

# SÍNTESIS MECANOQUÍMICA DE LA FAMILIA $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}\text{Cl}_x$ ( $x = 0, 0,5$ y $1,0$ ) COMO POSIBLES MATERIALES CATÓDICOS PARA BATERÍAS DE IÓN LI

Garro Lucas<sup>1</sup>, Barbosa Lucía<sup>1</sup> y López Carlos<sup>1</sup>

<sup>1</sup>INTEQUI- CONICET UNSL y FQByF; Alte. Brown 1455 (5700), San Luis, Argentina. calopez@unsl.edu.ar - lagarro@unsl.edu.ar

## Introducción

El sistema de batería de ion Li (LIB) se considera como una de las soluciones en almacenamiento con mejor rendimiento en lo que respecta a densidad de energía. Las LIBs son un dispositivo electroquímico formado por tres componentes principales: cátodo, ánodo y electrolito. En las LIBs actuales tanto el cátodo como el ánodo están formados por compuestos de intercalación constituidos principalmente de óxidos de metales de transición (material catódico) y grafito (material anódico). La tecnología LIB está altamente desarrollada usando como material catódico  $\text{LiCoO}_2$  [1] pero recientemente se han comenzado a buscar fases con mayor relación Li/Metal y además sustituir paulatinamente al Co debido a su creciente costo. En este sentido la fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  [3] ha cobrado un particular interés debido a que cumple con los requisitos mencionados. En el presente trabajo se ha explorado la síntesis del  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  y sus fases dopadas con Cl con el objeto de inducir el par redox  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  para así mejorar su desempeño como material catódico. Se exploró la síntesis mediante el método cerámico con asistencia de la molienda mecánica con el objeto de encontrar las condiciones óptimas para obtener dichas fases.

## Metodología

La síntesis se realizó por el método cerámico con asistencia de molienda mecánica de los reactivos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (reactivo que se obtuvo calcinando  $\text{MnCO}_3$ ) y LiCl (para las fases dopadas  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}\text{Cl}_x$ ). Primero, se pesaron cantidades de los reactivos equivalentes a  $x=0; 0,5$  y  $1$ . Luego las muestras fueron molidas en un molino planetario y calcinadas a  $450^\circ\text{C}$ . Las fases obtenidas fueron evaluadas mediante difracción de rayos X (DRX) y también se obtuvieron patrones lentos para poder realizar refinamientos a través del método de Rietveld. Las fases obtenidas fueron analizadas mediante termogravimetría (TG) para determinar de la segunda etapa de calcinación y así obtener la fase buscada. Adicionalmente, las muestras calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  y las calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica (SEM) con análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS).

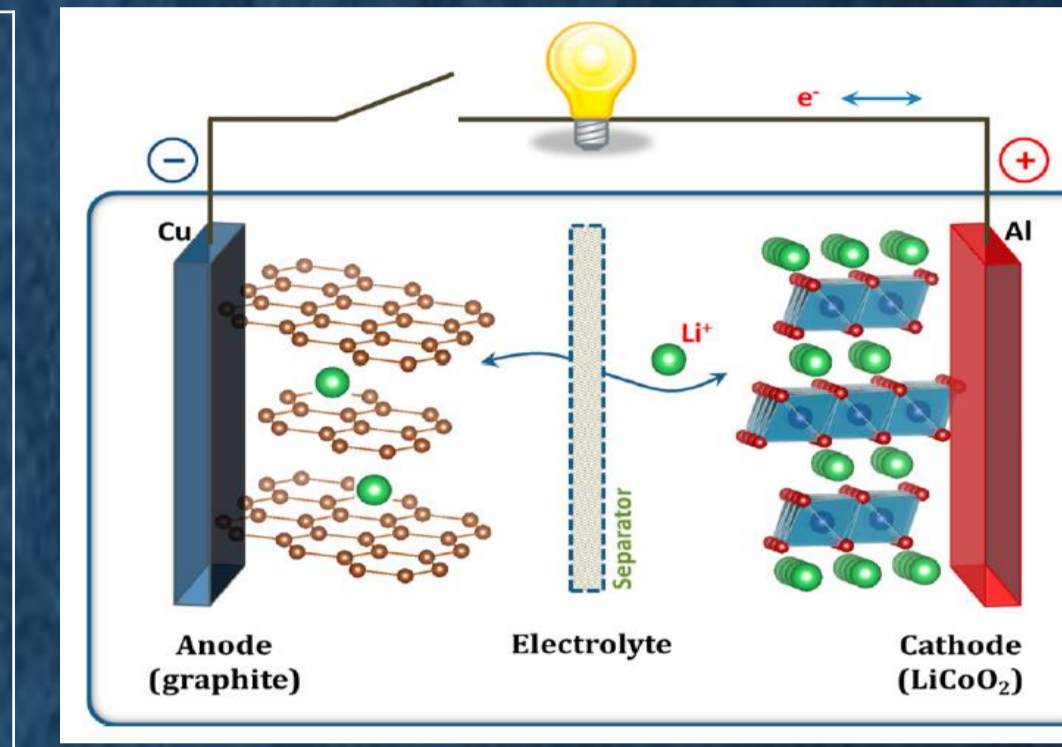


Fig. 1 Esquema de una batería de ion Litio [2].

Fig. 2: Procedimiento de síntesis: carga de los reactivos al vial, molienda, calcinación y caracterización de las muestras obtenidas

## Análisis Termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico se realizó con el fin de obtener las temperaturas óptimas de calcinación. Para la fase sin dopar se observa que a  $450^\circ\text{C}$  se produce la descomposición total del carbonato sugiriendo que a esta temperatura se forma la fase. Por el contrario en las fases dopadas luego de la pérdida de masa a  $400^\circ\text{C}$  se observa una constante pérdida hasta los  $850^\circ\text{C}$ . Según los cálculos esta pérdida para las fases dopadas no se puede determinar si corresponde a la formación de las fases  $\text{Li}_2\text{MnO}_{3-x}\text{Cl}_x$  o existencia de posibles pérdidas de LiCl. Por ello las fases fueron calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  y luego a  $850^\circ\text{C}$ .

## Difracción de Rayos X en polvo

Las muestras sintetizadas se caracterizaron por difracción de Rx en polvo con un difractoro Rigaku ULTIMA IV. Los respectivos refinamientos se observan en las fig. 3. a-c, obtenidos a partir del método de Rietveld, para las muestras calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ . Las fases calcinadas a  $450^\circ\text{C}$  mostraron los picos característicos de la fase  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  fig.3.d y un efecto microestructural muy grande evidenciado en el ensanchamiento de los picos de difracción. Por otro lado a  $850^\circ\text{C}$  los refinamientos mostraron que para la fase sin dopar se observa que se obtiene la fase pura a esta temperatura. Sin embargo las fases dopadas mostraron una mezcla entre las fases  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con un porcentaje creciente de esta última como se muestra en la figura. Además se muestra un considerable aumento en la cristalinidad de las muestras con el dopaje de Cl tanto por rayos X como en las imágenes SEM.

Name	x	yx	y	sy	z	sz	occ.	socc.
Li1	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	0.238(1)				
Mn1	0.000(0)	0.500(0)	0.000(0)	0.012(1)				
Li2	0.000(0)	0.000(0)	0.500(0)	0.250(0)				
Li3	0.000(0)	0.6810	0.500(0)	0.500(0)				
Li4	0.000(0)	0.168	0.000(0)	0.012(1)				
Mn3	0.000(0)	0.168	0.000(0)	0.488(1)				
O1	0.219(7)	0.000(0)	0.218(8)	0.500(0)				
O2	0.254(4)	0.325(4)	0.21885(9)	1.000(0)				

Tabla 1: Datos cristalográficos para una de las fases obtenidas.

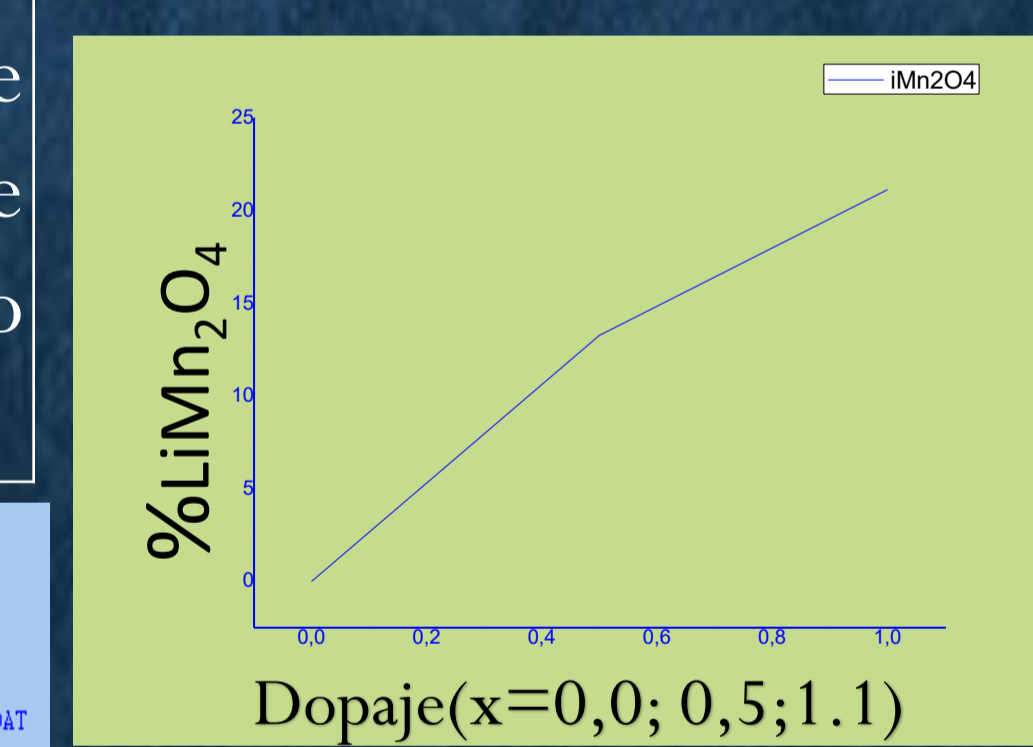


Fig. 6. Gráfico de %  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para cada dopaje realizado. Se observa que a mayor dopaje mayor porcentaje de la fase espinela.

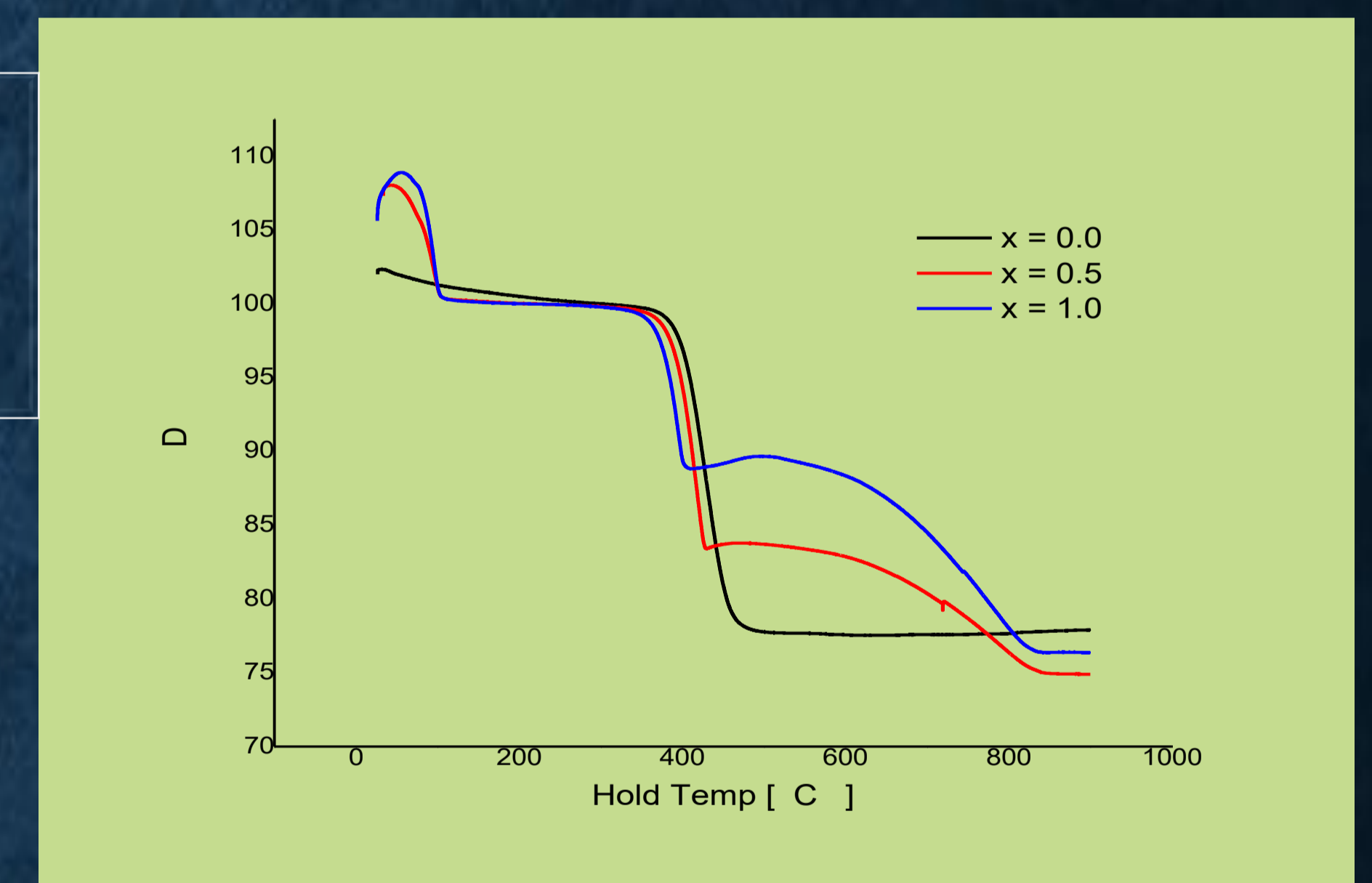


Fig. 4. Termograma de las 3 muestras sintetizadas.

## Microscopia electrónica de barrido (SEM) con análisis de espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS)

La caracterización por SEM (Fig. 5), en concordancia con los rayos X, mostró que las fases a  $450^\circ\text{C}$  presentaron un menor tamaño de grano que las calcinadas a  $850^\circ\text{C}$ . Además mostraron la presencia de Cl por EDS. Además para las calcinadas a  $850^\circ\text{C}$  también muestra que las fases dopadas presentan una cristalinidad superior que la sin dopar.

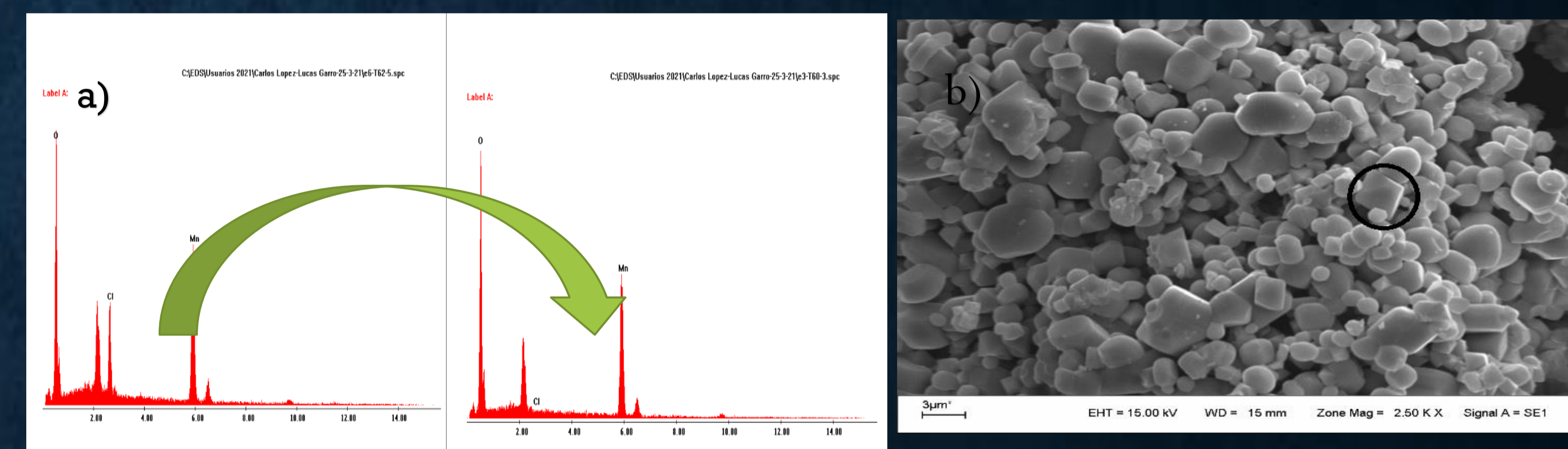


Fig. 5. a) Información obtenida a partir de EDS y b) Micrografía SEM de la muestra dopada  $x=1$ .

## Conclusiones

En el presente estudio se encontró que la molienda mecánica permite reducir la temperatura de síntesis en un posterior tratamiento térmico, obteniéndose fases puras con un alto efecto microestructural a  $450^\circ\text{C}$ . Una posterior calcinación a  $850^\circ\text{C}$  muestra un esperable aumento de la cristalinidad y el refinamiento Rietveld permite evidenciar una mezcla de fases  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para las muestras dopadas con Cl. Esto conlleva a la eliminación de LiCl por encima de los  $450^\circ\text{C}$ , sin embargo permitió un aumento en la cristalinidad de la fase obtenidas. Los materiales obtenidos resultan buenos candidatos para continuar con los estudios electroquímicos.

## Referencias

- [1] Cano, Z.P., *Chem. Nat. Eng.*, **2018**, 3, 279-289; b) Goodenough, J.B., *Chem. Mater.*, **2013**, 135, 1167-1176
- [2] B. Goodenough, K. Park, *Journal of the American Chemical Society*, **135** (2013) 1167-1176
- [3] a) Kataoka, R., *J. Mater. Chem A*, **2019**, 7, 5381-5390. b) Veena, R., *J. Energy Storage*, **2019**, 24, 100759.

Rp:15.2%; Rwp:19.0%; Rexp: 21.82%  
Chi2: 0.755

Fig. 3 Refinamientos obtenidos para las muestras a)  $x=0$  b)  $x=0,5$  c)  $x=1$  d)  $x=1$  a  $450^\circ\text{C}$