

Preparación de electrodos sólidos para baterías recargables Li-3D

Autoría principal

Eduardo Lázaro Pérez Cappe¹, Yodalgis Mosqueda Laffita¹.

Otros autores

Carlos Ricardo Milian Pila¹, Renier Arabolla Rodríguez¹, Teobaldo Mariño Otero¹, Edelio Danquillecourt Álvarez², Oswaldo Luis Alves³ y Miguel Ángel Frutis⁴.

Colaboradores

Dra. Pilar Aranda Gallego, Dr. Jaime Santollo Salazar, Dr. Joelis Rodríguez Hernández, Dr. José Arana Varela, Dr. Edilso Reguera Ruiz, Dr. Eder Sousa.

Entidad ejecutora principal

¹Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE). Universidad de La Habana. Cuba.

Entidades participantes

²Instituto Superior Minero Metalúrgico de Moa (ISMM), Cuba.

³LQES-Instituto de Química, Universidad Estadual de Campinas, Brasil.

⁴Instituto Politécnico Nacional (IPN), México.

Autor para correspondencia

Dr. Eduardo Lázaro Pérez Cappe.

Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de La Habana

San Lázaro y L. C.P 10400, C. Habana

Tel: 870-7666

Email: cappe@imre.oc.uh.cu

Aporte científico de cada autor al resultado

- ✓ Dr. **Eduardo Lázaro Pérez Cappe** (25%): Síntesis de los materiales compósitos. Caracterización morfológica y estructural. Caracterización eléctrica y electroquímica. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.
- ✓ Dra. **Yodalgis Mosqueda Laffita** (25%): Síntesis de óxidos $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, carbones y compósitos. Caracterización morfológica, química y estructural. Caracterización eléctrica y electroquímica. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.
- ✓ MC. **Carlos Ricardo Milian Pila** (15%): Síntesis de óxidos y compósitos en base a $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Caracterización morfológica y estructural de estos materiales. Caracterización eléctrica y electroquímica de estos materiales. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.
- ✓ MC. **Teobaldo Mariño Otero** (5%): Síntesis de los óxidos $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$. Caracterización morfológica y estructural de estos materiales. Caracterización eléctrica y electroquímica de estos materiales.
- ✓ MC. **Renier Arabolla Rodríguez** (5%): Síntesis de los óxidos LiMn_2O_4 y $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)$. Caracterización morfológica y estructural de estos materiales. Caracterización eléctrica y electroquímica de estos materiales. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.

- ✓ MC. **Edelio Danquillecourt Alvarez** (10%): Síntesis de los materiales carbonáceos. Caracterización morfológica y estructural de estos materiales. Caracterización eléctrica y electroquímica de estos materiales. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.
- ✓ Dr. **Oswaldo Luiz Alves** (7%): Caracterización morfológica y estructural. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.
- ✓ Dr. **Miguel Angel Aguilar Frutis** (8%): Caracterización eléctrica. Interpretación y discusión de los resultados experimentales.

Resumen

El desarrollo de baterías recargables de Li (LiBs) capaces de almacenar cada vez mayores cantidades de energía eléctrica constituye un campo de intensas investigaciones a nivel mundial. Esto se debe por un lado, a la continua demanda de energía que impera en los sofisticados dispositivos portables de la sociedad contemporánea (celulares, tablets, marcapasos, laptops, etc.) y por otro lado a la necesidad de sustituir los módulos de almacenamiento de energía acoplados a sistemas de conversión fotovoltaicos y eólicos.

Desde la inserción de las baterías recargables de Li en el mercado internacional, su capacidad y su tiempo de vida han ido incrementándose gradualmente. Sin embargo, cuestiones como el empleo de electrolitos líquidos, la seguridad, sus dimensiones y la densidad de energía han demostrado la necesidad de emplear nuevos materiales completamente sólidos tanto para electrodos como para electrólitos.

Esta propuesta de premio recoge los resultados obtenidos en los últimos cuatro años de investigación del grupo de Conductores Iónicos del IMRE-Universidad de la Habana, donde se han preparado y caracterizado varios tipos de nanomateriales sólidos conductores de Li y conductores mixtos para baterías recargables de Li: materiales catódicos ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ -PANI y $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_{0.1}$) electrólitos sólidos $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ y materiales anódicos (grafeno/sepiolita, grafeno/paligorskita y grafeno protonado) lo que pone a este grupo de investigación en la posibilidad de comenzar a ensamblar las primeras baterías de Li totalmente sólidas de cosecha nacional. Desarrollando nuevos métodos de síntesis y estrategias de combinación química novedosas, se logró mejorar las propiedades morfológicas, eléctricas y electroquímicas de tres tipos de óxidos intensamente estudiados en este momento para su aplicación en baterías de Li: $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ y LiMn_2O_4 . La optimización del método del precursor de estado sólido para cada uno de estos sistemas permitió comprender la influencia de las relaciones combustible/oxidante en la disminución de los tiempos y temperaturas de obtención de las fases deseadas lo que tiene una repercusión directa sobre el costo y las propiedades de estos materiales.

También, se lograron transformar materias primas ordinarias de procedencia nacional en un producto carbonáceo nanoestructurado altamente conductor de alto valor agregado con posibilidades de aplicación como ánodo en baterías secundarias de Li. Estos resultados representan un punto de madurez del equipo de trabajo luego de haber recibido en 2008 un premio de la Academia de Ciencias de Cuba (ACC) por la

obtención y estudio del primer material catódico preparado en nuestro país $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$. Los resultados propuestos en esta ocasión como premio ACC dieron lugar a tres tesis de maestrías defendidas con éxito en 2009, 2011 y 2014, la publicación de 8 artículos científicos (6 en revistas con impacto en el Web of Science de 2011-2014), la participación en 9 eventos científicos con 13 ponencias y un premio “Universidad de La Habana” en 2012.

Comunicación Corta

I. Antecedentes

El almacenamiento de energía eléctrica es un área que cobra cada vez más importancia debido al inminente agotamiento de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas) y junto a ello la necesidad de aprovechar al máximo la energía que ofrecen las fuentes no constantes como el sol (energía fotovoltaica) o el viento (energía eólica)¹. En los sistemas de administración de energía eléctrica proveniente de fuentes no constantes los sistemas almacenadores son una parte muy importante, y aún débil, en el empeño de elevar la producción de energía eléctrica.

Las baterías durante decenas de años han mostrado la capacidad para almacenar energía eléctrica a través de procesos electroquímicos¹. Son muy conocidas las baterías de plomo/ácido que actualmente abundan en nuestros autos y en los sistemas de generación de energía eléctrica proveniente de fuentes no constantes. Ya existe un tipo de batería superior a todas las anteriores en cuanto a la cantidad de energía que puede acumular, aproximadamente 10 veces más, menor peso, más tiempo de vida útil, número de recargas, etc. (ver Fig.1).

Nos referimos a las baterías secundarias de litio (litio metálico, ion litio y polímero litio).

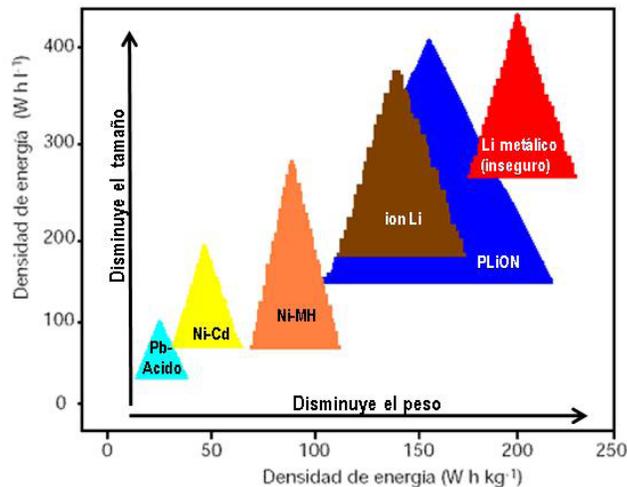


Fig.1: Tecnologías almacenadoras de energía.

Desde la inserción de las baterías recargables de Li en el mercado internacional, su capacidad y su tiempo de vida han ido incrementándose gradualmente mediante el empleo de diferentes tipos de electrodos. Sin embargo, cuestiones como el empleo de electrolitos líquidos, la seguridad, sus dimensiones y la densidad de energía aún no son

los más apropiados¹. Estos desafíos apuntan a la consecución de baterías totalmente sólidas, las denominadas 3D²⁻⁴, en el que el electrolito será un sólido conductor puramente iónico y los electrodos conductores mixtos (de iones y electrones simultáneamente).

Para alcanzar y mejorar estos parámetros se hace necesaria la búsqueda de nuevos materiales sólidos nanoestructurados conductores de Li, cuestión que motivó el trabajo científico que se presenta en esta comunicación.

El grupo de investigadores de conductores iónicos (IMRE-UH) ha incursionado con éxito en la preparación y caracterización de óxidos y materiales híbridos organoinorgánicos para aplicaciones en baterías de estado sólido⁵. Recientemente se han logrado obtener en este grupo un conjunto de nuevos materiales y modificar otros ya conocidos empleando nuevos métodos de síntesis y/o modificando su composición lo que coloca a este grupo de investigación en la posibilidad de comenzar a ensamblar las primeras baterías de Li totalmente sólidas de cosecha nacional.

En esta propuesta se recogen los resultados obtenidos en los últimos 4 años de investigación donde se han obtenido y estudiado un conjunto de materiales sólidos para el almacenamiento de energía en baterías de Li. El desarrollo de estas tareas implicó un volumen de trabajo experimental extraordinariamente grande que se resume en: 1) La optimización de la síntesis del óxido catódico $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. El trabajo desarrollado a partir de 2011, permitió optimizar las condiciones de síntesis de este material catódico disminuyendo los tiempos de reacción y evitando las indeseables pérdidas de Li al controlar la atmósfera de este metal durante su síntesis⁶, lo cual es el principal aporte respecto a lo reportado anteriormente. 2) Se logró realizar un estudio sistemático acerca de las condiciones de obtención de nanopartículas de la familia de electrolitos sólidos conductores de iones Li ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$) libres de impurezas inorgánicas, empleando un nuevo precursor⁷⁻⁹. 3) Se sintetizó y caracterizó un nuevo material híbrido ($\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ -PANI) como cátodo para baterías de Li¹⁰. 4) Se prepararon y compararon nuevos nanomateriales carbonáceos altamente conductores de tipo grafeno/matriz inorgánica^{11,12}, obtenidos a partir de fuentes foráneas y nacionales, para su utilización como ánodos para baterías de Li. Se evaluaron por primera vez materias primas nacionales (melaza de caña y dos minerales cubanos) para obtener carbones híbridos altamente conductores y porosos de tipo grafeno. Se ajustaron parámetros como la proporción de melaza, tiempos de adsorción en los minerales naturales, temperaturas y tiempos de reacción, así como la influencia de diferentes atmósferas inertes durante el tratamiento de grafitización. 5) Se propuso un versátil método para preparar materiales catódicos de tipo $\text{LiMn}_2\text{O}_4(\text{PO}_4)_{0.1}$ a muy bajas temperaturas¹³ lo que permite el dopaje de los prometedores óxidos catódicos LiMn_2O_4 sin precipitación de comunes impurezas reportadas por otros autores.

II. Resultados

II.1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ nanométrico

A partir del mismo precursor citrato publicado en trabajos anteriores⁵, se demostró que para alcanzar un alto ordenamiento estructural en los sitios 3a con el mayor contenido

de Li, y así un mejor comportamiento electroquímico del material, es absolutamente necesario el control del tiempo de reacción y la atmósfera Li en estos tipos de materiales⁶ (Fig.1).

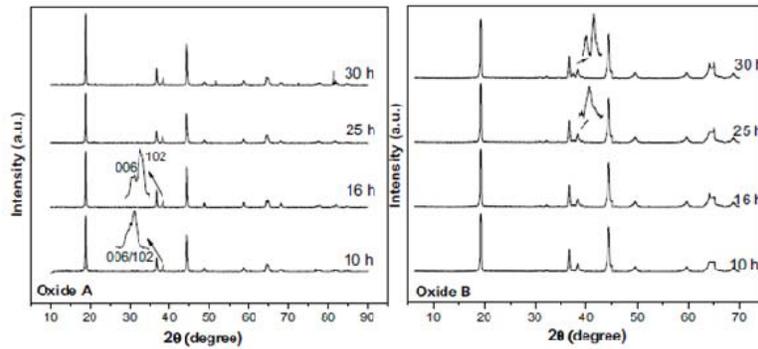


Fig.1: Estudio del tiempo de reacción en $(Li_{1-x}Ni_x)(Ni_{0.8}Co_{0.2})O_2$ con (óxido A) y sin (óxido B) control de la atmósfera litio⁶.

La optimización de los parámetros de síntesis referidos anteriormente permitió la disminución del tiempo de reacción establecido para estos materiales⁵ en 14 horas, lo que tiene un impacto, no solo en las características morfológicas, estructurales y electroquímicas, sino en el costo del material⁶.

Se observó que el efecto de disminuir el contenido de Li^+/Ni^{2+} en el sitio estructural 3a es más notorio en el comportamiento de la capacidad de la batería y la eficiencia coulombica, como se muestra en la Fig. 2. La desinserción Li en el intervalo composicional estudiado tiene lugar en todo el volumen de la muestra optimizada, con una gran reversibilidad de un ciclo a otro. Este hecho es una consecuencia del ordenamiento logrado y la disminución a la escala nanométrica del tamaño de partícula al controlar el tiempo y atmósfera de reacción⁶.

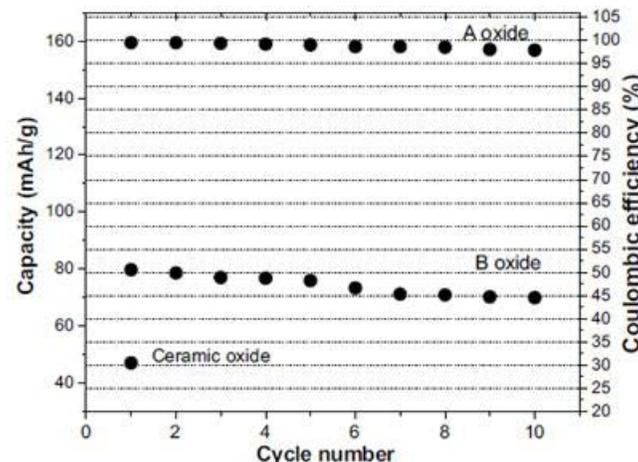


Fig.2: Capacidad y eficiencia coulombica vs número de ciclo para A, B y óxidos cerámicos $(Li_{1-x} Ni_x)(Ni_{0.8}Co_{0.2}) O_2$.

II.2 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ nanométrico.

Se llevó a cabo por primera vez una investigación sistemática sobre la síntesis de polvos nanocrystalinos de tipo electrolitos sólidos de la familia $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ mediante una reacción redox nitrato-citrato de autoignición que implica la combustión de un nuevo citrato precursor metálico donde se varia el contenido de nitrato (oxidante) en el precursor de partida (combustible)⁷⁻⁹. De esta manera, la composición del combustible contiene $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Ti}(\text{O}_2)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7)$ como precursor de la fase LLTO y cantidades variables de nitrato de amonio (ver Fig.3)⁷⁻⁹.

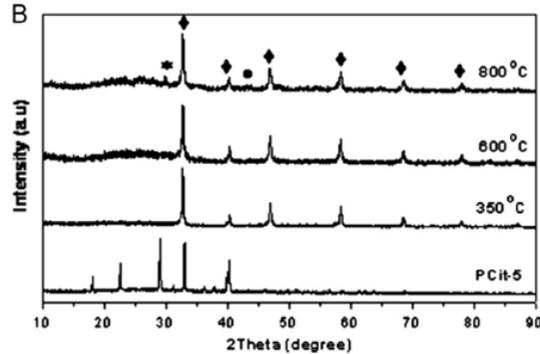


Fig.3: Evolución térmica del citrato precursor hasta 800 °C.

Se determinó que la relación molar de nitrato-citrato tiene una influencia decisiva en la formación de la fase LLTO nanométrica a bajas temperaturas. Durante el estudio se verificó que dos efectos indeseables para la aplicación en baterías de Li, la aglomeración de las partículas y la presencia de impurezas inorgánicas, llegan a ser bastante significativos cuando la temperatura de calcinación aumenta de 350 °C a 800 °C. La relación teórica molar óptima nitrato/citrato para la síntesis de las nanopartículas $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ sin impurezas inorgánicas está alrededor de 0.125.

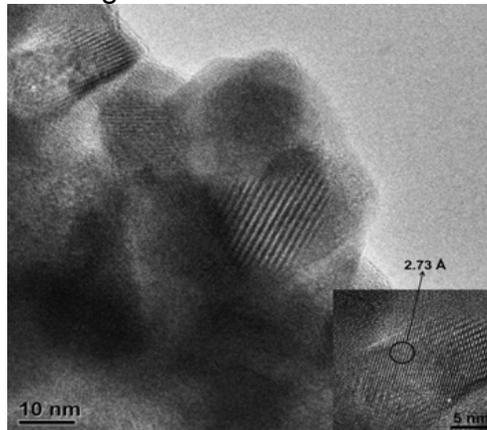


Fig.4: Imagen de TEM de alta resolución de las nanopartículas sintetizadas⁹.

Las fases $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ preparadas a 350 °C se componen de nanopartículas de 15-20 nm y muestran una respuesta de impedancia eléctrica típica de conductor iónico nanoestructurado con valores de conductividad iónica a temperatura ambiente de

alrededor de $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ lo cual es similar a los electrolitos líquidos que hoy se emplean en baterías de Li (ver Fig.4).

II.3 Nuevo nanocompósito $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3/\text{PANI}$

Se obtuvo un nuevo material catódico para baterías de Li de rápida carga a partir de la combinación a nivel nanométrico de partículas de $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ y PANI conductor¹⁰. El nanocompuesto resultante $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ - PANI combina la alta conductividad de iones Li que proporciona el óxido con la alta conductividad electrónica del polímero. Los resultados del estudio estructural, eléctrico y los estudios electroquímicos sugieren que el polímero PANI queda dopado con las nanopartículas del óxido (Fig.5)¹⁰, lo que permite un aceptable número de transporte dentro del compuesto.

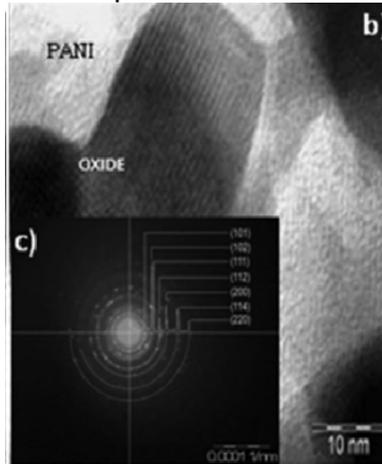


Fig.5: Imagen HRTEM del nanocompuesto (b). En (c) se muestra el patrón de difracción de electrones sobre el óxido¹⁰.

Con la formación de este nuevo compuesto los procesos electroquímicos de carga-descarga de los materiales de partida pasan de ser de baja velocidad ($40 \mu\text{A}$) para el óxido e incapacidad para insertar iones Li del PANI, a ser de alta velocidad ($150 \mu\text{A}$) para insertar Li (Fig.6).

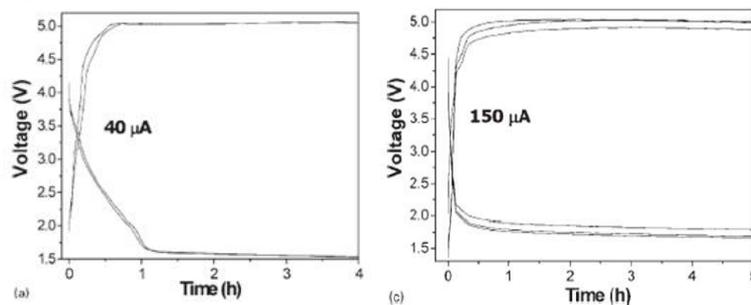


Fig.6: Ciclos carga-descarga de las baterías ensambladas en base a $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ (a) y al nanocompuesto $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.56}\text{TiO}_3$ -PANI (c)¹⁰.

II.4 Materiales carbonáceos

Se estudiaron materias primas nacionales: la melaza de caña como fuente de carbono y minerales cubanos (Paligorskita y Mordenita) como nanoreactores para preparar

materiales carbonáceos nanoparticulados grafitizados altamente porosos y conductores para su aplicación en ánodos para baterías de Li y se compararon con los obtenidos a partir de materiales foráneos¹¹⁻¹². De los dos minerales estudiados la paligorskita resultó ser el mineral óptimo para la formación de los carbones nanométricos. La melaza de caña proveniente de centrales cubanos en explotación resultó ser una excelente fuente de carbono¹². Los materiales carbonosos obtenidos tienen una porosidad adecuada (200-300 m²/g) para su aplicación como ánodos para baterías de Li¹¹⁻¹².

El tipo de carbón formado en el interior de la arcilla muestra espectros RAMAN¹² (Fig.7) y de RMN-C13 característicos de nanomateriales carbonáceos desordenados grafitizados.

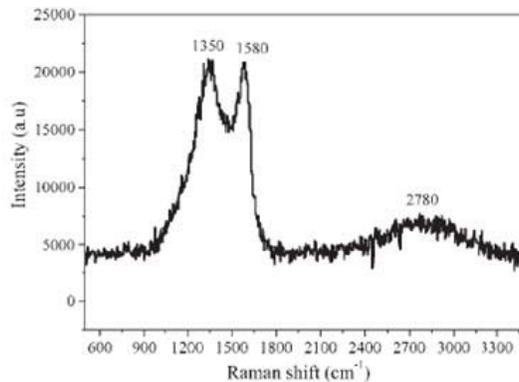


Fig.7: Espectro RAMAN del material C/arcilla obtenido¹²

Una banda en torno de 1590 cm⁻¹ designada como G, común a todos los tipos carbonos sp² (el grafito pirolítico la exhibe en 1582 cm⁻¹), confirmando que se trata de un material exfoliado con un pequeño número de capas (ver Fig.8). La banda en 1344 cm⁻¹, conocida como D, es indicativa de desorden estructural. Este desorden estructural no parece estar asociado a la existencia de hibridación sp³ a partir de los resultados del C13.

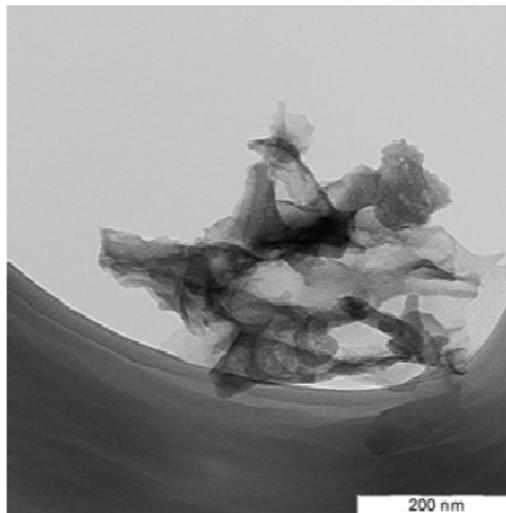


Fig.8: Imagen TEM del material carbonáceo obtenido en el interior de la Paligorskita cubana.

La conductividad electrónica medida en estos materiales resultó mantener el mismo valor¹² (1-4 S/cm) desde 77 K hasta 300 K lo cual abre un campo de nuevas aplicaciones para un producto de alto valor agregado obtenido de fuentes nacionales.

II.5 LiMn₂O₄ dopado y nanoparticulado

Se obtuvo un nuevo precursor citrato de Mn (III) y litio el cual permite aumentar el contenido de ion fosfato en el óxido catódico LiMn₂O₄ a niveles mucho mayores que los alcanzados hoy en día¹³. La descomposición térmica de este precursor de manera rápida (40 min) y a bajas temperaturas (350 °C) hace posible la obtención de nanopartículas (Fig.9) puras del óxido dopado con iones fosfato en una alta concentración (0.1 PO₄³⁻/LiMn₂O₄), lo cual expande el parámetro de red en un valor no alcanzado (0.0154 Å) en otros intentos de dopaje a bajas temperaturas (Fig.10).

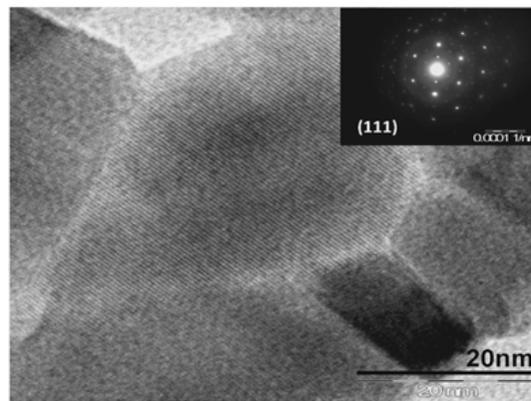


Fig.9: HRTEM de LiMn₂O₄ (PO₄)_{0.1} obtenido¹³

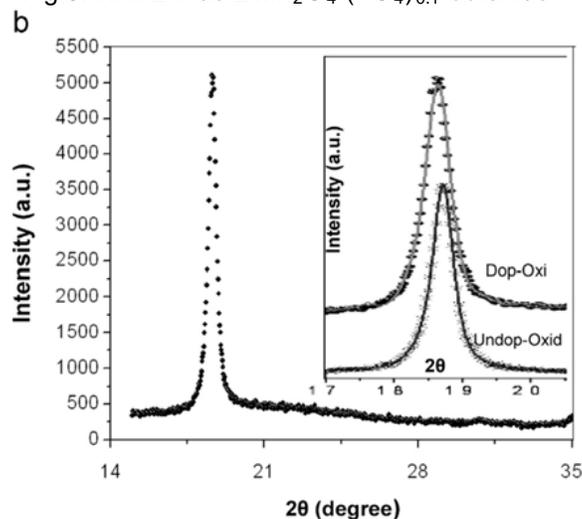


Fig.10: DRX de óxidos dopado y no dopados obtenidos¹³

Con este método de síntesis y el dopaje alcanzado se observa además una variación significativa de la movilidad y la concentración de portadores, respecto al óxido no dopado; lo cual sugiere que el fosfato influye sobre la estructura de bandas del óxido¹³. La calidad del producto obtenido permite una buena compactación de los electrodos y difusión de los iones Li⁺ en su interior según los estudios electroquímicos realizados.

III Conclusiones

Desarrollando nuevos métodos de síntesis y estrategias de combinación química novedosas, se logró mejorar las propiedades morfológicas, eléctricas y electroquímicas de tres tipos de óxidos intensamente estudiados en este momento para su aplicación en baterías de Li: $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ y LiMn_2O_4 . La optimización del método del precursor de estado sólido para cada uno de estos sistemas permitió comprender la influencia de las relaciones combustible/oxidante en la disminución de los tiempos y temperaturas de obtención de las fases deseadas lo que tiene una repercusión directa sobre el costo y las propiedades de estos materiales.

Se logró transformar materias primas ordinarias de procedencia nacional en un producto carbonáceo de alto valor agregado con posibilidades de aplicación como ánodo en baterías secundarias de Li. Este material carbonáceo es de tipo grafitico nanoestructurado altamente poroso y conductor electrónico desde 77 K.

Los resultados que se muestran en este trabajo demuestran que en nuestro país existe el conocimiento, las habilidades y los recursos humanos necesarios para avanzar hacia el ensamblaje de las primeras baterías de Li totalmente sólidas de cosecha nacional.

IV Bibliografía

- 1- M. A. a. J.-M. Tarascon, Nature 2008, 451.
- 2- Mercouri G. Kanatzidis, Kenneth R. Poeppelmeier. Progress in Solid State Chemistry 36 (1-133) 2007.
- 3- C Amarnath, J. Chang, D. Kim, R. Mane, S. Han, D. Sohn: Materials Chemistry and Physics, 2009, 113, 14-17.
- 4- Jitendra Kumar, Stanley J. Rodrigues and Binod Kumar Journal of Power Sources Volume 195, Issue 1, 1 January 2010, Pages 327-334.
- 5- Pérez Cappe , Y. Mosqueda, R. Martínez, O. Sánchez., J A. Varela, E. Longo, M. Cilence. J. Mater. Chem., 2008, 18 3965-3971.
- 6- Yodalgis Mosqueda Laffita, Carlos R. Milian Pila, Mario, Pomares Alfonso, Joelis Rodríguez Hernández and Eduardo Pérez Cappe. Journal of the Mexican Chemical Society. 2012, 56(2), 166-171.2012.
- 7- Teobaldo Mariño Otero, Yodalgis Mosqueda Laffita, Carlos Ricardo Milian Pila y Eduardo Pérez Cappe. Revista CENIC Ciencias Químicas. ISSN: 1015-8553.41, 2010.
- 8- Teobaldo Mariño Otero, Yodalgis Mosqueda Laffita, Carlos Ricardo Milian Pila y Eduardo Pérez Cappe. Journal of Nano Research. Vol. 14 (2011) pp 107-113.
- 9- Carlos. R. Milian Pila; Teobaldo Mariño Otero; Eduardo Pérez Cappe; Oswaldo Luiz Alves; Pilar Aranda; Miguel Aguilar Frutis and Yodalgis Mosqueda Laffita. Ceramics International. 2014;40(1PART A):249-256.
- 10- Carlos R. Milian, Yodalgis Mosqueda, Pilar Aranda, José A. Varela, Edilso Reguera, Miguel. A. Frutis, Jaime Santoyo and Eduardo Pérez-Cappe. Advances in applied ceramics. 2012;111(8):480-489.
- 11- E. Danguillecourt Álvarez, E. Pérez Cappe, Y. Mosqueda, Pilar Aranda Gallego y Eduardo Ruiz-Hitzky. Revista-CENIC Ciencias Químicas. ISSN: 1015-8553.41, 2010.
- 12- E. Danguillecourt Álvarez, Y. Mosqueda Laffita, E. Reguera Ruiz, M. Aguilar Frutis and E. Pérez Cappe. Advances in applied ceramics. 2012;111(8):508-511.
- 13- R. Arabolla Rodríguez; Y. Mosqueda Laffita; E. Pérez Cappe; M.A. Aguilar Frutis; J. Santoyo Salazar; O.Luiz Alves. Ceramics International. 2014;40(8PART A):12413-12422.