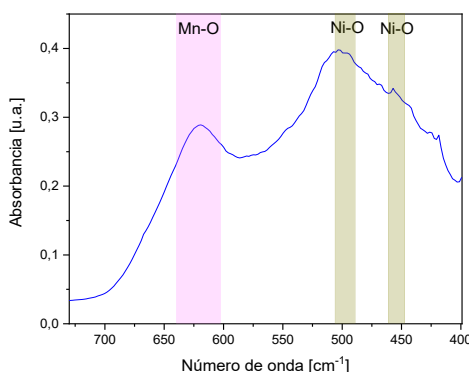


Figura 1. Resultados de FTIR para el material preparado: LMNO.

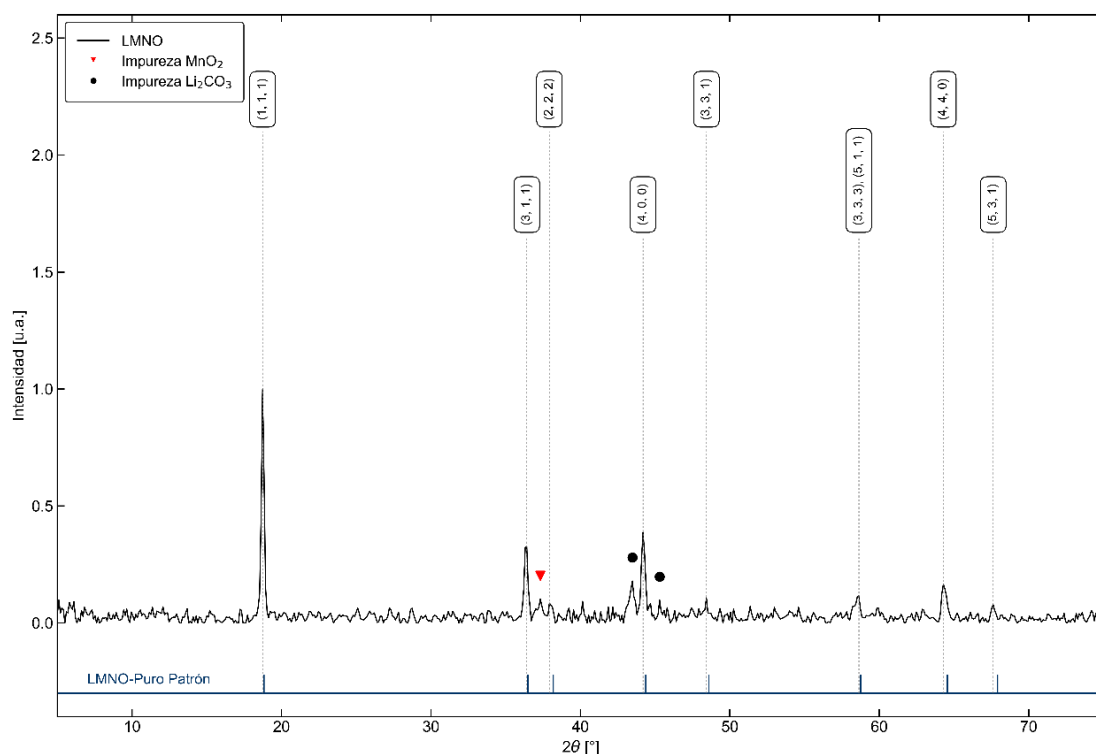


Figura 2. Resultados de DRX para la muestra de LMNO preparada.

	Grupo espacial	a=b=c [nm]	$\alpha=\beta=\gamma$ [°]	Volumen [nm]	Composición	Fase principal [%]	Impurezas [%]	χ^2	GOF	W_p [%]
LMNO	$Fd\bar{3}m$	8,174	90	546.22	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_{3,7}$	~ 90%	< 10%	0,95	0,98	8,63

Tabla 1. Resultados refinamiento Rietveld.

Para evaluar el comportamiento electroquímico del material se llevaron a cabo VC. En la figura 3 se muestran los resultados obtenidos a partir de esta técnica en la que se observa una buena reversibilidad de los procesos redox asociados al material en una ventana de voltaje entre 2,0 V y 5,2 V. Se identificaron cuatro cuplas redox, procedentes de los procesos electroquímicos aunque durante el primer ciclo ocurren una serie de procesos irreversibles debido a la propia activación del material, mientras que los ciclos 2 y 3 corresponden a procesos con mejor reversibilidad con una aparente mejor estabilidad. Se observaron a bajo voltaje picos de oxidación a 3,0 V y de reducción a 2,7 V asociados al proceso de transformación de fase $\text{LiMn}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (Uribe et al., 2018). En la región media de voltajes se observó una serie de picos alrededor de los 4,0 V

asociados a reacción del Mn: existe una desproporción de oxígeno que favorece la formación de Mn^{+3} (Haruna et al., 2021), seguida de la formación de Mn^{+2} , el cual tiende desprenderse del cátodo, migrar en el electrolito y finalmente depositarse en el ánodo (Li et al., 2022) dado por la reacción $2\text{Mn}^{+3} \leftrightarrow \text{Mn}^{+2} + \text{Mn}^{+4}$. Este mismo proceso dentro de la celda es de carácter irreversible lo cual compromete a la estabilidad del sistema durante el desarrollo de los ciclos de carga y descarga. En paralelo se observó que a alto voltaje se encuentran procesos correspondientes a las cuplas $\text{Ni}^{+4}/\text{Ni}^{+3}/\text{Ni}^{+2}$ en la región de ~4,7 V, indicando la inserción/extracción de Li^+ del marco de la espinela en dos etapas primero para Ni^{+2} a Ni^{+3} y luego para Ni^{+3} a Ni^{+4} (Qian et al., 2013). Y, por último, aquellos picos que se identifican en valores de voltaje superior a los ~5,0 V se conoce que son procesos de descomposición del electrolito (Aurbach et al., 2006).

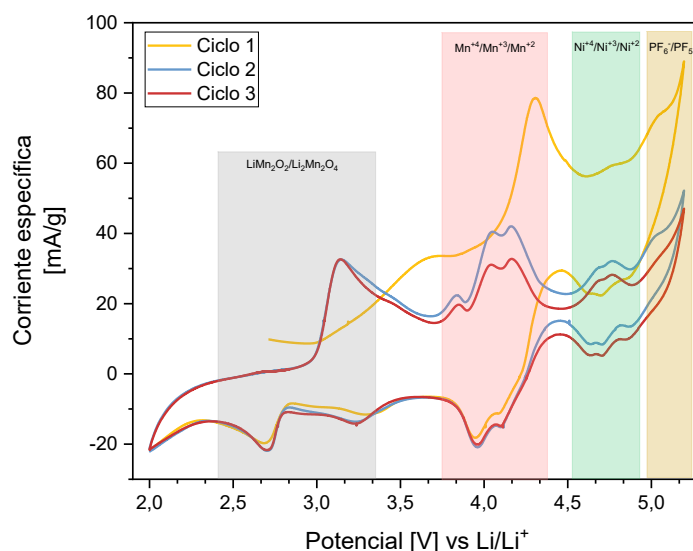


Figura 3. VC para el LMNO preparado a velocidad de barrido de 0,1 mV/s.

Como se identificaron procesos a diferentes voltajes de seleccionaron diferentes rangos de voltaje para llevar a cabo los estudios de carga-descarga a una velocidad de $C/2$; en particular se evaluaron tres rangos: $E_{(i)}$: 2,0V-5,2V; $E_{(ii)}$: 2,5V-5,0V y $E_{(iii)}$: 3,0V-5,0V, los resultados se muestran en la figura 4. Se observó (fig. 4^(a)) que los diferentes rangos afectan la estabilidad en los valores que se registran, así: tiene un comportamiento inestable para las ventanas de potencial $E_{(i)}$ y $E_{(iii)}$ no obstante, en la ventana de potencial $E_{(ii)}$ la estabilidad se mantiene a lo largo de los 175 ciclos. Se encontró que para $E_{(i)}$ la Capacidad de Retención de Descarga (CRD) es del 22%, para $E_{(ii)}$ la CRD es del 81% y para la $E_{(iii)}$ la CRD es de 73%, luego de 175 sucesivos ciclos de carga-descarga. A partir de estos resultados también se evidencia que la capacidad de descarga para el $E_{(iii)}$ es de ~80 mAh/g y para la ventana $E_{(iii)}$ es de ~56 mAh/g. Si se analiza la Eficiencia Coulómbica (EC) (fig. 4^(b)) los resultados muestran que los ensayos $E_{(i)}$ y $E_{(ii)}$ presentan valores por encima del 96%, pero para el ensayo $E_{(iii)}$ los valores son notablemente menores, ~90%.

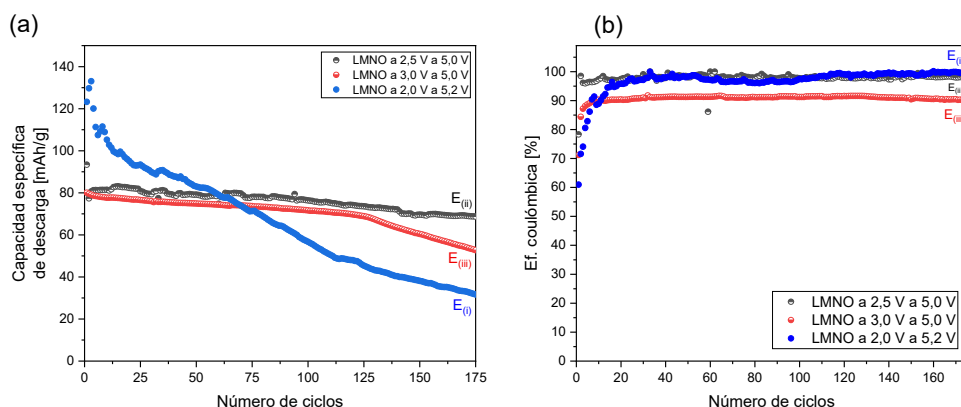


Figura 4. (a) Ciclados prolongados para diferentes rangos de voltaje. (b) Eficiencia Coulómbica asociada al ciclado prolongado.

A partir a los resultados de ciclado prolongado se extendió el estudio de los procesos de carga y descarga (fig 5). A través del análisis de los resultados de dQ/dV se evidenció, de la misma manera que se había encontrado por CV que para los primeros ciclos ocurren fuertes procesos irreversibles, mientras que a medida que se incrementan los ciclos únicamente se observaron procesos reversibles. En aspectos generales se consolida la información obtenida en VC al encontrar procesos que ocurren a los voltajes característicos ya mencionados a partir de la figura 3. Estos resultados también permiten identificar la ocurrencia de procesos de desproporción de manganeso, ya mencionados, a un voltaje de $\sim 4,0V$. Esto resulta consistente con los resultados obtenidos en deficiencia de oxígeno mediante refinamiento Rietveld, ya que está demostrado que aquellos sitios desocupados por oxígeno suelen enriquecerse con Mn^{+3} que es el principal actor durante el proceso de desproporción de manganeso (Haruna et al., 2021).

Como el material presenta más estabilidad en el rango $E_{(ii)}$ de voltaje, se estudia más en profundidad su desempeño. De esta manera en la figura 5^(b) se observan los resultados del ciclo 1/5/10/100 y 175 de carga y descarga, los cuales demuestran una caída de la capacidad de carga y descarga; asociada a todos los procesos que ocurren ya que tanto las mesetas asociadas al Ni y al Mn se acortan y se desplazan levemente a diferentes voltajes. Ya que se ha evidenciado la ocurrencia de la reacción de evolución de Mn^{+3} la pérdida de capacidad del material podría estar asociada a la formación de Mn^{+2} y su disolución (Feng et al., 2011), lo cual termina incidiendo en una pérdida de material activo.

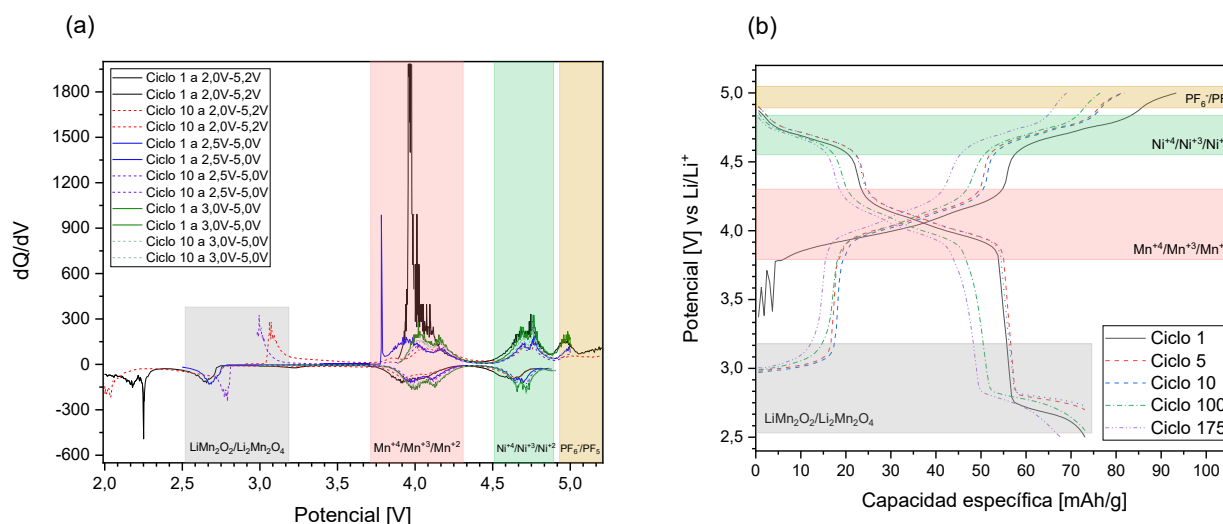


Figura 5. (a) dQ/dV para los tres rangos de trabajo. (b) Curvas de carga y descarga a C/2 para ensayo $E_{(ii)}$.

Conclusiones

Los datos presentados demuestran la viabilidad de obtener un material basado en LMNO a partir de reacción en estado sólido, como un método sencillo y fácil de escalar. Su caracterización permite identificar que presenta la típica estructura tipo espinela con deficiencia de oxígenos en su composición que favorece a la formación y persistencia de manganeso trivalente Mn^{+3} ; además presenta pequeñas trazas de precursores. Sin embargo, su estudio electroquímico permite optimizar su desempeño encontrando un buen balance entre estabilidad en los valores de capacidad de carga/descarga, % CRD y % EC. De esta forma, la ventana óptima de voltaje para ciclar estos materiales es de 2,5 V a 5,0 V ($E_{(ii)}$) la cual cuenta con la evidencia suficiente para asegurar su uso en sistemas de almacenamiento de energía. Cabe destacar que la capacidad obtenida ($\sim 80\text{mAh/g}$) es, aproximadamente, la mitad del valor teórico pero dado que la síntesis propuesta fue sencilla, con solo un pretratamiento y también un solo paso de calcinación, se considera que este trabajo es un primer paso para el grupo en la preparación de estos materiales en los que se espera seguir trabajando para optimizar la pureza, las fases y el desempeño electroquímico.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta IA Gemini para su uso en Abstract con la finalidad de traducir el resumen de este trabajo. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

- Agostini, M., Matic, A., Panero, S., Croce, F., Gunnella, R., Reale, P., & Brutti, S. (2017). A mixed mechanochemical-ceramic solid-state synthesis as simple and cost effective route to high-performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinels. *Electrochimica Acta*, 235, 262-269. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.078>.
- Aurbach, D.; Markovsky, B.; Talyossef, Y.; Salitra, G., Kim, H.-J., & Choi, S. (2006). Studies of cycling behavior, ageing, and interfacial reactions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ and carbon electrodes for lithium-ion 5-V cells. *Journal of Power Sources*, 162(2), 780-789. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.009>.
- Baggetto, L., Unocic, R. R., Dudney, N. J., & Veith, G. M. (2012). Fabrication and characterization of Li-Mn-Ni-O sputtered thin film high voltage cathodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 211, 108-118. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.076>.
- Branford, W.; Green, M. A.; & Neumann, D. A. (2002). Structure and Ferromagnetism in Mn^{4+} Spinels: $\text{AM}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (A = Li, Cu; M = Ni, Mg). *Chemistry of Materials*, 14(4), 1649-1656. <https://doi.org/10.1021/cm010857a>.
- Feng, X. Y.; Shen, C.; Fang, X. & Chen, C. H. (2011). Synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by solid-state reaction with improved electrochemical performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(8), 3623-3626. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.116>.
- Hai, B., Shukla, A. K., Duncan, H., & Chen, G. (2013). The effect of particle surface facets on the kinetic properties of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ cathode materials. *J. Mater. Chem. A*, 1(3), 759-769. <https://doi.org/10.1039/C2TA00212D>.
- Haruna, A. B., Mwonga, P., Barrett, D., Rodella, C. B., Forbes, R. P., Venter, A., Sentsho, Z., Fletcher, P. J., Marken, F., & Ozoemena, K. I. (2021). Defect-Engineered $\beta\text{-MnO}_{2-\delta}$ Precursors Control the Structure-Property Relationships in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$. *ACS Omega*, 6(39), 25562-25573. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c03656>.
- He, Y., Zhang, J., Li, Q., Hao, Y., Yang, J., Zhang, L., & Wang, C. (2017). An improved solid-state method for synthesizing $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 715, 304-310. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.293>.
- Kunduraci, M., & Amatucci, G. G. (2006). Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V $\text{Li}_{[x]}\text{Mn}_{[1.5]}\text{Ni}_{[0.5]}\text{O}_{[4]}$ Spinels for High-Power Lithium-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(7), A1345. <https://doi.org/10.1149/1.2198110>.
- Li, X., Su, B., Xue, W., & Zhang, J. (2022). The Effects of Ru^{4+} Doping on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with Two Crystal Structures. *Materials*, 15(12), 4273. <https://doi.org/10.3390/ma15124273>.
- Pron, V. G., Versaci, D., Amici, J., Francia, C., Santarelli, M., & Bodoardo, S. (2019). Electrochemical Characterization and Solid Electrolyte Interface Modeling of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -Graphite Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(10), A2255-A2263. <https://doi.org/10.1149/2.0941910jes>.
- Qian, Y., Deng, Y., Shi, Z., Zhou, Y., Zhuang, Q., & Chen, G. (2013). Sub-micrometer-sized $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ spheres as high rate cathode materials for long-life lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 27, 92-95. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.11.004>.
- Uribe-Grajales, L. M., Vásquez-Arroyave, F. A., Thomas, J. E. & Calderón-Gutiérrez, J. A.. (2018). Evaluation of the effect of the synthesis method on the performance of manganese spinel as cathode material in lithium-ion batteries. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, (87), 41-49. <https://doi.org/10.17533/udea.redin.n87a06>.