

## NEW PYROLYTIC/ATRANO ROUTE FOR $\text{LiCoO}_2$ Y $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ CATHODIC ELECTRODES SYNTHESSES<sup>‡</sup>

Jaime Villca<sup>1</sup>, Max Vargas<sup>1</sup>, Waldo Yapu<sup>1</sup>, Mario Blanco<sup>2</sup>, Fabián Benavente<sup>1</sup>, Saúl Cabrera<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, Laboratorio de Ciencia de Materiales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Tel. 59122795878, La Paz, Bolivia

<sup>2</sup>Department of Geology, Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente IIGMA, Laboratorio de Caracterización Estructural de Minerales, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, Campus Universitario, Calle Andrés Bello s/n, Cota-Cota, Tel. 59122793392, La Paz, Bolivia

**Keywords:** *Cathode, Solid-Solid Reaction, pyrolytic, atrane, Synthesis of Materials.*

### ABSTRACT

A new pyrolytic / atrane method for the synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  is proposed, using atrane as precursors. The thermal treatment favors the pyrolysis. The products obtained are compared against the commercial solid-solid method. They have a high crystallinity degree and particle micrometric order; in minor size that in solid state reaction. Both materials synthesized show high potential for their application as cathode in Lithium Ion Batteries.

<sup>‡</sup>*Original Spanish title: Nueva ruta pirolítico/atrano para la síntesis de electrodos catódicos  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$*

\*Corresponding author: [saulcabreram@hotmail.com](mailto:saulcabreram@hotmail.com)

### RESUMEN

Se propone un método novedoso para la síntesis de  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  utilizando como precursores atranos y un tratamiento térmico que favorece el proceso pirolítico (ruta pirolítico/atrano). Dicho método es comparado frente a la ruta solido-solido empleada actualmente para la producción comercial de estos materiales catódicos. Se obtuvieron materiales con alto grado de cristalinidad y de un tamaños de partícula micrométrico, menor al obtenido por la ruta de reacción en estado sólido, promocionándose la formación de productos mono cristalinos. Ambos materiales sintetizados por la nueva ruta tienen alta potencialidad para su uso como material catódico en Baterías de Ion Litio.

### INTRODUCCION

El uso de diferentes artefactos eléctricos como ser Laptops, Cámaras, Celulares, Notebook entre otros, hoy por hoy, utilizan como baterías de Ion Litio, uno de los componentes principales de estos sistemas de almacenamiento son los electrodos, entre ellos uno de los más utilizados a nivel comercial como material catódico es el Oxido de Cobalto Litio ( $\text{LiCoO}_2$ ), el cual salió al mercado en la década de los 90 comercializado por la compañía Sony. Co [1, 2, 3], entre las características que distingue a este material están, su excelente estabilidad cíclica, alta densidad de energía volumétrica, alta capacidad específica, y alto voltaje operacional de celda, en comparación a otros materiales catódicos [4, 5].

Ese material ha sido sintetizado por distintos métodos, entre los cuales los más importantes son: solido-solido, sol-gel, hidrotermal entre otros. Actualmente el método de síntesis mas empleado comercialmente es el de reacción sólido-solido, este método es también empleado para la síntesis de materiales catódicos comerciales como el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{LiFePO}_4$  [3].

Actualmente, Bolivia esta visualizando el desarrollo de este tipo de materiales, principalmente por disponer de grandes recursos evaporíticos, que le están permitiendo visualizar una industria en base a litio [5, 6]. En este trabajo se muestra los productos preliminares de un nuevo proceso de síntesis para la obtención de  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , denominada *ruta pirolítico / atrano*, ambos materiales obtenidos presentan mejor cristalinidad, y un menor

tamaño medio de partícula, en relación a la ruta de reacción en estado solido, parámetros claves para su comportamiento electroquímico.

## RESULTADOS, DISCUSION

En la figura N°1 puede observarse los picos caracterices del  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado por las rutas pirolitico/atranos (RP-LCO) y solido-solido (RS-LCO) a  $800^\circ\text{C}$  y a  $900^\circ\text{C}$  por 18h indexados según la ficha técnica del  $\text{LiCoO}_2$  número 75-0532, el análisis de microdominios cristalino muestra que los productos obtenido por el método Ruta Pirolitico/Atrano - RP presentan un mayor tamaño que los obtenidos por reacción en estado sólido RS, así mismo, los tamaños de partícula obtenidos de una veintena de imágenes de SEM, muestran que el diámetro medio de las partículas obtenidos por el método RP son menores que por medio de la RS (Tabla N° 1).

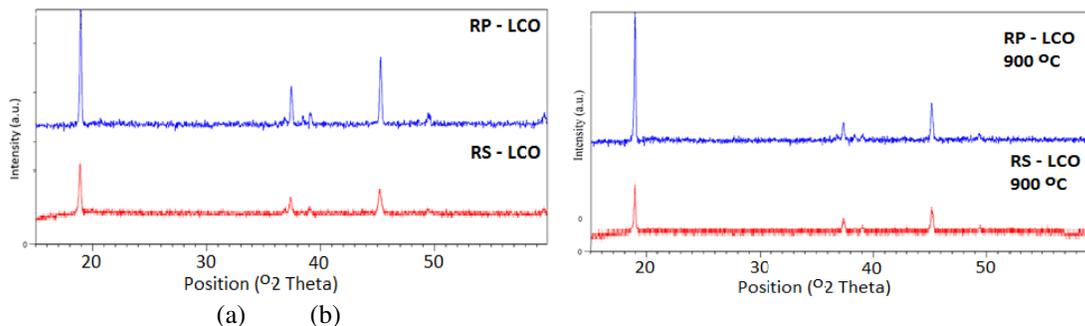


Figura. N° 1: Patrones de DRX de los productos obtenidos: a)  $800^\circ\text{C}$ , y b)  $900^\circ\text{C}$  por 18h, RP-LCO ruta pirolitico/atranos, y RS-LCO ruta reacción del estado sólido

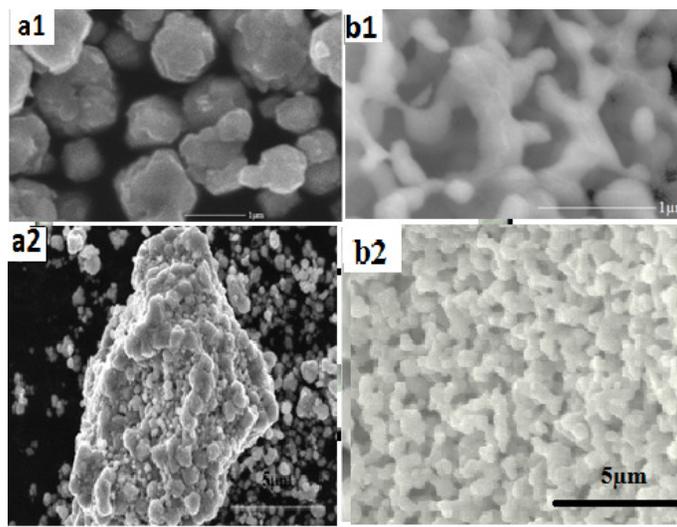


Figura. N° 2: Microimágenes de SEM de los productos obtenidos a  $800^\circ\text{C}$ : a) ruta reacción del estado sólido (RS-LCO), b) ruta pirolitico/atranos (RP-LCO)

En la figura N° 2 y 3 se observa microimágenes de SEM para los productos obtenidos a  $800^\circ\text{C}$ , y  $900^\circ\text{C}$  respectivamente, a ambas temperaturas se identifica que los productos obtenidos por la RP presentan un menor tamaño de partícula, pero así mismo, un mayor grado de sinterización entre las partículas, de hecho un cálculo preliminar sugieren que estas partículas son monocristalinas, en concordancia de su tamaño, y el tamaño de su microdominio cristalino (Tabla N° 1).

En la figura N°4 pueden observarse los picos caracterices del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por las rutas pirolitico/atranos a  $700^\circ\text{C}$  por 10h (RP-LMO700), indexada en la ficha patrón 96-720-4554, donde la cristalinidad de producto RP-LMO700 obtenido es comparable con la reportada por el método de reacción en estado sólidos (6) (Tabla N° 1)

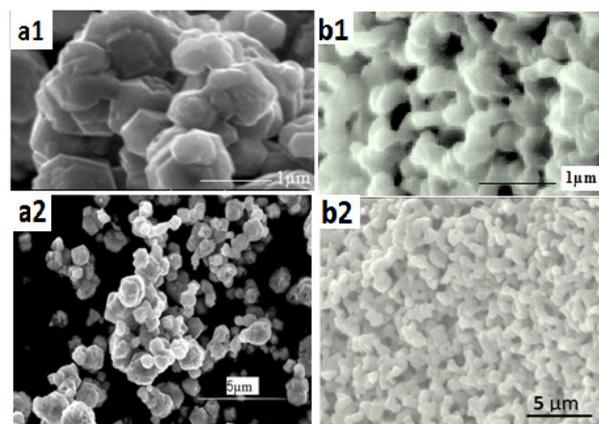


Figura. N° 3: Microimágenes de SEM de los productos obtenidos a 900°C: a) ruta reacción del estado sólido (RS – LCO), y b) ruta pirolítico/atranco (RP – LCO).

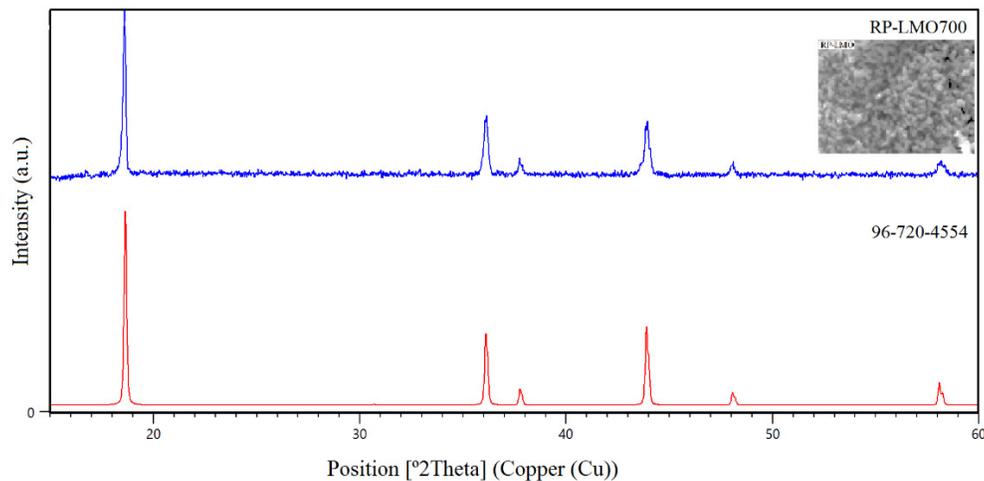


Figura. N° 4: Difractograma de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a 700°C por 10h ruta pirolítico/atranco

Tabla N° 1. Microdominios calculados a partir de DR – X, y tamaños de partículas a partir de SEM para los diferentes productos obtenidos

Muestra	Microdominio Cristalino nm	Tamaño Promedio de la partícula nm
Sólido-sólido 800 °C RS-LCO 18 h	650± 30	1500 ± 500
Pirolítico/atranco 800 °C RP-LCO 18 h	770± 30	650± 200
Sólido-sólido 900 °C RS-LCO 18 h	690± 30	1350 ± 300
Pirolítico/atranco 900 °C RP-LCO 18 h	760± 40	750± 200
Pirolítico/atranco 700 °C RP-LMO 18 h	790± 30	850 ± 300

## CONCLUSIONES

Se ha obtenido el material catódico óxido de cobalto litio ( $\text{LiCoO}_2$ ) y el óxido de manganeso litio ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) utilizando una nueva ruta de síntesis, a partir de precursores atrano – con un tratamiento térmico que promueve un proceso pirolítico – Ruta Pirolítico/Atrano (RP). Los productos obtenidos presentan, en comparación con los sintetizados por reacciones en estado sólido (RS), una mejor cristalinidad, en consistencia con los tamaños de microdominios cristalinos obtenidos, tamaños de partícula menores, consistentes con productos monocristalinos, y en alguna medida una alta sinterización de las partículas. Estas propiedades en los materiales obtenidos son fundamentales para su buen comportamiento como electrodos catódicos en baterías de ion litio.

## SECCION EXPERIMENTAL

Los productos obtenidos por la ruta en reacción en estado sólido (RS) fueron obtenidos a partir de los precursores de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con una pureza del  $\geq 99,9\%$  (Sigma Aldrich),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  con una pureza del  $\geq 99,00\%$  (Sigma Aldrich), con una rampa de calentamiento de  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, y a  $800\text{ }^\circ\text{C}$  o  $900\text{ }^\circ\text{C}$  por 18 hrs. El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  fue sintetizado a partir de  $\text{MnCO}_3 \geq 99,00\%$  (Sigma Aldrich) y  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con una pureza del  $\geq 99,9\%$  (Sigma Aldrich) con una rampa inicial a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas, y posteriormente a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  por 10hr.

Los productos por la ruta pirolítico/atranó (RP) fueron sintetizados a partir de la utilización de precursores atranos – litiatranó, cobaltoatranó, y manganatranó, obtenidos por el método de Cabrera et al (7), homogenizados, y tratados con los mismos procesos térmicos que para reacciones en estado sólido (RS), generándose un proceso pirolítico en el proceso de reacción.

La Caracterización estructural fue realizada mediante difracción de Rayos-X (DR-X) en un difractómetro de polvo Rigaku Geigerflex, y las microimágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) fueron obtenidas en el equipo SEM XL-30 Philips.

## REFERENCIAS

1. Liao Gang, et al, Effect of La Dopant on the Structure and Electrochemical Properties of  $\text{LiCoO}_2$ , Journal of Wuhan University of Technology, 2005.
2. Hu Guo-rong, et al, Structure and electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  synthesized by microwave heating, Journal Central South University, 2004.
3. Yoon Seok et al, Enhanced Stability of  $\text{LiCoO}_2$  Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition, Journal of the Electrochemical Society, 2010.
4. Sina Soltanmohammad and Sirous Asgari, Characterization of  $\text{LiCoO}_2$  Nanopowders Produced by Sol-Gel Processing, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, 2010.
5. Cabrera S., Benavente F., Vargas M., Perspectivas en el Procesamiento de Materiales-Electrodos para Baterías ION Litio en Bolivia, Revista Boliviana de Química, Vol. 29, N°1, 2012.
6. José L. Flores, Eduardo Palenque, Mario Blanco, Saúl Cabrera, Obtención del Material catódico tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ): optimización por reacciones en estado sólido, Revista Boliviana de Química Vol. 30, N°2, 2013.
7. Cabrera et al, Generalized syntheses of ordered mesoporous oxides: the atrane route, Solid State Science, 2 (2000), 405-420.