



## CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

### Premio Anual de la Academia de Ciencias de Cuba, 2020

# Avances de Cuba en el desarrollo de materiales activos para almacenar energía eléctrica

Renier Arabolla Rodríguez <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0003-3642-4967>  
Carlos Ricardo Milian Pila <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-0712-8328>  
Edelio Danquillecourt Álvarez <sup>2</sup> <https://orcid.org/0000-0003-0805-6714>  
Yodalgis Mosqueda Laffita <sup>1</sup> <https://orcid.org/0000-0002-7864-0994>  
Eduardo Lázaro Pérez Cappe <sup>3</sup> <https://orcid.org/0000-0001-7842-2770>

<sup>1</sup> Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad de La Habana. La Habana, Cuba

<sup>2</sup> Universidad de Moa Dr. Antonio Núñez Jiménez. Holguín, Cuba

<sup>3</sup> Centro de investigación en ciencia aplicada y tecnología avanzada del IPN. Distrito Federal, México

\*Autores para la correspondencia: [cappe@imre.uh.cu](mailto:cappe@imre.uh.cu) y [yodalgis@imre.uh.cu](mailto:yodalgis@imre.uh.cu)

## RESUMEN

**Introducción:** Los sistemas almacenadores de energía eléctrica, como las baterías recargables de Li (BLi) y los supercapacitores, son tecnologías vitales para satisfacer necesidades del sector automovilístico moderno y los sistemas fotovoltaicos. El objetivo de esta investigación es determinar las propiedades críticas de materiales para BLi y supercapacitores obtenidos en Cuba por el grupo de conductores iónicos (Conlon) del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH) en los últimos 5 años. **Métodos:** Se desarrollaron nuevas estrategias de síntesis y modificación de materiales. Los materiales fueron caracterizados mediante HRTEM, SEM, AFM, XPS, FTIR, Análisis químico, TG, ATD, DSC, DRX, Raman, <sup>13</sup>C RMN, efecto hall, voltametría y cronopotenciometría, entre las más importantes. **Resultados y discusión:** El óxido de grafeno obtenido resultó ser un excelente material anódico con una conductividad de 1,3 S/cm, una capacidad específica reversible de 354 mAh/g en BLi y una capacitancia de 160-332 F/g como supercapacitor. El nuevo tipo de electrolito (POE)<sub>8</sub>-LiClO<sub>4</sub>-LLTO para BLi obtenido mostró un valor de conductividad iónica (2,8E-3 S/cm) que está entre los más altos reportados para un electrolito sólido polimérico. El LiP<sub>0,1</sub>Mn<sub>1,88</sub>O<sub>4</sub> obtenido constituye un material catódico con mayor capacidad específica de almacenamiento de carga y estabilidad electroquímica para la fabricación de baterías LIB de alta densidad. **Conclusiones:** los resultados obtenidos constituyen un punto superior de desarrollo en el estudio de materiales avanzados en Cuba para almacenar energía eléctrica. Se presentan nuevos y notables hallazgos, fundamentalmente relacionados con la medición de las propiedades críticas que determinan la aplicación de materiales activos nacionales en baterías recargables de Li y supercapacitores.

## Palabras clave

almacenamiento de energía; materiales activos; baterías de Li; supercapacitores



# Cuban advances in active materials development for energy storage

## ABSTRACT

### Keywords

energy storage; active materials; lithium battery; supercapacitor

**Introduction:** The electrical energy storage systems, such as rechargeable Li batteries (BLi) and supercapacitors, are very valuable technologies to meet the needs of the modern automotive sector and photovoltaic systems. The objective of this research is to determine the critical properties of materials for BLi and supercapacitors obtained by the Ionic Conductors (Conlon) research group of IMRE-UH in the last five years. **Methods:** New strategies for the synthesis and modification of materials were established. The materials were characterized by chemical analysis, HRTEM, SEM, AFM, XPS, FTIR, TG, ATD, DSC, DRX, Raman,  $^{13}\text{C}$  NMR, hall effect, voltammetry and chronopotentiometry, among the most important ones. **Results and discussion:** The graphene oxide obtained resulted in an excellent anodic material with a conductivity of 1.3 S/cm, a reversible specific capacity of 354 mAh/g for BLi and a capacitance of 160-332 F/g for supercapacitors. The new LiB electrolyte (POE)8-LiClO4-LLTO showed an ionic conductivity value ( $2.8\text{E}-3$  S/cm) that is among the highest reported for a solid polymeric electrolyte. The doped oxide  $\text{LiPO.1Mn1.88O4}$  turned out to be an excellent cathode material with a higher specific charge storage capacity and electrochemical stability for the manufacture of high-density LiB batteries. **Conclusions:** These results constitute a higher point of development in the study of advanced functional materials in Cuba to store electrical energy. New and remarkable findings were presented, fundamentally related to the measurement of the critical properties that determine the application of national active materials to rechargeable Li batteries and supercapacitors.

## INTRODUCCIÓN

Los sistemas almacenadores de energía eléctrica, como las baterías recargables de Li (BLi) y los supercapacitores, son tecnologías vitales para satisfacer necesidades que van desde el sector automovilístico (eléctrico o híbrido) hasta las unidades estacionarias que acompañan los sistemas fotovoltaicos, eólicos, etc..<sup>(1,2)</sup> Además de lo anterior existe un amplio mercado internacional para la comercialización de sus componentes activos (ánodos, cátodos y electrolitos), en especial aquellos basados en óxidos de elementos de transición y derivados grafiticos.<sup>(3)</sup> En este contexto, Cuba plantea una matriz energética con mayor impacto de las fuentes renovables (FRE) para 2030 y se conoce que miles de vehículos eléctricos serán adquiridos para disminuir en un 50 % el consumo de combustibles fósiles. Por lo anterior, el país requiere asimilar y desarrollar conocimientos, así como formar recursos humanos para enfrentar la penetración de las tecnologías de almacenamiento de energía eléctrica y poder aprovechar en un futuro no lejano los amplios yacimientos de óxidos de elementos de transición que posee para producir sus propios sistemas recargables.

Este trabajo recoge los resultados más importantes,<sup>(4-12)</sup> obtenidos en los últimos cinco años de investigación del gru-

po de conductores iónicos (Conlon) del Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales (IMRE-UH) de la Universidad de La Habana, único colectivo científico del país dedicado a la preparación y caracterización de materiales activos para BLi y supercapacitores con un enfoque soberano y ambientalista. El objetivo de esta investigación es determinar las propiedades críticas de materiales para BLi y supercapacitores obtenidos en Cuba.

## MÉTODOS

Fueron preparados y modificados diferentes materiales activos,<sup>(4-12)</sup> con los que se pudieron preparar los tres tipos de componentes (ánodos, electrolitos sólidos y cátodos) más importantes para dispositivos almacenadores de energía eléctrica. Fueron evaluados dos tipos de carbones como ánodos,<sup>(5,6)</sup> sintetizados a partir de la melaza de caña de centrales azucareros cubanos como fuente de carbono. Uno de ellos, obtenido mediante la pirólisis directa a 800 °C de la melaza (CM)<sup>(5)</sup> y el segundo (C/Nano)<sup>(6)</sup> extraído con ácidos minerales no oxidantes de un compuesto intermediario. Nuevos compósitos poliméricos de tipo POE-LLTO como electrolitos sólidos para baterías recargables ion-Li,<sup>(8)</sup> fueron preparados por interacción molecular de grupos funcionales anclados a

la superficie de las partículas nanométricas de  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  y la sal polimérica  $(\text{POE})_8\text{-LiClO}_4$ . Las partículas nanométricas  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  fueron superficialmente caracterizadas mediante electroforesis, <sup>(4)</sup> en diferentes medios líquidos para determinar la naturaleza y concentración de grupos funcionales oxigenados desarrollados en ellos y posteriormente basados en estos resultados se diseñó la síntesis del compuesto  $(\text{POE})_8\text{-LiClO}_4\text{-Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  (POE-LLTO) en diferentes proporciones (5,10 % y 15 %) del  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  empleado como relleno. Finalmente fueron preparadas partículas micrométricas y nanométricas (25 y 40 nm) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (material catódico) y se le provocaron defectos estructurales diversos a partir de la irradiación de las muestras con rayos gamma 60 Co y el dopaje con átomos de fósforo. <sup>(7,9-10)</sup> Adicionalmente se obtuvieron compósitos donde se recubrió al  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con PANI.

Los materiales fueron caracterizados mediante HRTEM, SEM, SEM-EDX, AFM, STEM, XPS, FTIR, Análisis químico, TG, ATD, DSC, DRX, Raman, <sup>(13)</sup> C RMN, XPS, FTIR, 7Li NMR-MAS, conductividad DC en 4 puntos, efecto hall, impedancia electroquímica, voltametría y cronopotenciometría, entre las técnicas más importantes.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Óxido de grafeno cubano como material anódico

El material carbonoso desordenado y micrométrico obtenido de la pirólisis directa de la melaza de caña cubana no resultó ser útil para baterías de Li, pero presentó un compor-

tamiento aceptable como electrodo para supercapacitores gracias a su aceptable conductividad electrónica (0,02 S/cm) y alta concentración de grupos funcionales oxigenados (40 %) en su superficie. <sup>(4)</sup> En cambio el material carbonoso desordenado C/Nano, obtenido por extracción con ácidos minerales de la arcilla cubana está formado por nanopartículas de óxido de grafeno multicapa mesoporoso, reúne excelentes propiedades morfológicas, texturales, composicionales, térmicas, eléctricas y electroquímicas (ver tabla 1), <sup>(6,11)</sup> para ser empleado en la preparación de ánodos para BLi y supercapacitores.

El área superficial de 467 m<sup>2</sup>/g, la excelente relación micro/mesoporos (40:60), el hecho de que se comporte como un semiconductor tipo p con una alta conductividad en un amplio intervalo de temperatura y que en su superficie exista una alta concentración de grupos funcionales oxigenados permiten comprender el excelente comportamiento electroquímico que posee con unos valores de capacidad, capacitancia y densidad de energía superior al de otros materiales grafiticos empleados comercialmente con estos fines. <sup>(6,11)</sup> El hecho de que su combustión no ocurre hasta los 490 °C hacen de la muestra C/Nano un material muy estable ante las altas temperaturas que se generan en estos dispositivos durante su funcionamiento. <sup>(13)</sup> Por otro lado, los notables valores de conductividad eléctrica, difusividad y conductividad térmica reunidos en un mismo material imprimen una doble función al óxido de grafeno cubano C/Nano, porque no sólo podría funcionar como electrodo negativo, sino que también como difusor del calor, incluso como aditivo dentro de otros tipos de materiales de electrodo. <sup>(14)</sup>

**Tabla 1.** Propiedades críticas para la aplicación del óxido de grafeno cubano C/Nano como material anódico para almacenar energía eléctrica <sup>(6,11)</sup>

Propiedades críticas	Valor/unidades
Concentración de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados en la superficie	14,7 %
Tamaño de partículas	200-300 nm
Área superficial BET	467 m <sup>2</sup> /g
Relación meso poros/microporos	60:40
Conductividad electrónica desde 77 K-303 K	0,6-1,3 S/cm
Coefficiente de Seebeck	2-3 μV/K
Conductividad térmica	1,1 W/m·K
Difusividad térmica	9 × 10 <sup>7</sup> m <sup>2</sup> /s
Temperatura de descomposición en atmósfera de aire	490 °C
Capacidad reversible a los 20 ciclos carga/descarga	354 mAh/g
Capacitancia específica como supercapacitor simétrico a velocidades de barrido de 0,5 a 70 mV/s	332-184 F/g
Densidad de energía como supercapacitor simétrico a velocidades de barrido de 0,5 a 70 mV/s	119-66 Ah/kg
Potencia máxima como supercapacitor simétrico a velocidades de barrido de 0,5 a 70 mV/s	9-16 kWh/kg

Estas propiedades y el hecho de haberse obtenido de precursores nacionales, baratos y naturales lo convierten en un candidato competitivo para almacenar energía eléctrica, tanto en BLi como en supercapacitores.

### Nuevo electrolito sólido tipo POE-LiClO<sub>4</sub>-LLTO

Entre los grandes retos para el desarrollo de las baterías recargables basadas en Li se encuentra la formulación de nuevos electrolitos que sustituyan los líquidos orgánicos que suelen ser agresivos al medio ambiente y peligrosos por el riesgo de explosión.<sup>(15)</sup> Como alternativa se estudian materiales sólidos basados en polímeros conductores de Li<sup>+</sup> como el polioxi-etileno (POE). Una de las estrategias propuestas es la dispersión de cerámicas nanoparticuladas (relleno) en una matriz polimérica conductora de Li, formando con ello electrolitos compósitos poliméricos (ECP).<sup>(15)</sup> A pesar de que las cerámicas LLTO, en especial la composición Li<sub>0,33</sub>La<sub>0,56</sub>TiO<sub>3</sub>, exhiben la más alta conductividad de Li registrada en un sólido,<sup>(16)</sup> existían muy pocos reportes sobre su uso con tales fines y en ninguno de los casos publicados se explicaba por qué las propiedades eléctricas del ECP son superiores al sistema polimérico de partida.<sup>(17)</sup> El estudio electroquímico de estos compósitos no se había reportado en la literatura especializada internacional hasta la publicación de los trabajos citados, donde por primera vez se estudió la relación composición-estructura-propiedad de un nuevo electrolito compósito polimérico conductor de Li en base a nanopartículas de Li<sub>0,33</sub>La<sub>0,56</sub>TiO<sub>3</sub> y la sal polimérica (POE)<sub>8</sub>-LiClO<sub>4</sub>.

Uno de los fenómenos que limita el uso de los electrolitos poliméricos con base POE está relacionado con el fenómeno de asociación de iones,<sup>(18)</sup> por otro lado, la superficie del relleno pudiera competir en este proceso y por lo tanto disminuir las interacciones de los iones ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> con los iones Li<sup>+</sup> y propiciar una mayor disponibilidad de estos últimos para el proceso de conducción. Mediante el empleo de la espectroscopia Raman se pudo corroborar experimentalmente este fenómeno,<sup>(8)</sup> a partir de la fracción total de aniones libres y agregados en los compósitos preparados. El resultado de estos cálculos se resume en la figura 1, donde se aprecia que la fracción de iones libres aumenta con el contenido de relleno hasta el 10 % de LLTO, posteriormente decrece. Al mismo tiempo, puede observarse que P-LLTO-10, es el compósito con mayor fracción de ion libre y menores fracciones de pares por contacto y clústeres iónicos; mientras que P-LLTO-15 es el de menor contenido de iones libres y mayor contenido de pares y clústeres iónicos. Este comportamiento está íntimamente relacionado con la interacción de la sal polimérica (POE)<sub>8</sub>-LiClO<sub>4</sub> con la superficie básica de la cerámica LLTO<sup>(4)</sup> y como se expondrá a continuación determinan el comportamiento electroquímico de los electrolitos estudiados.

Los resultados electroquímicos indicaron que el compósito con 10 % de relleno resultó ser el más conductor de iones Li a 65 °C (2,8 E-3 S/cm)<sup>(8)</sup> y el de mayor estabilidad electroquímica,<sup>(12)</sup> con ventana electroquímica de 0-4,5V y un número de transferencia de Li<sup>+</sup> de 0,52. Estos valores se encuentran entre los más altos reportados en ECP para baterías basadas en la tecnología de Li.<sup>(19,20)</sup> En la Figura 2 se observa que a voltajes superiores al potencial de reposo (V<sub>o</sub>), las celdas ensambladas con los electrolitos P-LLTO-5 y P-LLTO-10 parecen ser estables.

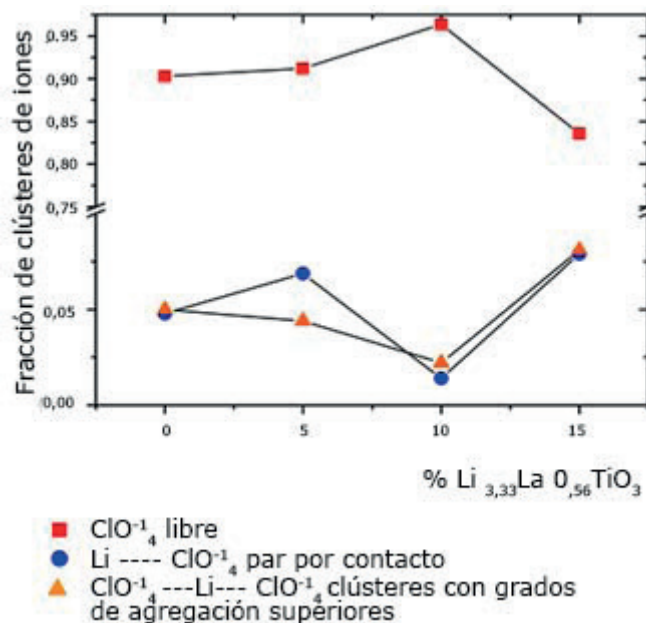


Fig. 1. Variación de la fracción de iones ClO<sub>4</sub> libres y asociados con la composición del relleno a 25 °C.

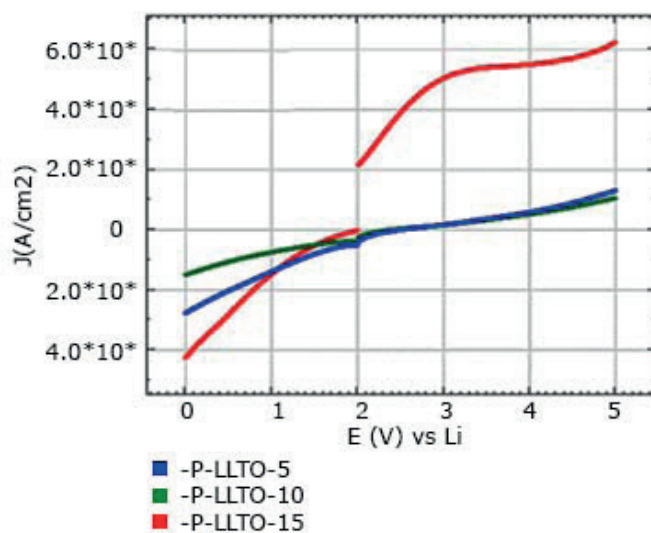


Fig. 2. Medición de la ventana electroquímica de los nuevos compósitos poliméricos.

Sin embargo, la corriente de la celda que contiene el electrolito P-LLTO-15 aumenta bruscamente en el intervalo de 2-3V, debido posiblemente a la descomposición electroquímica del electrolito en la superficie del Li. Esto se debe a que el P-LLTO-15 es el compósito con mayor contenido de asociados iónicos,<sup>(8)</sup> hecho que se ha relacionado en la literatura con el incremento de reacciones electroquímica del anión  $\text{ClO}_4^-$  en la superficie del Li metálico.<sup>(21)</sup>

La presencia de las partículas nanométricas de LLTO en el compósito, caracterizadas por una superficie básica,<sup>(4)</sup> aumentó la conductividad iónica en aproximadamente un orden de magnitud a 65 °C con respecto a la sal compleja polimérica de partida  $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$ . El valor de conductividad aumentó varios órdenes para el material compósito donde la fase polimérica resultó completamente amorfa según los estudios de DRX y DSC.<sup>(8)</sup> Se verificó que la carga de LLTO puede modificar la conductividad del electrolito  $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$  debido a la combinación de dos factores fundamentalmente: la reducción del grado de cristalinidad de la fase polimérica y la disponibilidad de iones libres para el transporte de carga determinada por Raman. El mecanismo de transporte iónico del electrolito complejo  $(\text{PEO})_8\text{-LiClO}_4$  no se modificó con la presencia de LLTO en el intervalo de temperaturas estudiadas. Sin embargo, se observó que las partículas de LLTO contribuyen al desacople del mecanismo de conducción al aumentar la concentración de portadores libres en el material.<sup>(8)</sup> El transporte de iones Li en estos nanocompositos ocurre predominantemente a través de la fase polimérica, y no mediante la cerámica LLTO conductora empleada como relleno, como se había inferido en la literatura.<sup>(8)</sup>

### **$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ dopado e irradiado como material catódico para baterías de Li**

La fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con estructura tipo espinela es el compuesto más estudiado en la actualidad para sustituir los materiales con alta concentración de cobalto.<sup>(1-3)</sup> Sin embargo, la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presenta una transición de fase indeseable que impide aprovechar toda su capacidad de carga.<sup>(7,22)</sup> Varios autores han planteado como estrategias para solucionar este problema, reducir el tamaño de las partículas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  hasta < 20 nm o preparar materiales con defectos estructurales, fundamentalmente dopaje con P y otros átomos.<sup>(23, 24)</sup> Sin embargo, hasta la realización de los trabajos aquí citados, no existía un estudio sistemático que permitiera dilucidar de forma independiente el papel del tamaño de las partículas y defectos estructurales en el comportamiento electroquímico del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .<sup>(7,9,10)</sup> Los materiales fueron irradiados con rayos gamma 60 Co y dopados con P como estrategias para gene-

rar defectos estructurales, posteriormente determinar estos cambios y correlacionarlos con el desempeño electroquímico de todos los materiales basados en  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como cátodos en prototipos de baterías de Li.

La figura 3 resume todas las tendencias en la relación estructura-propiedad encontradas en los materiales nanométricos  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con y sin dopaje.<sup>(7,9,10)</sup> El material  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con tamaño promedio de 40 nm (LMO-Nano40(100) fue el de mayor presencia de defectos (dislocaciones de bordes totales y parciales) lo que causa las mayores distorsiones estructurales, reflejadas en el mayor incremento del parámetro de la red ( $\sim 0.02$ ) y el menor salto de voltaje (0,967 V) durante el funcionamiento de las baterías de Li. Producto a la influencia de estos defectos la capacidad específica de almacenamiento de carga en el LMO-Nano40(100) fue la mayor (250 mAh/g) en toda la serie de materiales irradiados entre 100 y 630 kGy. Por otra parte, el material LMO-Nano10, producto a su pequeño tamaño de partícula, presenta el menor salto de potencial entre todos los materiales (0,742 V) y su capacidad específica de almacenamiento de carga es también la mayor (283 mAh/g) entre todos los materiales estudiados en este trabajo.

La relación entre el salto de potencial, la capacidad específica de almacenamiento carga y las magnitudes estructurales y microestructurales de los materiales se puede explicar a partir de los parámetros que influyen en la magnitud del efecto JT teniendo en cuenta los nuevos enfoques expuestos por primera vez en estos trabajos,<sup>(7,9,10)</sup> que comprenden: la relación entre la distancia de enlace metal-ligando, la elongación del enlace Mn-O durante la transición de fase y la modificación de variación del nivel de Fermi durante la distorsión de fase Jahn-Teller; la relación entre la disminución de la cristalinidad producto al tamaño de partícula o la presencia de defectos, con la distorsión cooperativa que es necesaria para llevar a cabo la transformación de la fase, y el efecto de la presión ejercida por la superficie de las nanopartículas menores de 15 nm sobre la distorsión JT.

El estudio de la influencia de defectos como el dopaje con P sobre la estabilidad electroquímica del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  también brindó excelentes resultados que avalan las ventajas del empleo de este elemento como dopante. A pesar de que existieran evidencias en la literatura que confirman la presencia del fósforo en la estructura del material dopado, la posición estructural en la cual esta especie se inserta en la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  no había sido establecida con anterioridad a este trabajo.<sup>(9)</sup>

En la Figura 4A se muestran los diferentes planos cristalográficos que forman la imagen de STEM obtenida para el

óxido de manganeso y litio dopado con P. Los puntos brillantes en dicha imagen constituyen una columna de átomos de Mn. Los átomos de litio y oxígeno no contribuyen a la imagen por su bajo número atómico. Indexando el patrón de puntos obtenido a partir de la transformada de Fourier rápida (FFT) de la imagen, fue posible determinar que algunos de estos planos atómicos son: (311), (400) y (511), Fig. 4B. En la Fig. 4C se aprecia que la imagen adquirida en la dirección  $\sigma$  está compuesta de pequeños rombos cuyas aristas miden aproximadamente  $5,2 \text{ \AA}$  (cuadros negros). Un modelo estructural de la celda unidad del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  orientado en la dirección  $\sigma$ , muestra que los rombos señalados en negro en la Fig. 4C, se circunscriben en la representación geométrica de una celda unidad de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  conteniendo solo átomos de Mn. En la imagen se observa que varios de estos rombos contienen en su interior un átomo cuya presencia no se justifica según el modelo estructural del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Estos átomos pueden ser observados en varias regiones de la imagen (marcado por flechas negras) y son asignados a los átomos de P que están presentes en la estructura producto al dopaje con fósforo.<sup>(9)</sup>

Para realizar una determinación confiable de la posición del fósforo en la estructura del óxido de manganeso y litio

fue necesario combinar la microscopía electrónica de transmisión por escaneo (STEM) y el ajuste estructural de los patrones de difracción de rayos X mediante el método de Rietveld.<sup>(9)</sup> Se determinó que el P se introduce en la estructura del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en un sitio tetraédrico 48f con coordenada  $(1/8; 1/8; 0,338)$ . El dopaje con P, mejoró la estabilidad electroquímica del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cuando es usado en todo el intervalo de inserción de  $\text{Li}^+$  ( $1,18(-0.7\text{V})$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  o  $4,38\text{V}-2,5\text{V}$  vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ). La combinación del dopaje y el pequeño tamaño de las partículas permitió la obtención de una capacidad específica estable entre  $120 \text{ mAh/g}$  y  $130 \text{ mAh/g}$  a una corriente de ciclado de 5C, lo cual se encuentra un 27 % por encima de otros óxidos  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  reportados en la literatura. El material dopado con fósforo es más estable electroquímicamente que el no dopado, incluso cuando sus partículas son mucho menores ( $25 \text{ nm}$ ). Consecuentemente la capacidad de almacenamiento de carga para este material dopado permaneció aproximadamente constante después de 40 ciclos a 5C y 10 ciclos a 10C.<sup>(9)</sup> Este comportamiento en el material dopado se logró explicar a partir de consideraciones estructurales donde se demuestra que la posición del P impone estreñimientos energéticos que evitan la formación de las fases colaterales observadas en los reportes de la literatura.<sup>(9)</sup>

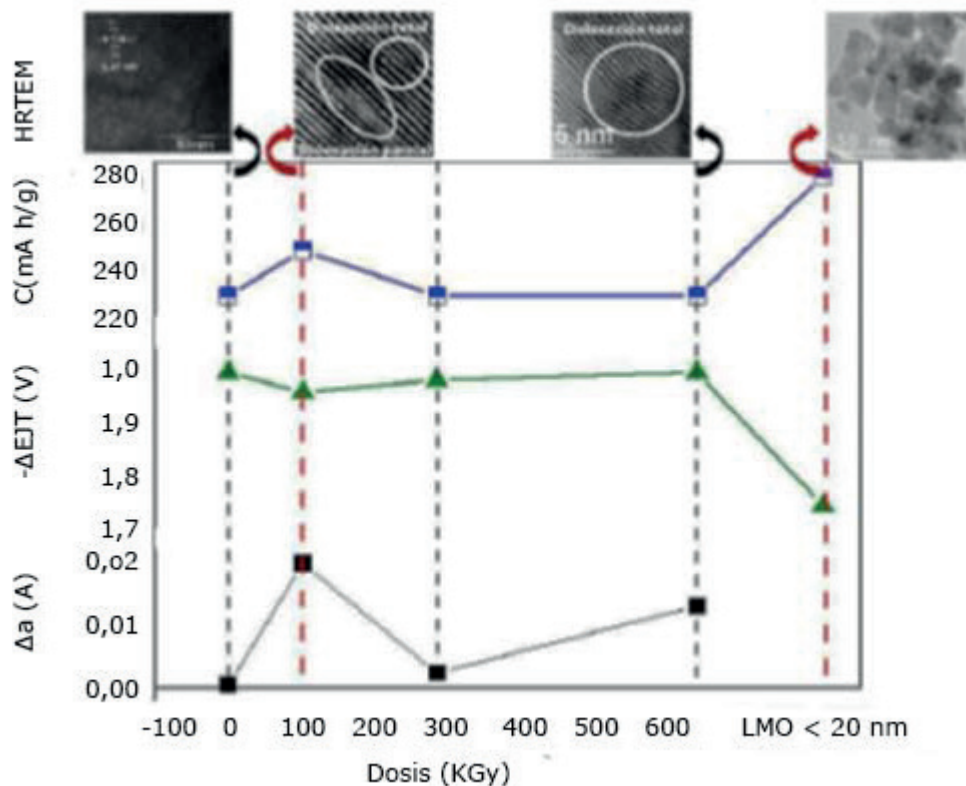
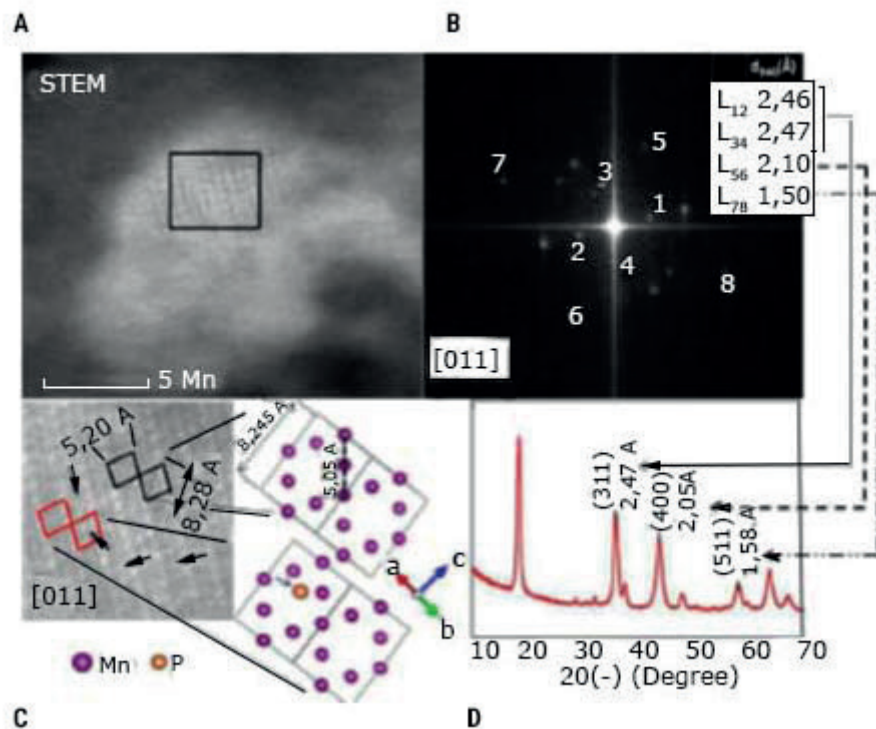


Fig. 3. Correlación entre parámetros estructurales ( $\Delta a$ ), físico-químicos ( $\Delta EJT$  y  $C$ ) y microestructurales (HRTEM).



**Fig. 4.** A) Imagen de STEM. B) Patrón de puntos obtenido mediante FFT de la imagen de STEM. C) Modelo estructural del óxido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de la posición del P.

## Conclusiones

A partir de precursores nacionales se pudo preparar un material carbonoso desordenado tipo óxido de grafeno que resultó competitivo tanto para funcionar como ánodo en Baterías de Li como en supercapacitores simétricos. Por primera vez se estudió la relación composición-estructura-propiedad de un nuevo electrolito compósito polimérico conductor de Li en base a nanopartículas de  $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$  y la sal polimérica  $(\text{POE})_8\text{-LiClO}_4$ . Este compósito muestra valores de conductividad, ventana electroquímica y número de transferencia de Li superiores a otros reportados previamente. Por primera vez se fundamenta experimental y conceptualmente la propuesta de un nuevo material en base a  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con propiedades específicas mejoradas para la fabricación de BLi, al dilucidar el papel de los defectos poco abordados en la literatura. Los resultados constituyen un punto superior de madurez en el desarrollo de materiales funcionales avanzados para almacenar energía eléctrica en Cuba.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Eftekhari A. Lithium Batteries for Electric Vehicles: From Economy to Research Strategy. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2019;7:5602-13.
- Zubi G. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 2018;89:292-308.
- Lebedeva N, Di Persio F and Boon-Brett L. Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe. European Commission, Petten. 2016.
- Milian Pila C. R, Mosqueda Laffita Y, Pérez Cappe E, Luiz Alves O. Zeta Potential measurement on the lithium lanthanum titanate nano-ceramics. *Particuology.* 2016;24:69-72.
- Sánchez Sánchez A, Yuso A M, Braghirolia F L, Izquierdo M T, Danguillecourt Álvarez E, Pérez Cappe E, Mosqueda Laffita Y, Fierro V and Celzarda A. *RSC Advances.* 2016;6(91):88826-36.
- Danguillecourt Álvarez E, Mosqueda Laffita Y, Montoro L A, Santina Mohallem N D, Cabrera H, Pérez G M, Frutis M A and Pérez Cappe E. *Journal of Solid State Chemistry.* 2017;246:404-11.
- Arabolla Rodríguez R., Pérez Cappe E L., Mosqueda Laffita Y., Chávez Ardanza A., Santoyo Salazar J., Ávila Santos M., Aguilar Frutis M A., Santina Mohalem N D. and Luiz Alves O. Structural defects in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  induced by gamma radiation and its influence on the Jahn-Teller effect. *State Ionics.* 2018;324:77-86.
- Milian Pila C R., Pérez Cappe E., Santina Mohallem N D., Luiz Alves O., Aguilar Frutis M A., Sánchez-Ramírez N., Torresi R M., León H. and Mosqueda Laffita Y. Effect of the LLTO nanoparticles on the conducting properties of PEO-based solid electrolyte. *Solid State Science.* 2019;88:41-7.
- Arabolla Rodríguez R., Montoro L A., Ávila Santos M., Santina Mohallem N D., Mosqueda Laffita Y and Pérez Cappe EL. Impact of Phosphorous Structural Position on the Electrochemical Enhancement of Phosphate Doped  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . *Electrochimica Acta.* 2020;337:135712.
- Arabolla Rodríguez R., Montoro L A., Santos M Ávila, Santina Mohallem ND., Mosqueda Laffita Y and Pérez Cappe EL. Unveiling the

role of Mn-interstitial defect and particle size on the Jahn-Teller distortion of the LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material. *Journal of Power Source*. *Journal of Power Sources*, 490, 229519. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775321000689>

11. Enríquez-Martínez A., Danquillecourt Álvarez E., Mosqueda-Laffita Y., Pérez-Cappe E., Tavera Carrasco LA, Mosqueda Altamirano H. Cuban Graphene Oxide (C-Nano) For Electrochemical Capacitors. *Revista Cubana de Física*. [en prensa].
12. Milian Pila C R, Mosqueda-Laffita Y. and Pérez-Cappe E. Propiedades electroquímicas del POE-LiClO<sub>4</sub>-LLTO, un estudio preliminar. *Revista Cubana de Física*. 2020; 135(37). <http://www.revistacubana defisica.org/RCFextradata/OldFiles/2020/v37n2/RCF2020v37p135.pdf>
13. Bandhauer, T M, Garimella S and Fuller T.F. A Critical Review of Thermal Issues in Lithium-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(3):R1-25.
14. Nanda, J. Thermophysical properties of LiFePO<sub>4</sub> cathodes with carbonized pitch coatings and organic binders: Experiments and first-principles modeling. *Journal of Power Sources*. 2014;251:8-13.
15. Perea A., Dontigny M. and Zaghbi K.. Safety of solid-state Li metal battery: Solid polymer versus liquid electrolyte. *Journal of Power Sources*. 2017; 359: 182-185.
16. Inaguma Y. High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate. *Solid State Communications*. 1993;86(10):689-93.
17. Lee, JS. Evaluation of the AC response of Li-electrolytic perovskites Li<sub>0.5</sub>(Ln<sub>x</sub>La<sub>0.5-x</sub>)TiO<sub>3</sub> (Ln= Nd, Gd) in conjunction with their crystallographic and microstructural characteristics. *Solid State Ionics*. 1997;98(1-2):15-26.
18. Croce, F. Role of the ceramic fillers in enhancing the transport properties of composite polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*. 2001;46(16):2457-61.
19. Cheng X. and Zhang Z. Solid electrolyte interphases: A review of solid electrolyte Interphases on lithium metal anode. *Advanced Science*. 2016;3:1500213.
20. Yue L, Jun M. All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries. *Energy Storage Materials*. 2016; 5:139.
21. Wood M and Fang C. Predicting calendar aging in lithium metal secondary batteries: the impacts of solid electrolyte interphase composition and stability. *Adv. Energy Mater*. 2018;8:1801427.
22. Yamada A, Tanaka K, Sekai K. Jahn-Teller instability in spinel Li-Mn-O. *Journal of Power Sources*. 1999;81-82:73-8.
23. Wang HL., He P, Hosono E. and Zhou H. Nano active materials for lithium-ion batteries. *Nanoscale*. 2010;2:1294-305.
24. Masashi-Okubo Y. M, Yamada H, Kim J, Hosono E, Zhou H, Kudo T and Honma I. Fast Li-Ion Insertion into Nanosized LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> without Domain Boundaries. *American Chemical Society Nano*. 2010;4:741-52.

---

Recibido: 11/06/2021

Aprobado: 23/09/2021

---

### Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración de Lic. Adrián Enríquez Martínez, IMRE-Universidad de La Habana; M. Sc. Ariel Jesús Estenoz Mojena, IMRE-Universidad de La Habana; Dr. C. Armando Chávez Ardanza, del Departamento de Radiología del CEADEN; Dr.C. Hugo Mosqueda Altamirano, Universidad Autónoma de Nuevo León (México); Dr.C. Oswaldo Luiz Alves, Universidad Estadual de Campinas (Brasil); Dra. C. Nelcy Della Santina Mohallem, Universidade Federal de Minas Gerais (Brasil); Dr. C. Jaime Santoyo Salazar, Instituto Politécnico Nacional (México); Dr. C. Miguel A. Frutis, Instituto Politécnico Nacional, (México); Dr. C. Manuel Ávila Santos, Instituto Politécnico Nacional, (México); Dr. C. Luciano Andrey Montoro, Universidade Federal de Minas Gerais (Brasil); Dra. C. Vanessa Fierro, Institut Jean Lamour, UMR CNRS-Universit'e de Lorraine (Francia); Dra. C. A. Sánchez - Sánchez, UMR CNRS-Universit'e de Lorraine (Francia).

### Conflicto de intereses

No existen conflictos de interés en relación con el artículo presentado.

### Contribución de autoría

- Conceptualización: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita, Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez.
- Curación de datos: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita, Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez.
- Análisis formal: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita, Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez
- Adquisición de fondos: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Investigación: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita, Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez
- Metodología: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Administración del proyecto: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Recursos: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Software: Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez
- Supervisión: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita



- Validación: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Visualización: Renier Arabolla Rodríguez, Carlos Ricardo Milian Pila, Edelio Danquillecourt Álvarez. Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita
- Redacción-revisión y edición: Eduardo Lázaro Pérez Cappe, Yodalgis Mosqueda Laffita

#### **Financiación**

Los autores declaran que la investigación que da origen a los resultados presentados en la presente publicación recibió fondos

de proyectos de investigación en programas nacionales bajo los códigos P211LH003-035, P223LH001-073 y PN211LH005-028.

#### **Cómo citar este artículo**

Arabolla Rodríguez R., Milian Pila CR., Danquillecourt Álvarez E., Mosqueda Laffita Y. **et al.** Avances de Cuba en el desarrollo de materiales activos para almacenar energía eléctrica. Anales de la Academia de Ciencias de Cuba [internet] 2021[citado en día, mes y año];11(3): e1099. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1099>

