

# NANOPARTÍCULAS HUECAS DE $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ PARA BATERÍAS DE IÓN DE LITIO

E. Rada<sup>(1)</sup>, E. Lima<sup>(1)</sup>, F. Ruiz<sup>(2)</sup>, M. Sergio Moreno<sup>(1)</sup>

(1) Instituto de Nanociencia y Nanotecnología, INN CNEA-CONICET

(2) CNEA-CONICET

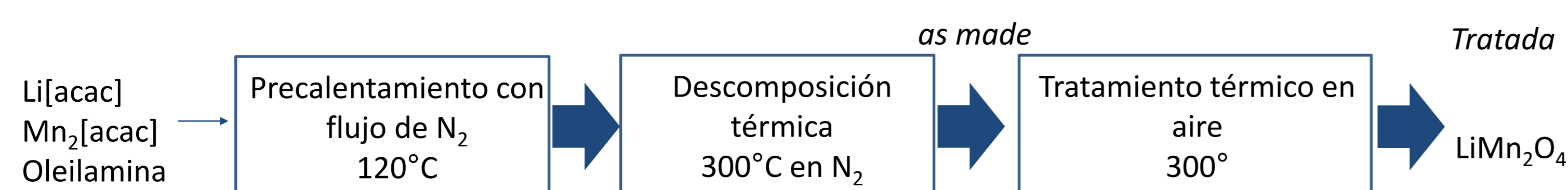
✉ evilus.rada@cab.cnea.gov.ar



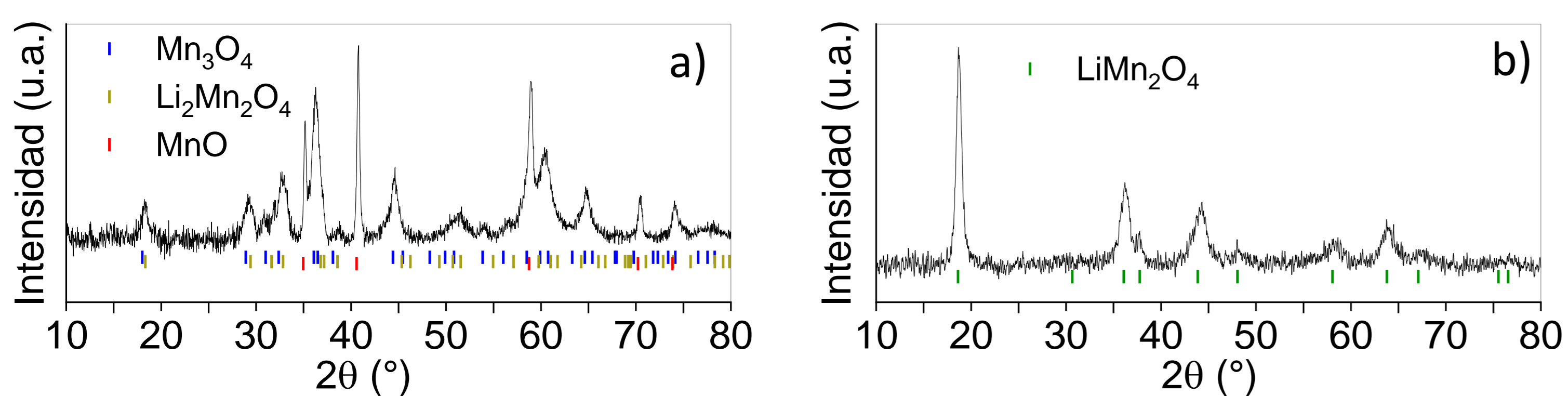
## RESUMEN

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es de gran interés como material activo para cátodos de baterías de ion de litio debido a su alta capacidad específica, baja toxicidad y abundancia de materia prima [1]. El uso del material masivo presenta problemas de pérdida de capacidad durante el ciclado debido a: 1) descomposición del material en la superficie del electrodo por disolución de Mn en el electrolito; y 2) degradación estructural debida al cambio de volumen durante la intercalación-desintercalación de  $\text{Li}^+$  [2]. Estos problemas pueden abordarse mediante el diseño de nanoestructuras que permitan la formación de una interfaz sólido-electrolito (SEI) más estable y mayor tolerancia a la tensión del cambio de volumen. En este trabajo sintetizamos nanopartículas huecas porosas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por un método de descomposición térmica de precursores órgano-metálicos asistido por surfactantes seguido de tratamiento térmico en aire. Las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X y de electrones. La morfología y la microestructura se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Se evaluaron las propiedades electroquímicas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como material activo para cátodos mediante ciclado de carga y descarga, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Obtuvimos nanopartículas huecas porosas con un tamaño promedio de 51 nm y espesor de pared promedio de 13 nm. Las nanopartículas exhiben planos (111) expuestos, lo cual es favorable para la formación de una SEI más estable que evite la degradación estructural del material [3]. La capacidad de descarga es estable evaluada en 200 ciclos con un porcentaje de retención de 85%. Se obtuvo un coeficiente de difusión de  $\text{Li}^+$  de  $3.46 \times 10^{-7} \text{ cm s}^{-1}$  posibilitando una mayor velocidad de carga y descarga. Estas propiedades electroquímicas son atribuidas a las características intrínsecas de la nanoestructura porosa hueca.

## SÍNTESIS

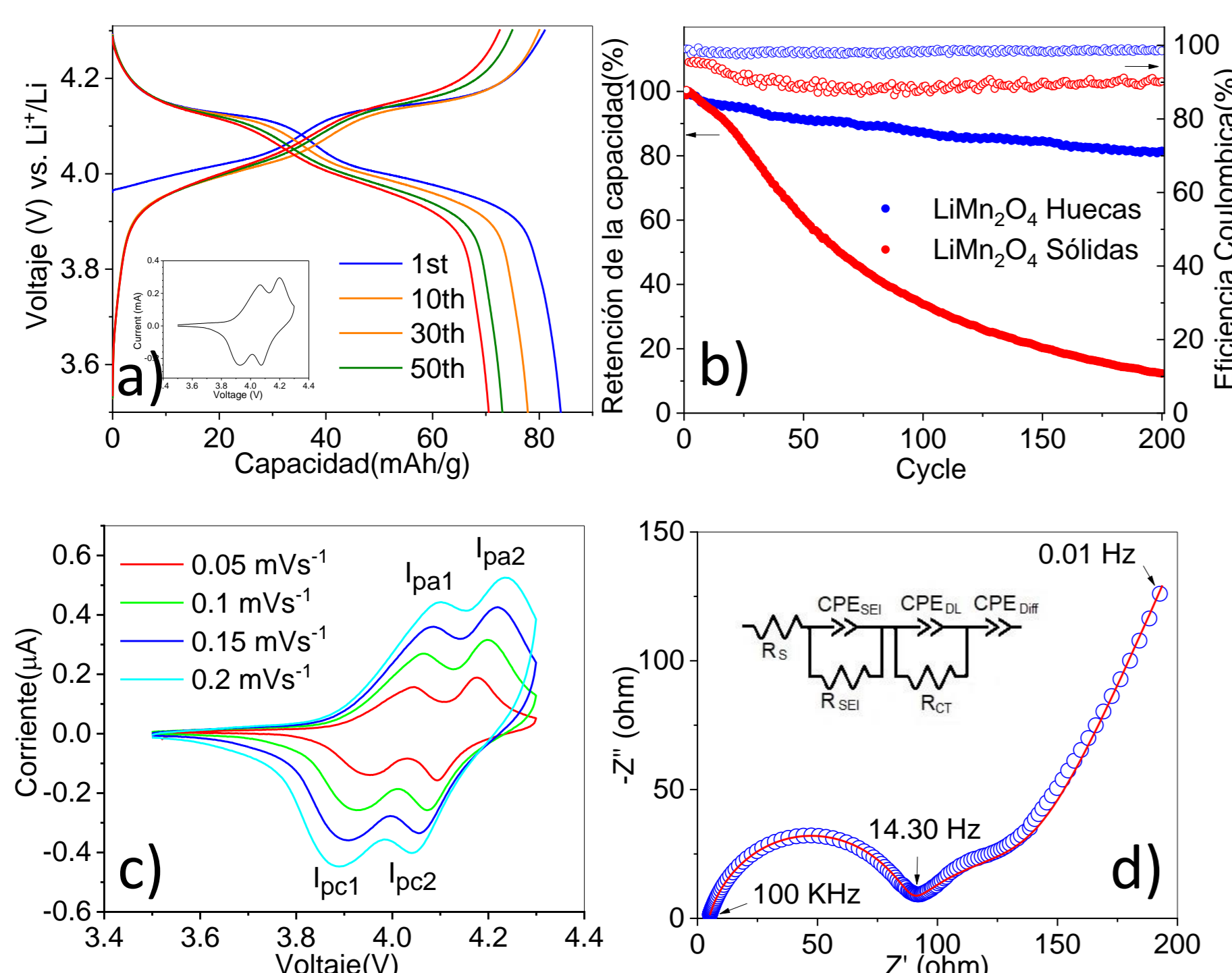


## DIFRACCIÓN DE RAYOS X



Difractogramas de rayos X de a) muestra *as made* b) muestra *tratada* térmicamente. En la muestra *as made* están presente las fases  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Al hacer tratamiento térmico se obtiene la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

## ELECTROQUÍMICA DE LA MUESTRA TRATADA



a) Ciclos de carga y descarga específica. Inset: Voltametría cíclica. b) Capacidad de descarga y eficiencia coulombica de la muestra *tratada* (nanopartículas huecas) y comparación con nanopartículas sólidas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . c) Espectroscopía de impedancia electroquímica de la muestra *tratada* d) Voltametrías cíclicas de la muestra *tratada* a diferentes velocidades de barrido.

Parámetro	$R_{CT}(\Omega)$	$R_{SEI}(\Omega)$	$D_{\text{Li}^+}(\text{cm s}^{-1})$
Valor	84	51	$3.46 \times 10^{-7}$

## CONCLUSIONES

Sintetizamos nanopartículas huecas porosas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  mediante un método de descomposición térmica de precursores organometálicos seguido por tratamiento térmico en aire. Las nanopartículas obtenidas presentan planos (111) expuestos, lo cual es favorable para la formación de una SEI más estable. La evaluación electroquímica del material sugiere que el almacenamiento del  $\text{Li}^+$  se ve favorecido por las características intrínsecas de las nanopartículas huecas porosas, incluyendo una mejor estabilidad estructural y caminos más cortos para la difusión del  $\text{Li}^+$ , alcanzando así una alta retención de capacidad de descarga luego de 200 ciclos.

## REFERENCIAS

- Huang, Y., et al. *Adv. Energy Mater.*, **2020**, 11, 2000997.
- Wu, Y., et al. *Small*, **2012**, 8, 858-862.
- Xiao, Y., et al. *Adv. Sci.*, **2019**, 6, 1801908.

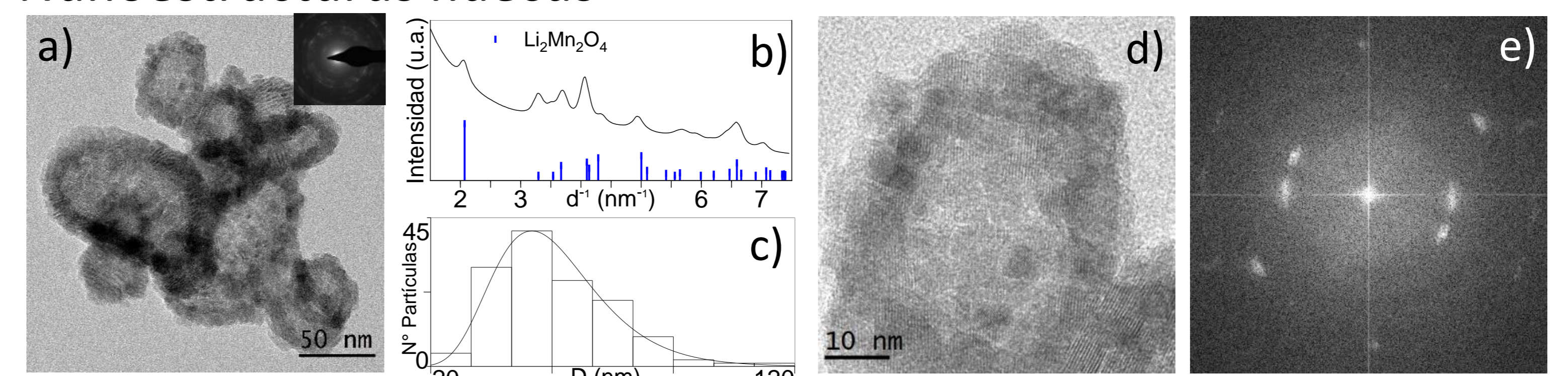
## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET por el financiamiento parcial.

## MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

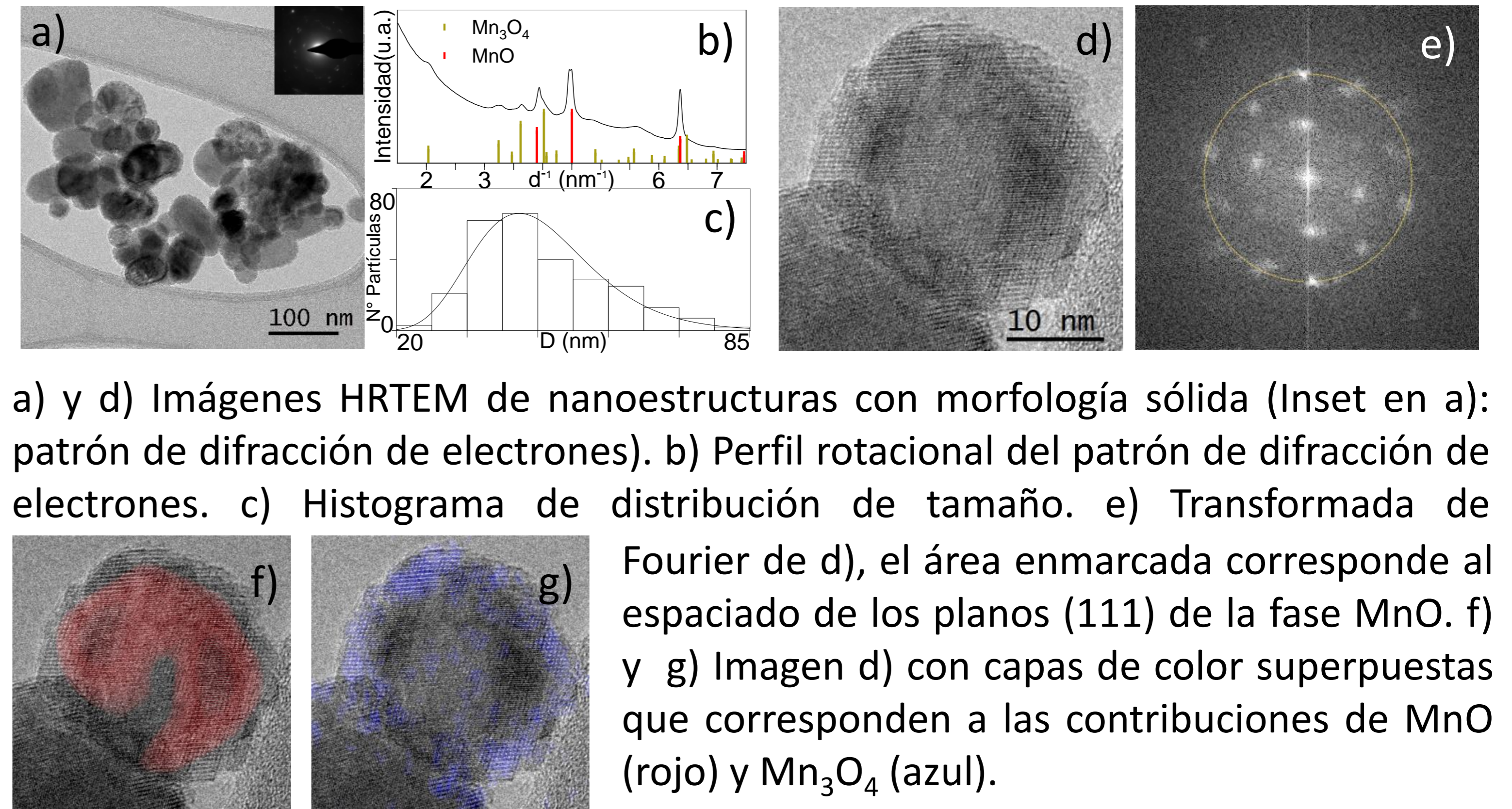
### Muestra *as made*

#### Nanoestructuras huecas



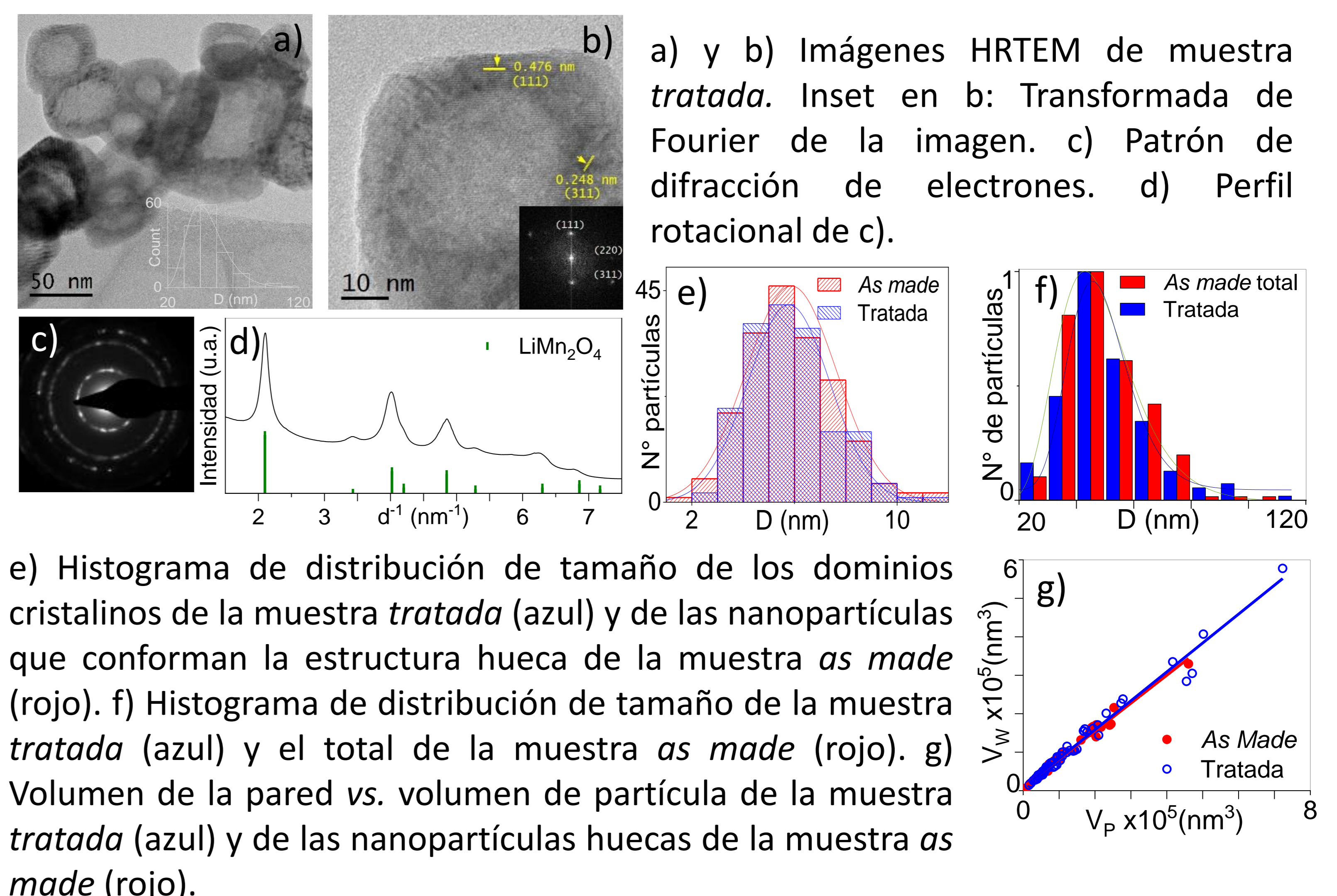
a) y d) Imágenes HRTEM de nanoestructuras con morfología hueca (Inset en a) : patrón de difracción de electrones). b) Perfil rotacional del patrón de difracción de electrones. c) Histograma de distribución de tamaño. e) Transformada de Fourier de d), todas las reflexiones corresponden a la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

#### Nanoestructuras sólidas



a) y d) Imágenes HRTEM de nanoestructuras con morfología sólida (Inset en a): patrón de difracción de electrones). b) Perfil rotacional del patrón de difracción de electrones. c) Histograma de distribución de tamaño. e) Transformada de Fourier de d), el área enmarcada corresponde al espaciado de los planos (111) de la fase  $\text{MnO}$ . f) y g) Imagen d) con capas de color superpuestas que corresponden a las contribuciones de  $\text{MnO}$  (rojo) y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (azul).

### Muestra *tratada*



a) y b) Imágenes HRTEM de muestra *tratada*. Inset en b: Transformada de Fourier de la imagen. c) Patrón de difracción de electrones. d) Perfil rotacional de c).

e) Histograma de distribución de tamaño de los dominios cristalinos de la muestra *tratada* (azul) y de las nanopartículas que conforman la estructura hueca de la muestra *as made* (rojo). f) Histograma de distribución de tamaño de la muestra *tratada* (azul) y el total de la muestra *as made* (rojo). g) Volumen de la pared vs. volumen de partícula de la muestra *tratada* (azul) y de las nanopartículas huecas de la muestra *as made* (rojo).