

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



VII Conferencia "Ciencias Químicas". Química de Materiales

Mejoramiento de las propiedades electroquímicas del cátodo  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$   
por acción del dopaje con fosfato

*Improving the electrochemical properties of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode by  
action of phosphate doping*

Renier Arabolla Rodríguez<sup>1</sup>, Luciano A. Montoro<sup>2</sup>, Demetrio Sema<sup>3</sup>, Nelcy Della  
Santina Mohallem<sup>4</sup>, Yodalgis Mosqueda Laffita<sup>5</sup>, Eduardo L. Pérez Cappe<sup>6</sup>

- 1- Renier Arabolla Rodríguez. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales-UH. Cuba. [arabolla86@imre.uh.cu](mailto:arabolla86@imre.uh.cu)
- 2- Luciano A. Montoro. Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Brasil. [luciano.montoro@qui.ufmg.br](mailto:luciano.montoro@qui.ufmg.br)
- 3- Demetrio Sema. Colégio Técnico (ColTec). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Brasil. [demetrio@ufmg.br](mailto:demetrio@ufmg.br)
- 4- Nelcy Della Santana Mohallem. Departamento de Química. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG). Brasil. [nelcy@ufmg.br](mailto:nelcy@ufmg.br)
- 5- Yodalgis Mosqueda Laffita. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales-UH. Cuba. [yodalgis@imre.uh.cu](mailto:yodalgis@imre.uh.cu)
- 6- Eduardo L. Pérez Cappe. Instituto de Ciencia y Tecnología de Materiales-UH. Cuba. [cappe@imre.uh.cu](mailto:cappe@imre.uh.cu)

**Resumen:**

El uso de partículas nanométricas de la espinela de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  como material catódico en baterías de ion litio ha sido una estrategia ampliamente aceptada para construir dispositivos de alta potencia. Varios estudios muestran que el dopaje con el ion fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y el uso de partículas nanométricas resultan en una buena estabilidad electroquímica con un elevado transporte de carga. A pesar de la creciente tendencia en la literatura especializada a aplicar dopaje con fosfato al  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; un estudio de la

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



posición estructural de este polyanion en la red cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , así como el mecanismo por el cual mejoran las propiedades electroquímicas del mismo; no han sido propuestos. Para aclarar estos aspectos, en este trabajo fueron sintetizados materiales dopados y sin dopar por vía citrato y caracterizados mediante SEM-EDS, STEM, HRTEM, DRX y técnicas electroquímicas en medio acuoso. El análisis de las imágenes de STEM y el refinamiento de las posiciones atómicas mediante el método de Rietveld, permitió dilucidar la posición del grupo fosfato en la nanoestructura del óxido  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Se observó el mejoramiento de propiedades electroquímicas (estabilidad de la capacidad en la descarga) en el material dopado, así como la inhibición de la segregación de fases indeseables durante el ciclado. Como conclusión puede plantearse que debido a la posición del ion fosfato, sustituyendo al tetraedro de Li en la estructura espinela del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; constreñimientos en simetría y energía inhiben la segregación de fases indeseables, estabilizando así la estructura espinela.

**Abstract:**

*The use of nanometric particles of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel as cathode in rechargeable lithium ion batteries has been a widely accepted strategy to build high power devices. Several studies show that by phosphate doping ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) and using nanometric particles it is possible to achieve excellent electrochemical stability and charge transport. Despite the upward trend in specialized literature in applying phosphate doping in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , a study concerning the structural position of this polyanion in the spinel crystalline cell as well as the mechanism through the electrochemical properties are improved have not been yet proposed. To clarify the topic above mentioned doped and undoped materials were synthesized by a citrate rout and characterized by SEM-EDS, STEM, HRTEM, XRD, and electrochemical testing in aqueous electrolyte. The analysis of STEM images and the structural refinement using the Ritveld's method allowed to elucidate the position of the phosphate group in the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanostructure. Electrochemical tests showed the improvement of the electrochemical properties (stability of the discharge*

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



*capacity) of the doped nanoparticles and the inhibition of undesired segregated phases during cycling. As a conclusion it can be said that due to the position of the phosphate ion substituting the  $\text{LiO}_4^{3-}$  tetrahedral, symmetry and energy constrains inhibit phase segregation during charge discharge processes, stabilizing the cubic spinel structure.*

**Palabras Clave:** Electroquímica, Baterías recargables de ion-Li,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Fosfato, Dopaje;

**Keywords:** *Electrochemical, Ion-Lithium rechargeable batteries,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Phosphate; Doping; Spine,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ; Electrochemical; Improvements.*

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



## 1. Introducción

El óxido tipo espinela de manganeso y litio ( $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ) constituye uno de los candidatos más atractivos en la actualidad para el almacenamiento de energía en baterías de ion litio debido a su baja toxicidad y costo. En este material se produce una transformación de fase producto al efecto Jahn-Teller (JT) del Mn (III) cuando la composición de Li es  $x > 1$ . Se conoce que el efecto JT causa una transición de la fase cúbica inicial a tetragonal que dificulta la movilidad de dicho ion en la frontera entre las dos fases provocando grandes inconvenientes para su aplicación como cátodo. Para mitigar la influencia del efecto JT sobre el comportamiento electroquímico de este material se pueden encontrar en la literatura dos grande estrategias:

Disminuir el tamaño de partícula por debajo de 20 nm [1, 2] o preparar materiales defectuosos [3, 4]. Estas estrategias han proporcionado buenos resultados, pues se ha logrado influir positivamente sobre la estabilidad de los procesos de inserción/desinserción, pudiéndose superar incluso la zona limitada por el efecto JT. La explicación a esta mejora sustancial ha radicado fundamentalmente en que tanto la disminución de tamaño de partículas como la generación de defectos disminuyen el estrés producido durante el ciclado [1-3]. Recientemente también se ha propuesto que los defectos no sólo influyen sobre las propiedades mecánicas del material, sino que además influyen directamente sobre la magnitud del efecto JT [4].

Otra de las variantes más exploradas ha sido el dopaje de la estructura con iones metálicos como:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  [5]. No solo se han usado cationes como dopantes. El uso de polyaniones ha ido ganando fuerza paulatinamente producto a su elevada abundancia, baja o nula toxicidad y su papel como estabilizantes de la estructura cristalina. Entre los dopantes polyaniónicos que han sido explorados con mayor éxito se encuentran:  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  y  $\text{PO}_4^{3-}$  [6]. El uso del  $\text{PO}_4^{3-}$  ha recibido una atención especial por sus buenos resultados en el mejoramiento de las propiedades electroquímicas [6-9] y ventajas relacionadas con su mayor disponibilidad y amigabilidad con el medio ambiente. De todos los trabajos referidos al dopaje con  $\text{PO}_4^{3-}$

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



, solo en [7] se ha reportado una ruta de síntesis exitosa en la cual se obtienen nanopartículas dopadas entre 30-60 nm y un grado de dopaje 0.1 mol de P/  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , lo cual abrió una puerta a la combinación de los beneficios anteriormente mencionados del dopaje con  $\text{PO}_4^{3-}$ , así como un mejor transporte de carga hacia o desde el interior de las partículas. Sin embargo, aún resta mucho por ser estudiado para determinar el papel de los iones fosfato en el mejoramiento las propiedades del  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . El presente trabajo pretende tributar al esclarecimiento de esta interrogante.

## 2. Metodología

La síntesis de las nanopartículas dopadas y sin dopar se realizó siguiendo una ruta de precursor de citrato de manganeso III reportada previamente [7]. En esta ruta se promueve la descomposición térmica de una sal precursora que contiene todos los iones incluyendo al fosfato, en el caso de la síntesis del material dopado. La descomposición se produce en baja temperatura (350 °C) y a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El material dopado con fosfato se preparó con la estequiometría 0.1mol de P/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Las medidas electroquímicas de voltametría cíclica y cronopotenciometría fueron realizadas en un equipamiento BioLab 202 a varias corrientes (C/2, C, 5C y 10C) en medio acuoso para determinar la estabilidad de los materiales en 50 ciclos y su respuesta a las variaciones de corriente respectivamente. Se empleó un electrolito concentrado de  $\text{LiNO}_3$  (6.5M) para ampliar la ventana electroquímica del agua, un electrodo de referencia de Ag/AgCl(sat) y como contraelectrodo se utilizó Pt. Las medidas de DRX fueron realizadas en un Difractómetro Shimadzu XRD700 XRD usando un blanco de Cu sometido a una radiación electrónica de 30 mA y un voltaje de aceleración de 40 kV. Fueron realizadas mediciones sobre los electrodos de trabajo preparados con el óxido dopado y sin dopar con el objetivo de determinar las fases colaterales producidas luego de realizar varios ciclos de carga y descarga a una corriente de 5C. Para realizar el refinamiento estructural se colectaron alrededor de 3000 puntos

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



experimentales a una velocidad de 0.02°/s en el intervalo entre 10 y 70°. Las medidas de HRTEM fueron realizadas en un Microscopio JEOL con un voltaje de aceleración de 120 kV y las de STEM con un microscopio Titan con un voltaje de aceleración de 300 kV. A partir de estas medidas fueron determinados los tamaños de partícula medio de ambos materiales así como la posición del dopante en la red cristalina, lo cual se corroboró posteriormente mediante DRX a través de refinamiento por el método de Rietveld.

### 3. Resultados y discusión

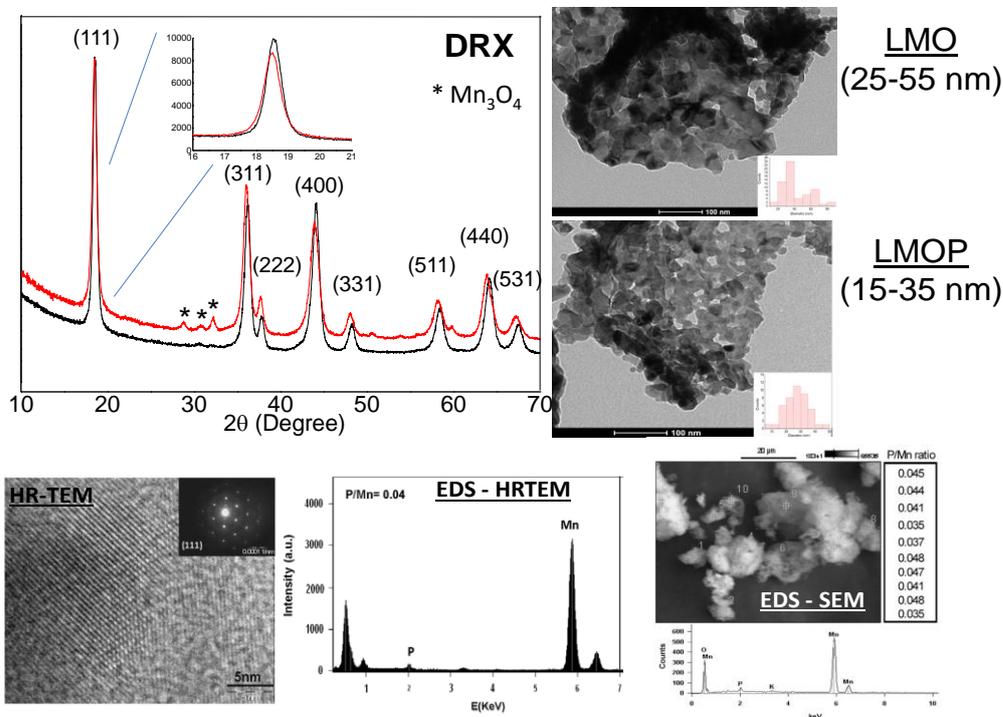
Mediante análisis por DRX fue posible constatar la formación de la fase de espinela  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  para ambos materiales, dopado (LMO) y sin dopar (LMOP). Como se observa de los patrones de difracción de rayos X (DRX), el difractograma correspondiente al óxido dopado presenta un corrimiento de los máximos de difracción hacia menores ángulos y una variación de sus intensidades para los planos (311) y (400). Estas modificaciones se encuentran relacionadas directamente con la influencia del ión fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre el parámetro de la red y el efecto que provoca la presencia del fósforo (P) sobre la dispersión coherente de rayos X que proviene de dichos planos atómicos.

A través de la técnica de Microscopía de Transmisión de Alta Resolución con sonda de EDS (HRTEM-EDS) se verificó la presencia del P a escala nanométrica en el interior de una nanopartícula y no segregado como una fase colateral en la superficie, figura 1. La medición de la relación P/Mn realizada con dicha sonda de EDS arrojó un valor próximo al valor teórico correspondiente a la composición con la que fue preparada la muestra ( $\text{P}/\text{Mn}_{\text{teo}} = 0.05$ ). La presencia del P fue detectada no solo a escala nanométrica sino también se realizó un mapeo a mayor escala a través de EDS acoplado a SEM con lo que fue determinado que la relación de P/Mn es homogénea, figura 1.

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.



**Figura 1:** Patrones de DRX del óxido dopado (rojo) y son dopar (negro). HRTEM de una partícula de LMOP y espectro de EDS de dicha partícula. EDS – SEM de varios puntos de la muestra de óxido dopado.

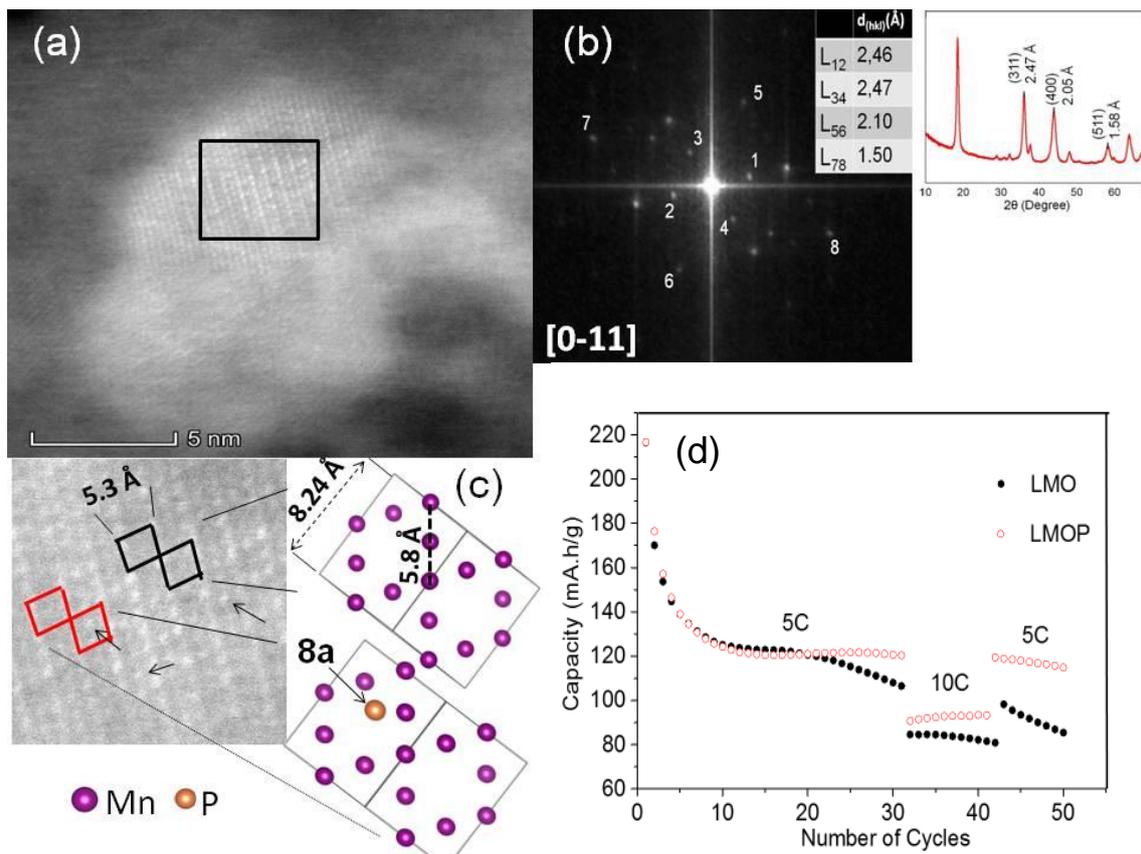
En esta figura se muestra también que a través de la metodología seguida no solo se consigue dopar homogéneamente al material sino también obtener por primera vez nanopartículas de tamaño medio de 25nm, figura 1. Como ha sido expresando en la sección anterior, los materiales dopados con fosfatos reportados hasta la actualidad presentaban tamaños de partículas submicrométricos (1  $\mu m$ - 500nm), por lo que bajar la escala de estas partículas hasta 25nm ha significado un salto enorme en las potencialidades de este material dopado.

La combinación del pequeño tamaño de partícula y el dopaje presenta una influencia notable sobre las propiedades electroquímicas del LMOP por encima de un material sin dopar LMO. Como se muestra en la figura 2c, el material dopado posee una capacidad de almacenamiento de carga que varía poco a partir del ciclo 10 hasta el ciclo 50 a una corriente de 5C. Esto no se evidencia en el material no dopado (LMO) el cual a partir

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTIFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”

DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.

del ciclo 20 manifiesta una pérdida de capacidad considerable, figura 2c. Para corrientes mayores (10C) el material dopado consigue mantener una capacidad de almacenamiento de carga cercana a 90 mAh/g, mientras que la del material no dopado cae por debajo de 80 mAh/g.



**Figura 2:** a) Imagen de STEM del LMOP; b) Patrón de puntos de la FFT y de DRX del material dopado; c) Modelos estructurales del óxido de manganeso y litio orientados en la dirección [0-11]; d) Variación de la capacidad específica vs número de ciclos para el material dopado y sin dopar. Se usó una corriente de ciclado de 5C.

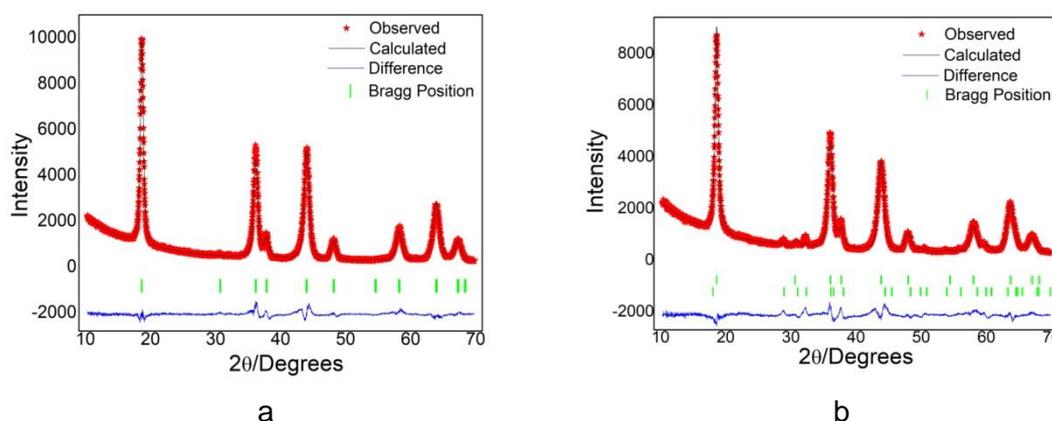
Lo expuesto anteriormente muestra el papel protagonista del dopaje con iones fosfato, principalmente cuando se trata de nanopartículas. Debido a esto, la determinación de su posición y mecanismo de acción se hacen esenciales. En a figura 2a se muestran los grupos de átomos (de Mn) que conforman los diferentes planos cristalográficos que muestra la imagen obtenida en la dirección [0-11], figura 2a. Indexando el patrón de

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”



DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.

puntos obtenidos a partir de la Transformada de Fourier Rápida (FFT), es posible determinar que algunos de estos planos atómicos son el (311), (400) y (511), figura 2c. En la figura 2c se aprecia que la imagen adquirida puede ser representada por un arreglo de rombos los cuales corresponden a una celda unidad del óxido de manganeso y litio. Adicionalmente, se aprecia que algunos de estos rombos poseen un átomo aproximadamente en el centro (indicados por flechas negras), lo cual corresponde al P en una posición que fue la determinada como el sitio 8a de la estructura cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Siendo así, podemos decir que el grupo fosfato se inserta en la estructura del óxido de manganeso y litio en sustitución del tetraedro  $\text{LiO}_4^{3-}$ .



**Figura 3:** Refinamiento estructural por el método de Rietveld de los patrones de rayos X correspondientes a: a) óxido no dopado; b) óxido dopado. El parámetro de la red y volumen obtenidos del análisis para el material no dopado (LMO) fueron:  $a = 8,235 \text{ \AA}$  y  $558,5 \text{ \AA}^3$  respectivamente ( $X^2$  y R fueron:  $X^2 = 5.06$ ,  $R_p = 12.1$ ,  $R_{wp} = 12$  y  $R_{exp} = 5.56$ ). El parámetro de la red y volumen obtenidos del análisis para el material dopado (LMOP) fueron:  $a = 8,263 \text{ \AA}$  y  $564.2 \text{ \AA}^3$  respectivamente. Los factores  $X^2$  y R fueron:  $X^2 = 6.53$ ,  $R_p = 14.54$ ,  $R_{wp} = 15.08$  y  $R_{exp} = 5.98$ .

Dicha asignación se corrobora mediante el ajuste por el método de Rietveld de las posiciones atómicas para el LMO y LMOP, figura 3. La correspondencia entre los valores teóricos y experimentales para ambos ajustes permite garantizar la pertinencia de la asignación estructural realizada.

A partir de medidas de DRX *in-situ* de los electrodos luego de ser sometidos a 30 ciclos de carga/descarga a una corriente de 5C y conociendo la posición del grupo fosfato y las estructuras cristalinas del óxido de partida LMOP y la fases segregadas durante el

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”



DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.

ciclado ( $\gamma$ -MnO(OH) y una fase tipo K-birnesita) es posible proponer que el grupo fosfato actúa como un inhibidor de la degradación del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  pues impone constreñimientos que impiden o dificultan los procesos de transformación de la estructura.

#### 4. Conclusiones

En el presente trabajo se mostró el papel preponderante que presenta el grupo fosfato sobre las propiedades electroquímicas de nanoestructuras del material catódico  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Fue determinada la posición del P en la red cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y a partir del modelo estructural determinado para el óxido dopado, fue posible proponer que el grupo fosfato actúa como un inhibidor de las transiciones de fase que tienen lugar en el material durante el funcionamiento de la batería al imponer constreñimientos en la simetría.

#### Referencias bibliográficas

1. Uttam Kumar Sen, S.S., Pavan Srinivas Veluri, Shivani Singh and Sagar Mitra, *Nano Dimensionality: A Way towards Better Li-Ion Storage* Nanoscience & Nanotechnology-Asia, 2013. **3**: p. 21-35
2. Masashi Okubo, Y.M., Hirotooshi Yamada, Jedeok Kim, Eiji Hosono, Haoshen Zhou, Tetsuichi Kudo, and Itaru Honma, *Fast Li-Ion Insertion into Nanosized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  without Domain Boundaries*. American Chemical Society Nano, 2010. **4**: p. 741 - 752.
3. Y.J. Park, J.G.K., M.K. Kim, H.G. Kim, H.T. Chung, Y. Park, *Electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films: suggestion of factors for excellent rechargeability*. Journal of Power Sources 2000. **87**: p. 69-77.
4. Arabolla, R. et al, *Structural defects in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  induced by gamma radiation and its influence on the Jahn-Teller effect*. Solid State Ionics 2018: p. 77-86.
5. Wohlfahrt-Mehrens, M., *Positive Electrode: Manganese Spinel Oxides*. 2009.
6. Ye, S.H., *Improvement of the high-rate discharge capability of phosphate-doped spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by a hydrothermal method*. Electrochimica Acta, 2010. **55**: p. 2972–2977.
7. R. Arabolla Rodríguez, Y.M.L., E. Pérez Cappe, M.A. Aguilar Frutis, J. Santoyo Salazar, O. Luiz Alves, *A new strategy toward enhancing the phosphate doping in  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathode materials*. Ceramics International, 2014.
8. G. S. White, R.V.J., J. H. Crawford, Jr. , *Optical spectra of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  crystals exposed to ionizing radiation*. J. Appl. Phys, 1981. **53**.

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)

**PLANTILLA OFICIAL PARA LA PRESENTACIÓN DE TRABAJOS  
II CONVENCION CIENTÍFICA INTERNACIONAL  
“II CCI UCLV 2019”**

**DEL 23 AL 30 DE JUNIO DEL 2019.  
CAYOS DE VILLA CLARA. CUBA.**



9. Summers, G.P., *Radiation damage in  $MgAl_2O_4$* . PHYSICAL REVIEW B, 1980. **21**: p. 2578-2584.

Información de contacto  
[convencionuclv@uclv.cu](mailto:convencionuclv@uclv.cu)  
[www.uclv.edu.cu](http://www.uclv.edu.cu)