Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de LiMn2O4 desde salmueras naturales de la puna argentina

Marchini, Florencia

2018-03-19

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Marchini, Florencia. (2018-03-19). Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de LiMn2O4 desde salmueras naturales de la puna argentina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:
Marchini, Florencia. "Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de LiMn2O4 desde salmueras naturales de la puna argentina". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018-03-19.

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

Contacto: digital@bl.fcen.uba.ar



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de $LiMn_2O_4$ desde salmueras naturales de la puna argentina

Tesis presentada para optar al título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires en el área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física

Florencia Marchini

Directores de Tesis: Ernesto J. Calvo
Federico J. Williams

Consejero de Estudios: Fernando Molina

Lugar de trabajo: Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía (INQUIMAE). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Buenos Aires, 2018

Tesis defendida el 19 de Marzo de 2018

A la educación pública.
A mi escepticismo.
A la abuela Neli, que quería una nieta doctora.

.

Resumen

Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de $LiMn_2O_4$ desde salmueras naturales de la puna argentina

En los tiempos que corren, la sociedad se ha tornado ampliamente dependiente de la energía, la cual es obtenida en gran medida a partir de la quema de combustibles fósiles. Desafortunadamente, dicha práctica contribuye de manera significativa al cambio climático por lo que, en un futuro cercano, resulta inminente la transición total hacia el uso de energías renovables. Para ello, es preciso tener la capacidad tecnológica tanto de convertir como de almacenar energías renovables intermitentes a escala masiva.

Dado que hoy en día las baterías de litio – ion constituyen la tecnología de cabecera para el almacenamiento de energía destinada principalmente a electrónica portátil pero también a autos híbridos y eléctricos, el litio constituye un recurso estratégico en el camino hacia un mundo más ecológico y sostenible. Por tanto, en un escenario en el que las baterías de litio ion prometen tener un rol fundamental en el almacenamiento de energías renovables, la extracción de litio desde fuentes naturales debe ser sostenible.

Debido al alto contenido de litio presente en la salmuera de varios salares situados en el noroeste argentino y motivados por la necesidad de contar con un método alternativo de recuperación de litio más rápido, eficiente y ecológico que los utilizados actualmente, hemos desarrollado un método electroquímico de extracción de LiCl a partir de soluciones acuosas y salmueras naturales. Este método está inspirado en el principio de funcionamiento de las baterías de litio – ion, dado que es llevado a cabo en un reactor electroquímico equipado con un electrodo de $LiMn_2O_4$ (LMO) reversible a iones Li^+ y otro de polipirrol, capaz de intercambiar reversiblemente iones Cl^- con la solución.

En la presente Tesis, se presentará el método desarrollado, delineando las principales preguntas y desafíos. Se abordarán aspectos relacionados a la energética del método de recuperación de LiCl y al intercambio de iones litio entre electrodos de LMO y soluciones acuosas incluyendo salmuera natural del

salar Olaroz (Jujuy, Argentina) que fueron estudiados haciendo uso de múltiples técnicas electroquímicas tales como voltametría cíclica (CV), cronoamperometría (CA), técnica de titulación galvanostática intermitente (GITT) y cronopotenciometría (CP), entre otras. El comportamiento Nernstiano de los electrodos de LMO en contacto con soluciones acuosas conteniendo iones Li^+, la descripción termodinámica de las curvas galvanostáticas de carga y descarga de estos electrodos, la determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural y la extracción espontánea de LiCl desde salmuera, son algunos de estos aspectos.

Posteriormente, se incursionará en la discusión sobre los cambios superficiales y estructurales que atraviesa un electrodo de LMO en contacto con distintos electrolitos acuosos conteniendo iones litio y sodio mientras ocurre la intercalación de iones litio dentro de su estructura cristalina. Estos cambios fueron estudiados mediante espectroscopías fotoelectrónicas de rayos X y UV (XPS y UPS) y difracción de rayos X, respectivamente.

También se discutirán aspectos cinéticos de la intercalación de iones litio en la interfaz de electrodos de LMO en contacto con soluciones acuosas y salmuera natural, en base a los resultados obtenidos utilizando espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Finalmente, se presentarán resultados acerca de la estabilidad de electrodos de LMO en soluciones acuosas en los extremos de la ventana de potencial utilizada, evaluando la evolución de O_2 en el extremo anódico y la disolución del óxido que tiene lugar, principalmente, en el extremo catódico.

Los estudios presentados en esta Tesis resultan de gran importancia, tanto por el sustancial aporte al estado del arte del comportamiento de electrodos de LMO en soluciones acuosas y salmuera natural, como por la propuesta de utilizarlos para la recuperación de litio desde fuentes naturales, contribuyendo así al desarrollo de una tecnología alternativa limpia y eficiente de recuperación de litio a partir de salmuera en Argentina.

Abstract

LiCl ELECTROCHEMICAL RECOVERY FROM ARGENTINE NATURAL BRINES USING $LiMn_2O_4$ ELECTRODES

In our times, society has become greatly dependent upon energy, which is largely obtained from combustion of fossil fuels. Unfortunately, this is a major contributor to climate change, making the total transition to alternative renewable energies highly necessary in the near future. To make that possible, it is crucial to have technological capacity to both convert and store intermittent renewable energies at a large scale.

Since lithium-ion batteries have become the leading technology in energy storage to enable portable electronics and electric vehicles, lithium is nowadays a strategic resource in the journey towards a more sustainable world. Hence, whether lithium-ion batteries are expected to play a major role in renewable energy storage, lithium extraction from natural sources must also be sustainable.

Given the high content of lithium in natural brines from altitude salt flats in the northwest of Argentina and driven by the need of a faster, more efficient and environmentally friendly process for lithium recovery, we have developed an electrochemical method to extract LiCl from aqueous solutions and natural brine. This method is inspired on the working principle of Li-ion batteries as it is carried out in an electrochemical reactor containing a $LiMn_2O_4$ (LMO) electrode reversible to Li^+ ions and a polypyrrole electrode reversible to Cl^- ions. In the present Thesis the method will be presented, to outline the main questions, challenges and solutions needed.

Aspects related to the energetics of lithium exchange between LMO electrodes and aqueous solutions including natural brine from Olaroz Salar (Jujuy, Argentina) have been explored with a number of electrochemical techniques such as cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA), galvanostatic intermittent titration technique (GITT) and chronopotentiometry (CP). The nernstian behaviour of LMO electrodes in Li^+ containing electrolytes, a thermodynamic description of galvanostatic charge/discharge curves, the

determination of LiCl activity in natural brine and the spontaneous lithium chloride extraction from natural brine will be presented and hereunder discussed.

Surface and structural studies performed on LMO electrodes in contact with aqueous electrolytes containing lithium and sodium ions during lithium intercalation are then presented. The effect of electrode potential on surface and bulk composition has been explored by X- ray and UV- ray photoelectron spectroscopies (UPS, XPS) and X-ray diffraction (XRD) respectively, confirming that lithium ions are firstly adsorbed onto the electrode surface to later diffuse within its crystal lattice, whereas sodium ions only adsorb onto the surface since they cannot be inserted into the crystal lattice of the oxide in the potential window used.

The latter observations lead us to inspect the kinetic aspects of the intercalation of lithium ions at the interface of LMO electrodes in contact with aqueous solutions and natural brine. Using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), we have focused our study on the effect that different lithium and sodium ion concentrations in solution have on the intercalation kinetics, finding that whereas a high concentration of Li improves it, the presence of Na^+ ions has an inhibiting effect as they adsorb onto the electrode surface and consequently block part of the Li^+ surface adsorption sites.

Finally, results concerning the stability of LMO electrodes in aqueous media in the potential window used shall be discussed, comprising the evolution of O_2 at the anodic end and the dissolution of the spinel taking place, mostly, at the cathodic end.

The studies presented in this Thesis are of great significance as they have substantially contributed both to the current state-of-the-art of LMO behaviour in natural brines and to the development of a clean, fast and efficient alternative technology for lithium recovery from brines in Argentina.

Agradecimientos

A las instituciones y políticas públicas que hicieron que esto sea posible. Gracias por una educación pública y de calidad, que me moldeó como profesional y como persona. Se suele decir que la educación pública es gratuita, pero en realidad hay todo un pueblo sosteniéndola. Gracias a ese pueblo, por este enorme tesoro que siento que no merezco. Me comprometo a trabajar cada día en pos de saldar esa deuda.

A la FCEN; oficina, laboratorio, aula, casa y comunidad que me aloja desde hace más de 10 años. Al CONICET, por apostar a mi formación otorgándome una beca doctoral que me permitió vivir y formarme haciendo lo que me gusta.

A mis directores, Ernesto y Federico, por enseñarme a caminar en el mundo de la ciencia. Por el apoyo, las oportunidades, la paciencia, la confianza. Por dejarme chocar contra la pared algunas veces, las necesarias. Por el empuje constante para que un día salga andando solita. Estaré eternamente agradecida por todo lo que me llevo de ustedes en estos años.

A mis compañeros de laboratorio, porque fuimos verdaderos compañeros en esta etapa de nuestras vidas. A los que siguen por acá y a los que también siguen pero en otra parte del globo terráqueo. Gracias por 5 años inolvidables de ciencia y amistad.

Al todo el personal del DQIAQF y de INQUIMAE, a los CPA y las secretarias y especialmente a Alejandra, Andrea y Leo Mc Giver Cantoni; gracias por la buena predisposición y por tener para todo una solución bajo la manga.

A papá y mamá, que me enseñaron a dar los primeros pasos y de a poco me soltaron las manos, pero se quedaron siempre cerca. Gracias por cuidarme y ser felices viendo cómo después aprendí a correr y me subí a una bicicleta y después a un auto y después también a un par de aviones. Gracias a mis hermanos, hermanas cuñadas y sobrinos, por estar siempre, cerca o lejos, disfrutando conmigo y sonriendo a la par.

A mis amigos, que vivieron de cerca la relación amor/odio que mantuve con el litio durante estos años y a la vez, hicieron que me olvide de él cuando fue necesario.

A mis alumnos, por enseñarme.

A mi familia de negritas, por ser siempre el lugar donde quiero estar y ser hogar a donde sea que estemos. Y entre ellas a Ana, mi compañera de viaje en esta vida, gracias por elegir volar conmigo y por el amor inagotable, desinteresado y diversificado de mil maneras.

A Buenos Aires, porque al final te quiero y te voy a extrañar.

Y a mi espíritu inquieto, gracias por el viaje

y por traerme hasta acá.

Flor

Abreviaturas

CE	Electrodo auxiliar o contraelectrodo
CPE	Elemento de fase constante
CV	Voltamperometría cíclica
DEMS	Espectrometría de masas diferencial electroquímica
DRX	Difracción de rayos X
EIS	Espectroscopía de impedancia electroquímica
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
EQCM	Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo
GITT	Titulación galvanostática intermitente
ICP	Plasma de acoplamiento inductivo
LMO	$LiMn_2O_4$, óxido de litio y manganeso
OM	Orbitales moleculares
PLD	Depósito por laser pulsado
Ppy	Polipirrol
PVDF	Polifluoruro de vinilideno
R_0	Resistencia no compensada del electrolito
R_{ct}	Resistencia a la transferencia de carga
RE	Electrodo de referencia
SEI	Surface electrolyte interface
UHV	Ultra alto vacío
UPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV
WE	Electrodo de trabajo
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

"Until we solve the problem of helping modern society reduce its dependence on fossil fuels...there's work to be done."

- John B. Goodenough.

Índice

1. Introducción

1.1 Litio, Aspectos generales 21

Descubrimiento 21

Propiedades físicas y reactividad 22

1.2 Usos, aplicaciones y mercado 23

Usos y aplicaciones 23

El litio en sistemas de almacenamiento de enrgía 25

Mercado de litio en el mundo 27

1.3 El litio en la naturaleza 29

El litio en sudamérica 29

1.4 Extracción de litio desde fuentes naturales 30

Extracción de litio desde rocas y minerales 30

Extracción de litio desde salmueras naturales 31

- Procesos industriales de extracción de litio de salares de altura 31
- Métodos alternativos 33

1.5 $LiMn_2O_4$ para la intercalación reversible de Li^+ 36

1.6 Objetivos de esta tesis 39

REFERENCIAS 40

2. Materiales y métodos experimentales

2. 1 Métodos instrumentales 45

2.1.1 Técnicas electroquímicas 45

Procesos de electrodo 46

Cronoamperometría (CA) 48

Voltamperometría cíclica (CV) 49
Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) 52
Cronopotenciometría (CP) 55
Titulación galvanostática intermitente (GITT) 57
2.1.2 Espectroscopías fotoelectrónicas 58
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) 61
Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV (UPS) 62
2.1.3 Difracción de rayos x 63
Difracción de rayos X de polvo (DRX) 63
2.1.4 Otras técnicas 64
Cromatografía iónica 64
Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) 64
Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) 66
2. 2 Materiales y reactivos 66
2.2.1 Reactivos 66
2.2.2 Preparación de electrodos 67
Electrodos de $LiMn_2O_4$ 67
- Síntesis de $LiMn_2O_4$ por método cerámico 67
- Electrodos de tinta de LMO 69
- Electrodos de Pt – LMO 69
- Electrodos de LMO policristalino por depósito de láser pulsado (PLD) 70
Electrodos de polipirrol (Ppy) 71
2.3 Referencias 73

3. Recuperación de LiCl desde salmuera natural

3. 1 Introducción 75
3. 2 Resultados y discusión 76
3.2.1 Descripción del método electroquímico propuesto 76

3.2.2 Límites de estabilidad del sistema electroquímico 78
Estabilidad en el extremo catódico 78
Estabilidad del LMO en el extremo anódico 80
3.2.3 El sistema $LiMn_2O_4$ - Polipirrol en salmuera natural 83
$LiMn_2O_4$ en salmuera natural 83
Polipirrol en salmuera natural 83
Estabilidad y reproducibilidad del sistema 86
Contraelectrodos: otras alternativas 89
3.2.4 Prueba de concepto 90
Selectividad del método frente a iones Na^+ 93
3. 3 Conclusiones 95
3. 4 Experimental 96
3. 5. Referencias 98

4. Aspectos energéticos

4. 1 Introducción 103
4.2 Resultados y discusión 106
4.2.1 Potencial de electrodo en $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$) 106
Curvas potenciométricas de electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$) 107
Potencial de electrodo y composición del sólido 109
Potencial de electrodo y concentración de iones Li^+ en solución 113
4.2.2 Aspectos energéticos de la recuperación de LiCl desde salmuera natural 120
Trabajo eléctrico de un ciclo de recuperación de LiCl desde salmuera natural 120
- Determinación del trabajo eléctrico asociado a un proceso redox a partir de datos experimentales 120
- Trabajo eléctrico asociado a las etapas electroquímicas de la recuperación de LiCl desde soluciones acuosas 123

Descarga contra una resistencia de la celda LMO-Polipirrol 126

Bomba entrópica para la recuperación de LiCl a partir de salmuera natural 129

Límite termodinámico para la concentración de LiCl en la solución de recuperación. Actividad de LiCl en salmuera natural 133

- Electrodos de $Li_xMn_2O_4$ sensibles a iones Li^+ 134
- Determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural 136

4. 3 Conclusiones 139

4. 4 Experimental 141

4. 5 Referencias 147

5. Aspectos superficiales y estructurales

5.1 Introducción 151

5.2 Resultados y discusión 153

5.2.1 Caracterización de la estructura cristalina y la superficie de electrodos de $LiMn_2O_4$ 153

Estructura cristalina 153

Superficie 154

5.2.2 Superficie y estructura del $LiMn_2O_4$ en el intercambio reversible de Li^+ con soluciones acuosas 160

Reversibilidad de carga y descarga 160

Efecto del potencial de electrodo sobre la estructura cristalina y la composición superficial 168

5.2.3 Selectividad estructural y superficial frente a iones Na^+ 172

Intercalación de iones Na^+ en LMO 172

Adsorción de iones Na^+ en LMO 175

5. 3 Conclusiones 179

5. 4 Experimental 181

5. 5 Referencias 182

6. Aspectos cinéticos

6. 1 Introducción 187

6. 2 Resultados y discusión 188

6.2.1 Transporte de Li^+ en electrodos de $LiMn_2O_4$ 188

Modelo de difusión acotada y coeficiente de difusión de Li^+ en $LiMn_2O_4$ 188

Limitación difusional y pérdida de capacidad reversible 192

6.2.2 Procesos de transferencia de carga en la interfase de electrodos de $LiMn_2O_4$ en contacto con electrolitos acuosos y salmuera natural 195

Efecto del potencial de electrodo y de la concentración de Li^+ en la cinética de transferencia de carga 195

Cinética de transferencia de carga en presencia de iones Na^+ 204

6. 3 Conclusiones 206

6. 4 Experimental 208

6. 5 Referencias 209

Anexo 6 212

7. Discusión, conclusiones y perspectivas

7.1 Discusión general y conclusiones 213

7.2 Perspectivas y trabajo a futuro 219

Capítulo 1

Introducción

1.1 Litio, Aspectos generales

El litio, de configuración electrónica $1s^2\ 2s^1$ y masa molar de 6,941 gramos, es el metal más liviano de la familia de los metales alcalinos en la tabla periódica. En la naturaleza se encuentra como mezcla isotópica de Li-6 y Li-7, siendo este último el más abundante (92,5 %). Es un metal blando, plateado, de bajo punto de fusión (180,5°C) y, aún en estado sólido, su densidad es casi la mitad de la del agua (0,534 g/cm^3).

Descubrimiento

El litio fue descubierto en 1817 por Johan August Arfvedson, discípulo de Jöns Jacob Berzelius y formado en mineralogía en la universidad de Uppsala, Suecia. El hallazgo ocurrió durante el análisis de un nuevo mineral, la petalita, que había sido descubierto años antes en una mina de hierro en la isla de Utö, archipiélago de Estocolmo. El análisis del contenido del mineral reveló la presencia de oxígeno, silicio, aluminio, y otro componente que, cuando logró ser caracterizado, se demostró que se trataba de un elemento nuevo con todas las características de un metal alcalino. Hoy en día se sabe que la petalita es un compuesto de fórmula es $LiAlSi_4O_{10}$, en perfecto acuerdo con las observaciones de Arfvedson. A este nuevo elemento, Berzelius lo denominó "Lithion" (del griego "lithos", piedra), pensando que sólo se encontraba en el reino mineral, a diferencia del sodio y el potasio[1,2]. Poco tiempo después Arfvedson también encontró litio en los minerales espodumeno ($LiAlSi_2O_6$) y lepidolita $K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$ y, en simultáneo, comenzó a trabajar en la preparación de sus primeras sales. Rápidamente logró obtener acetato de litio, cuyo tratamiento térmico permitió preparar el carbonato, de escasa solubilidad

en agua. También logró la síntesis del sulfato, bicarbonato, nitrato, cloruro, tartrato, borato e hidróxido[2].

Propiedades físicas y reactividad

En los metales alcalinos, el único electrón *s* de valencia se encuentra fuertemente apantallado de la fuerza atractiva del núcleo y su energía de ionización resulta relativamente pequeña respecto al resto de elementos de la tabla periódica. Aún así, el litio posee una primer energía de ionización de 520 kJ/mol, siendo esta la más alta en su grupo. La entalpía de de sublimación del litio (155,2 kJ/mol) también es la más elevada entre los metales alcalinos. Sin embargo, posee una característica distintiva: con un radio iónico de 0,76 Å, el ion Li^+ es excepcionalmente pequeño y su elevada relación carga/radio es comparable a la del Mg^{2+}. Por esta razón, su solvatación es un proceso termodinámicamente favorable, presentando una entalpía de hidratación de -559 kJ/mol, la más negativa de todo el grupo. Todas estas observaciones combinadas se reflejan en un potencial de reducción muy negativo para el litio metálico ($E° = -3,05$ V vs. ENH), razón central de su alta reactividad, tanto frente a sustancias orgánicas como inorgánicas[3].

El litio metálico reacciona con oxígeno para formar óxido (Li_2O) y peróxido (Li_2O_2) y, a altas temperaturas (500°C), reacciona fácilmente con hidrógeno para formar hidruro de litio. También reacciona en forma directa con carbono para producir carburo de litio y se combina fácilmente con halógenos formando halogenuros. El litio es el único metal alcalino capaz de reaccionar con el nitrógeno atmosférico a temperatura ambiente produciendo nitruro de litio (LiN), de color negro. Esto da origen a una película de LiN que pasiva la superficie del metal expuesto al aire, haciendo que su reacción con agua para producir hidrógeno e hidróxido de litio no sea explosiva (como lo es en el caso del sodio), si bien es vigorosa[3].

Las sales de litio con aniones pequeños son excepcionalmente estables, debido a sus elevadas energías reticulares, mientras que las sales de aniones grandes son relativamente inestables debido a deficiencias de empaquetamiento, entre iones de tamaños muy diferentes. Así, por ejemplo, el LiH es estable hasta los 900°C, mientras que el NaH se descompone a los 350° C. El Li_3N es estable, mientras que el Na_3N no existe por encima de los 25°C. El LiOH se descompone a temperaturas elevadas, pasando a Li_2O, mientras que los demás hidróxidos

alcalinos subliman sin modificarse y el Li_2CO_3 es mucho menos estable térmicamente que los otros carbonatos alcalinos. También las solubilidades de muchas sales de litio se parecen a las de los compuestos análogos de magnesio[3].

1.2 Usos, aplicaciones y mercado

Usos y aplicaciones

Poco después de conocida su existencia, el litio fue un elemento poco utilizado debido a un escaso interés científico y tecnológico. El metal puro fue obtenido por Robert Bunsen en la Universidad de Heidelberg, casi cuarenta años posterior a su descubrimiento y su producción comercial comenzó recién en la década de 1920. Hacia 1930, los trabajos pioneros de Georg Wittig y Karl Ziegler despertaron el interés por la química organometálica del elemento, abriendo una nueva línea de posibles aplicaciones. Posteriormente, luego de la Segunda Guerra Mundial el litio volvió a estar en el foco de atención por su uso en el proyecto Teller-Ulam para el desarrollo de la bomba de hidrógeno[4].

Con el correr de los años, la industria del litio se ha extendido ampliamente. Actualmente, tanto el litio metálico como muchos de sus compuestos son utilizados en la formulación de grasas lubricantes, en la preparación de aleaciones muy livianas y resistentes, en cementos y cerámicos, en la mezcla electrolítica utilizada para la obtención de aluminio, en sistemas de refrigeración y purificación de aire, en óptica y fotónica, en la síntesis de fármacos y agroquímicos, en los procesos de fabricación de plásticos y gomas sintéticas, en la industria farmacéutica y hasta en tecnología nuclear. Pero su impacto más reciente sin dudas lo tuvo el empleo de litio en sistemas de almacenamiento y conversión de energía. La batería de litio – ion es hoy en día una tecnología con más de dos décadas de desarrollo, empleada principalmente para suministrar energía a dispositivos electrónicos portátiles y, más recientemente, a automóviles eléctricos.

A continuación, se describen brevemente algunos de los usos y aplicaciones del litio metálico y sus compuestos en diversas áreas industriales[5].

Vidrios, cerámicos, esmaltes y cementos. Los compuestos de litio son vastamente empleados en la producción de materiales cerámicos, cerámicos tradicionales, esmaltes, cementos tipo Portland, cementos de alta alúmina, vidrios y hasta esmaltes dentales. El óxido de litio se usa ampliamente como fundente para procesar la sílice, reduciendo su punto de fusión y viscosidad y dando lugar a esmaltes con propiedades físicas mejoradas. De todas las aplicaciones de los compuestos de litio, ésta probablemente sea la más extendida a nivel mundial. Los esmaltes que contienen óxidos de litio se usan para utensilios de cocina. Para este propósito, generalmente se utiliza carbonato de litio (Li_2CO_3) dado que fácilmente puede ser convertido en óxido al calentar.

Lubricantes y grasas. El hidróxido de litio es una base fuerte que, cuando es calentado con un ácido graso, produce un jabón. El jabón de litio es utilizado como espesante de aceites para la fabricación de grasas lubricantes para diversos propósitos. Los dos jabones más comunes de litio empleados en la industria de las grasas son el estearato de litio y el 12-hidoxi-estearato de litio[6].

Industria farmacéutica. Distintas sales de litio han sido utilizadas desde hace más de un siglo para el tratamiento de gota y otras enfermedades reumáticas. El carbonato y el sulfato de litio tienen un uso central en el tratamiento del trastorno bipolar.

Metalurgia. Los compuestos de litio son ampliamente utilizados en metalurgia como fundentes. El carbonato de litio se utiliza en la fundición de hierro, mientras que el fluoruro de litio se utiliza como un aditivo para fundiciones de aluminio[7]. Además, el litio metálico promueve la fusión de metales durante el proceso de soldadura y elimina la formación de óxidos mediante la absorción de impurezas.
Por otra parte, las aleaciones de litio con metales como aluminio, cadmio, cobre y manganeso resultan ultralivianas y resistentes, con aplicaciones en la industria aeronáutica y aeroespacial[8] .

Pirotecnia. Los compuestos de litio se usan como colorantes y oxidantes en fuegos artificiales rojos y bengalas.

Purificación de aire. La higroscopicidad del cloruro de litio y bromuro de litio permite su empleo como desecante de corrientes gaseosas. Por otra parte, el hidróxido de litio y el peróxido de litio son las sales más utilizadas para la eliminación del dióxido de carbono y la purificación del aire en espacios cerrados y reducidos, tales como naves espaciales y submarinos. El hidróxido de litio absorbe dióxido de carbono del aire formando carbonato de litio, y se prefiere a otros hidróxidos alcalinos por su bajo peso. El peróxido de litio en presencia de agua no solo reacciona con el dióxido de carbono para formar carbonato de litio, sino que también libera oxígeno.

Óptica y fotónica. Los monocristales de fluoruro de litio son transparentes y se utilizan en óptica IR y UV. El niobato de litio ($LiNbO_3$) tiene aplicaciones en óptica no lineal y es uilizado en la industria de telecomunicaciones.

Química orgánica y de polímeros. Los compuestos de organolitio, preparados a partir de litio metálico y un haluro de alquilo, son ampliamente utilizados en la producción de polímeros (como catalizadores e iniciadores) y productos químicos especializados (como bases fuertes y reactivos en la formación de enlaces carbono-carbono).

Tecnología nuclear. El Li-6 se emplea en la producción de tritio y como absorbente de neutrones en la fusión nuclear. El deuteruro de litio fue el combustible de fusión en las primeras versiones de la bomba de hidrógeno.

Aplicaciones militares. El litio metálico y sus hidruros complejos, como el $Li[AlH_4]$, se utilizan como aditivos de alta energía en la propulsión de cohetes. El hidruro de litio y aluminio también puede usarse como combustible sólido de naves espaciales. El hidruro de litio que contiene litio-6 se usa en armas termonucleares, donde sirve como combustible en la etapa de fusión de la bomba.

El litio en sistemas de almacenamiento de energía

La baja masa molar del litio combinada con su un alto potencial de oxidación, se traducen en una enorme densidad gravimétrica de energía. Esta es la razón por la cual este elemento resulta ideal para almacenar electricidad en forma

química, tanto en baterías primarias (desechables o no recargables) como secundarias o recargables.

Baterías de Litio-metal. Las baterías primarias, también conocidas como "baterías de Litio-metal", son celdas galvánicas que se caracterizan por el empleo de litio metálico como ánodo, combinado con distintos cátodos y electrolitos. Estos dispositivos comenzaron a comercializarse a partir de la década de 1970 y se distinguen de otras baterías por su alta densidad de carga, que le otorga una larga vida útil. Dependiendo de sus componentes, estas baterías pueden alcanzar voltajes de 1,5 V (comparable a una batería de zinc-carbono o alcalina) a aproximadamente 3,7 V.

En la descarga de una batería de Litio-metal, el litio metálico del ánodo se oxida produciendo iones litio que difunden por un electrolito orgánico hasta intercalarse en la estructura cristalina del cátodo. La recarga es inviable, puesto la regeneración del litio metálico no ocurre de manera uniforme, dando lugar a la formación de dendritas que pueden crecer, incluso, hasta cortocircuitar los dos electrodos.

Tanto el cátodo como el electrolito pueden ser de distinta naturaleza. Los electrolitos utilizados son típicamente orgánicos (carbonatos de alquilo son los más frecuentes), ya que admiten una mayor ventana de potencial que los electrolitos de base acuosa, lo cual se traduce en un mayor voltaje del dispositivo. Según el material de cátodo empleado, se tendrán distintas celdas entre las que pueden mencionarse Li-MnO_2, Li-SO_2, Li-I_2, Li-FeS_2. Li-$SOCl_2$, Li-V_2O_5, Li-NiCoO, etc[9].

En electrolitos no acuosos, el litio metálico reacciona con el solvente y la sal descomponiéndolos y dando origen a una capa delgada de productos de descomposición (denominada SEI del inglés "solid electrolyte interface") que se forma sobre la superficie del ánodo. Si bien este fenómeno puede parecer indeseado, dado que dicha capa es un aislante eléctrico pero conductor de iones litio, impide que prosiga la reacción de descomposición y protege dicho electrodo. La formación de esta película protectora del litio en carbonatos de alquilo es la razón del éxito y seguridad de las baterías de Litio-metal. Sin embargo, las corrientes de descarga extremadamente altas que ofrecen pueden provocar un sobrecalentamiento de la batería, ruptura e incluso una explosión.

Las baterías primarias de litio tienen aplicación en muchos dispositivos de larga duración, como marcapasos y otros implantes médicos electrónicos. Estos dispositivos usan baterías especializadas de yoduro de litio diseñadas para durar 15 o más años. También pueden usarse en reemplazo de las pilas alcalinas normales en muchos dispositivos electrónicos, como relojes y cámaras, aunque son más costosas.

Baterías de Litio-ion. Casi dos décadas después de la aparición de las baterías Litio-metal en el mercado, la empresa Sony lanzó la en 1991 primera batería recargable de Litio-ion comercial, para alimentar teléfonos celulares y computadoras portátiles. Estos dispositivos no emplean litio metálico (por lo que resultan más seguras que sus predecesoras) y tanto el electrodo negativo como el positivo son materiales capaces de intercalar iones litio en su estructura. Típicamente, el ánodo es de grafito y el cátodo es un compuesto de intercalación. Generalmente se trata de un óxido, sulfato o fosfato de un metal de transición, entre los que se pueden nombrar al $LiCoO_2$, $LiFePO_4$ y $LiMn_2O_4$[9]. El desarrollo de estos materiales es atribuido principalmente a John Goodenough, en la década de 1980. Durante la descarga de la batería, los iones litio se desintercalan del ánodo (C), difunden por el electrolito y se insertan en la estructura cristalina del cátodo ($LiMO_2$).

El desafío por delante que debe enfrentar la ciencia y la industria en torno a estos dispositivos, es la extensión de su uso a sistemas de almacenamiento de energía a mayor escala, capaces de alimentar autos 100% eléctricos y tener un rol central en la acumulación de energías renovables para redes de electrificación.

Mercado del litio en el mundo

El consumo de litio se expresa en toneladas de carbonato de litio, aunque este metal habitualmente se comercializa en forma de soluciones concentradas de sus sales o de concentrados minerales, en forma de metal, o como alguno de sus compuestos (especialmente LiCl, Li_2CO_3, Li(OH)), dependiendo muchas veces de su uso final. Todas las aplicaciones mencionadas condujeron a un aumento drástico del consumo mundial de litio en los últimos 100 años,

habiendo siendo éste (expresado en equivalente a carbonato de litio) de unas 100 toneladas a principios del siglo XX y de 70.000 toneladas al comienzo este siglo[10]. La Tabla 1.1 muestra cómo se divide el mercado mundial del litio en las distintas actividades industriales[5]

Aplicación	
Vidrios y cerámicos	32 %
Baterías	35 %
Grasas y lubricantes	9 %
Fundente	5 %
Tratamiento de aire	5 %
Polímeros	4 %
Industria del aluminio	1 %
Industria farmacéutica	< 1 %
Otros usos	9 %

Tabla 1.1. Estimación de usos de litio en el mundo durante 2015[5]

Como puede verse en la tabla, el litio destinado a baterías ya ocupa el primer lugar entre los usos del elemento. A principios del siglo XXI y en un contexto de creciente carestía de combustibles fósiles y de mayor conciencia ambiental, la industria automotriz comenzó a producir vehículos parcial o totalmente propulsados a electricidad con baterías recargables de Litio-ion. Por tal razón, el mercado de baterías que en 2009 representaba el 24% del mercado global de litio, pasó a abarcar un 35% para 2015[11]. De las baterías de Litio-ion producidas en 2012, apenas el 7% estuvieron destinadas a autos eléctricos. En 2014 este porcentaje aumentó a un 24% y creció aún más hacia 2016, alcanzando el 50%[10,11].

En un contexto de necesidad inminente de mitigar la contaminación y el calentamiento global que tiene asociado el uso de combustibles fósiles, se proyecta que las baterías de Litio-ion tendrán un rol clave en el almacenamiento de energías renovables intermitentes en un futuro cercano. Esto lo vuelve un recurso estratégico de enorme valor, al punto que ha llegado a decirse que el litio se ha convertido en un metal tan precioso como el oro[12].

Según las estadísticas más recientes[11,13], los cuatro principales países productores de litio son, Australia (con el 40% de la producción mundial), Chile (38%), Argentina (11,4%) y China (6,6%). Se estima que alrededor del 70% de

las reservas mundiales de litio se encuentran en salmueras de salares de altura, en una región de la cordillera de los andes denominada "Triángulo del Litio", conformada por una porción del noroeste argentino, norte de Chile y sudoeste de Bolivia[14]. De esas reservas, alrededor del 20% se localizan en la puna argentina. Argentina. Estos números ponen en perspectiva el alto valor estratégico que tiene el litio en nuestro país.

1.3 El litio en la naturaleza

El litio puede ser encontrado en la litósfera, formando parte de rocas y minerales y en la hidrósfera, disuelto en agua de mar, salares y ríos. La concentración media de litio en la corteza terrestre se estima en 20 ppm[15] y está mayormente localizada en rocas ricas en SiO_2. Según la Asociación Internacional de Mineralogía hasta el momento hay identificados 114 minerales que contienen litio en su fórmula estructural, de los cuales sólo 13 pueden encontrarse en Argentina sólo 13 han sido fehacientemente reconocidos[16].

La lixiviación de rocas es, a grandes rasgos, una de las razones principales de la presencia de litio en ríos y salares. Los grandes ríos del planeta exhiben bajas concentraciones medias disueltas que rondan los 10 ppm[17]. El litio en solución alcanza concentraciones mucho más altas en las salmueras de determinados salares continentales, entre los que pueden mencionarse el salar Uyuni en Bolivia, el salar de Atacama en Chile, el salar Olaroz, en argentina y otros salares fuera de Sudamérica, como el Zabuye en China, y el Silver Peak en Estados Unidos. Estos salares, cuyas concentraciones medias varían entre 200 y 4000 ppm, son una parte sustancial de las fuentes que alimentan la producción mundial de litio. El litio también está presente en agua de mar, en concentraciones del orden de los 0,18 ppm[17], pero su recuperación aún resulta compleja y costosa.

El litio en Sudamérica

La región denominada "Triángulo del Litio" conformada por el noroeste argentino, el norte de chile y el sur de Bolivia, abarca los salares de la puna argentina, el salar Uyuni (Bolivia) y el salar Antofagasta (Chile). Entre los

salares argentinos ricos en litio se destacan Hombre Muerto (Catamarca), Olaroz-Cauchari (Jujuy) y Rincón (Salta). En la Tabla 1.2 se muestran las composiciones promedio de los salares más importantes de dicha región. Cabe aclarar que las consignadas son concentraciones medias, ya que la salmuera es un recurso líquido y la dinámica de sus componentes en el salar es compleja.

	Atacama	Uyuni	Hombre Muerto	Cauchari	Olaroz	Rincón
Na^+	7,60	8,75	9,79	9,55	9,46	9,46
K^+	1,85	2,72	0,617	0,47	0,656	0,66
Li^+	0,150	0,035	0,062	0,082	0,033	0,033
Mg^{2+}	0,98	0,65	0,085	0,131	0,323	0,303
Ca^{2+}	0,031	0,046	0,053	0,034	0,059	0,059
Cl^-	16,04	15,69	15,80	14,86	18,06	16,06
SO_4^{2-}	1,65	0,85	0,853	1,62	1,015	1,015
BO_3^{3-}	0,064	0,020	0,035	0,076	0,040	0,040

Tabla 1.2. Concentración molar de los iones mayoritarios en salmueras de salares ricos en litio pertenecientes a la puna argentina, Bolivia y Chile[18].

1.4 Extracción de litio desde fuentes naturales

Extracción de litio desde rocas y minerales

Históricamente, el litio ha sido obtenido o bien desde minerales rocosos o de salmueras de salares continentales. Aunque el litio puede ser encontrado en una amplia gama de minerales, sólo algunas poseen valor económico, siendo los más relevantes el espodumeno, la ambligonita, la petalita y la lepidolita.

La química minera si bien es robusta, implica procesos costosos y, en general, altamente contaminantes. El procesado de minerales comprende la molienda, flotación, separación visual y magnética para llegar a concentrados de alrededor de 4-6% de Li_2O que luego se tratan en horno y extraen por química húmeda con ácidos. La purificación posterior para eliminar impurezas de calcio, magnesio, aluminio y hierro, se lleva a cabo por precipitación y concentración mediante resinas de intercambio iónico, evaporación, cristalización,

carbonatación, electrodiálisis, etc. De estos procesos se obtiene principalmente Li_2CO_3, LiCl, LiOH y litio metálico[19].

La mayor parte de la extracción de litio desde rocas y minerales se lleva a cabo en Australia, aunque también existen depósitos de estos minerales en Estados Unidos, Rusia, China, Brasil, Argentina, entre otros. Entre ellos, China es el único que produce cantidades importantes de carbonato e hidróxido de litio a partir de concentrados minerales, fundamentalmente espodumeno importado de Australia. En nuestro país hubo una incipiente actividad extractiva de litio a partir de depósitos de espodumeno en la provincia de Córdoba, pero en la actualidad toda la actividad está centrada en los salares del norte argentino[18].

Extracción de litio desde salmueras naturales

Procesos industriales de extracción de litio de salares de altura

La extracción de litio desde salares de altura se realiza a escala industrial mediante un método evaporítico basado en la evaporación de agua de la salmuera y consecuente recristalización fraccionada de diferentes sales de litio, sodio, potasio y magnesio. Una vez alcanzada la composición requerida, la salmuera es bombeada hacia una planta de tratamiento donde es procesada hasta obtener el compuesto de litio de interés[18].

La primera etapa del proceso es la evaporación de la salmuera bajo radiación solar con precipitación de sales simples como halita (NaCl), silvita (KCl) o bischofita ($MgCl_2\,6H_2O$) y dobles como carnalita ($KMgCl_3\,H_2O$), silvinita (NaCl KCl), etc. En esta etapa, la salmuera que se encuentra por debajo de la capa de sal en los salares de altura es bombeada hacia piletas (o "pozas") de gran área y baja profundidad (30 cm), cuyo lecho se encuentra recubierto por una lámina plástica unida a la poza por termo fusión. La salmuera es dejada allí durante un cierto tiempo (semanas a meses) hasta alcanzar una composición determinada, para luego ser bombeada desde esa poza hasta la siguiente. De ese modo, la salmuera pasa por una sucesión de pozas de evaporación secuencial hasta alcanzar una concentración aproximada de 6% de LiCl, instancia en la cual es ingresada en la planta de tratamiento[18].

El tiempo transcurrido desde el bombeo de salmuera en la primera poza hasta el ingreso de dicha salmuera en la planta de tratamiento puede ir, dependiendo de condiciones climáticas, desde los 8 meses hasta el año. La significativa cantidad de agua evaporada en ese tiempo (un millón de litros de agua si se considera una concentración media de litio de 1 g/l), trae aparejado un enorme impacto ambiental en el ecosistema, dado que ocurre en una región de gran aridez.



Figura 1.1. Foto aérea de las pozas de evaporación en el salar Hombre Muerto (Salta)[18].

En la planta de tratamiento, a la salmuera concentrada se le agrega cal, a fin de precipitar el magnesio. El proceso posterior una vez separados el Mg, Ca y B, depende del compuesto de litio que se desee obtener. El agregado de soda Solvay permite obtener carbonato de litio impuro que luego, por inyección de CO_2, se convierte en bicarbonato de litio. El posterior calentamiento permite obtener Li_2CO_3 grado batería. Por otra parte, mediante electrodiálisis de la solución concentrada de cloruro de litio se puede obtener LiOH H_2O y LiCl de alta pureza.

Alternativamente al proceso anterior, la salmuera concentrada puede ser tratada en columnas de resinas de intercambio para separar los contaminantes y luego agregar soda Solvay a fin de obtener carbonato de litio de alta pureza. La elución y regeneración de las columnas conlleva a la formación de grandes volúmenes de residuos líquidos.

Métodos alternativos

La recuperación evaporítica de litio desde salmueras naturales presenta muchas desventajas; el proceso es lento, tiene un considerable impacto ambiental y genera residuos ambientalmente nocivos. Además, no es una tecnología madura y su eficiencia es estrechamente depeniente de factores climáticos que afectan la composición del salar. Por estas razones, se han ideado métodos alternativos, químicos o elecroquímicos, que no presentan estos problemas.

En 2015, la empresa siderúrgica coreana Posco ha patentado un método rápido basado en la precipitación de fosfato de litio, Li_3PO_4 poco soluble (0,39 g/l) por adición de ácido fosfórico a la salmuera[20]. Luego se trata el fosfato de litio insoluble con cal para formar hidroxiapatita (muy insoluble) y recuperar hidróxido de litio soluble:

$$3\ Li_3PO_4 + 5\ Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_5(PO_4)_3OH + 9\ Li(OH)$$

El ácido fosfórico es recuperado por tratamiento de la hidroxiapatita con ácido sulfúrico, con formación sulfato de calcio hidratado (yeso). Este método tiene la ventaja por sobre el método evaporítico de ser más rápido, aunque el uso de ácido fosfórico, si bien se recupera, puede dejar residuos de fosfatos de magnesio y calcio en forma de lodos contaminantes.

MÉTODOS BASADOS EN LA ADSORCIÓN DE IONES Li^+

La adsorción selectiva del litio contenido en salmueras y agua de mar ha sido extensamente estudiada utilizando adsorbentes como MnO_2, TiO_2 e hidróxido de aluminio. La cantidad de litio capturada por en estos sistemas involucra la intercalación de iones litio en las redes no estequiométricas de estos óxidos con una capacidad que varía entre 3 y 35 mg de litio por gramo de adsorbente, según el tipo de adsorbente utilizado. Al emplear salmueras ricas en litio, la captura de litio ronda los 20 mg/g. Una desventaja de este método es la co-inserción en la matriz adsorbente de otros iones presentes en la salmuera (como Mg^{2+}, Na^+, K^+o Ca^{2+}).

El óxido de manganeso ha sido estudiado en diversas matrices como tamices iónicos de MnO_x con posterior recuperación de litio por lixiviación de la

matriz con ácido[21]. El óxido λ-MnO_2 con una estructura de espinela cúbica, puede llegar a incorporar 38 mg/g intercalando iones litio en sitios tetraédricos de su red cristalina, formando $LiMn_2O_4$. Esta alternativa fue evaluada en Uyuni (Bolivia) pero no pudo ser llevada a escala industrial por la baja estabilidad del óxido en las columnas de lixiviado, dado que el tratamiento ácido reemplaza a los iones litio por protones en la estructura cristalina y ocurre la disolución del óxido mixto durante la elución.

Ciertas rocas en la corteza terrestre capaces de captar litio por adsorción y absorción en sus estructuras (como la gibsita, un mineral de hidróxido de aluminio), han sido tomadas como sistemas modelo. Varias empresas han patentado métodos de recuperación de litio utilizando diversas formas de hidróxido de aluminio amorfo, entre ellas Dow Chemical Co.[22], FMC (Foot Mineral Company) [23], Simbol Inc. [24] y Posco.

La corporación minera internacional FMC, con operaciones en Argentina en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) por medio de su subsidiaria Minera del Altiplano S.A. utiliza un método de tecnología propietaria que se basa en intercambio iónico con zeolitas, controlado por temperatura[23,25]. En estos métodos los iones Li^+ son extraídos de salmueras pre-concentradas en LiCl a 9 g/L por evaporación solar. La salmuera concentrada es luego circulada por una columna de hidróxido de aluminio hidratado policristalino hasta saturación de litio. En una segunda etapa se desplaza el LiCl del intercambiador iónico con una solución concentrada de NaCl repetitivamente y finalmente con solución diluida de LiOH.

Se han utilizado resinas de intercambio iónico tales como Zeo-karb 225, Dia-ion, SK, AG50WX8, con grupos sulfonatos y agentes quelantes para captar litio de salmueras sintéticas. También ha sido propuesta la extracción con solventes orgánicos de litio atrapado con secuestrantes orgánicos. En estos casos es crítico el costo de las resinas, la energía involucrada en su regeneración y el costo de solventes y su posible impacto ambiental por los efluentes[18].

MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

Entre los métodos de extracción de litio desde salmueras, aquellos que se distinguen por su bajo impacto ambiental, su mínima a nula generación de

residuos químicos y su rapidez comparada con el proceso evaporítico, se encuentran los métodos electroquímicos.

Kanoh informó la intercalación de iones litio en cátodos de λ-MnO_2 utilizando una celda electroquímica con un ánodo de Pt y estudió la cinética de inserción/extracción iónica por vía electroquímica en el en λ-MnO_2/$LiMn_2O_4$, respectivamente, en contacto con soluciones de LiCl[26–32]. El problema asociado a esta celda es que en el electrodo de Pt ocurre la descomposición de agua ocasionando una modificación en pH de la salmuera y evolución de Cl_2, gas corrosivo y tóxico.

La Mantia *et. al.* introdujeron el uso de celdas entrópicas para la extracción de litio utilizando un sistema electroquímico con un electrodo de $LiFePO_4$ reversible a Li^+ y un ánodo Ag/AgCl[33,34]. La recuperación de litio en este sistema no mofidica el pH en la salmuera, aunque el uso de Ag representa un alto costo y es inestable en soluciones de alta concentración de Cl^-. Además, el $LiFePO_4$ no es selectivo a litio, observándose también intercalación de Na^+ entre otros cationes presentes en la salmuera. En trabajos más recientes, estos autores reemplazaron el ánodo Ag/AgCl por un electrodo de hexacianoferrato de níquel, que intercambia cationes[35,36] y ensayaron este sistema en una celda con flujo[37].

Una celda electroquímica similar combinando λ-MnO_2 con un ánodo de Ag fue reportada por Lee para extraer litio desde salmueras artificiales[38]. Kim, a su vez, utilizó el mismo cátodo de óxido de manganeso combinado con un electrodo capacitivo de carbono en una configuración de supercapacitor[39]. Hoshino propuso la electrodiálisis con una membrana de líquido iónico que recupera litio pero a una muy baja velocidad de extracción[40,41].

Liu propuso un método de extracción de litio en un sistema de dos electrodos, uno de $LiFePO_4$ y el otro de $FePO_4$, separados por una membrana permeable a aniones[42]. Los iones litio del $LiFePO_4$ son liberados a la solución, a la vez que ocurre la migración de aniones X^- desde el otro compartimento. De ese modo, la concentración de LiX en el compartimento del $LiFePO_4$ aumenta, mientras que en el electrodo $FePO_4$ se intercalan iones litio disminuyendo la concentración de LiX. El resultado global es el traslado de LiX entre ambos compartimentos. Una idea muy similar fue recientemente propuesta por Yuan, pero utilizando un sistema de electrodos de λ-MnO_2/$LiMn_2O_4$[43]. Utilizar una membrana de intercambio aniónico evita el empleo de un contraelectrodo,

aunque generalmente tiene asociada una alta caída óhmica que limita la corriente iónica.

Debido al enorme valor estratégico que tiene el litio en la República Argentina y a las importantes desventajas que tienen los métodos de recuperación actualmente utilizados a escala industrial, nos hemos embarcado en el desarrollo de un método electroquímico alternativo de extracción de litio a partir de salmueras naturales de la Puna; que es rápido, de bajo impacto ambiental por no agregar sustancias químicas ni producir desechos, de bajo costo energético y altamente selectivo a LiCl. El proceso se lleva a cabo en una celda electroquímica no dividida por membrana que contiene un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ (LMO) ($0 < x \leq 1$) como cátodo capaz, de capturar reversiblemente iones Li^+ y un ánodo del polímero conductor polipirrol (PPy), reversible a iones Cl^-. La prueba de concepto de este método resultó exitosa y devino en una patente internacional, aunque abrió un gran número de interrogantes sobre aspectos fundamentales del sistema electroquímico. Esta tesis está particularmente enfocada en el estudio de los procesos que tienen lugar en el electrodo de $LiMn_2O_4$ en la recuperación de iones litio desde salmueras naturales, apuntando a un posterior escalado del método que lo lleve a convertirse en una nueva tecnología extractiva.

1.5 $LiMn_2O_4$ PARA LA INTERCALACIÓN REVERSIBLE DE Li^+

En la década del '80 y buscando resolver las limitaciones de capacidad en baterías de litio dadas por el material de cátodo, John Goodenough ha sido el pionero en el desarrollo y estudio de óxidos de metales de transición y otros compuestos cristalinos que cristalizan en estructuras en las que los iones Li^+ poseen gran movilidad. Estos materiales, conocidos como "compuestos de intercalación" son esencialmente sólidos cristalinos cuya matriz es capaz de incorporar iones huésped. Se distinguen de un sólido cristalino común por dos razones principales: los iones huésped tienen alta movilidad entre sitios de la red y pueden ser insertados o removidos de ella, modificando así su composición. Un compuesto de intercalación puede oxidarse o reducirse manteniendo la electroneutralidad mediante la modificación de la concentración de iones intercalados.

El $LiMn_2O_4$, propuesto en 1984 por Goodenough[44], es un compuesto de intercalación que resulta atractivo dado su bajo costo y toxicidad y su alta estabilidad térmica; por lo que ha sido vastamente caracterizado en medio orgánico y empleado como cátodo de baterías de Litio-ion[9,45,46]. En él, los iones Li^+ pueden ser insertados o extraídos a expensas de una modificación en el contenido de Mn^{III} y Mn^{IV}. En el campo de las baterías, se indica el contenido de litio en la espinela en términos del "estado de carga del electrodo", el cual aumenta conforme se extrae litio de la estructura. En esta tesis, se utilizan de manera equivalente e indistinta los términos litiado/descargado y los términos delitiado/ cargado.

El $LiMn_2O_4$ cristaliza en una estructura de tipo espinela cúbica (grupo espacial Fd3m) cuya celda unidad posee 56 átomos: 32 aniones O^{2-} en posiciones cristalográficas 32e de un arreglo cúbico compacto, 16 cationes Mn^{n+} en sitios octaédricos 16d y 8 iones Li^+ en sitios tetraédricos 8a, indicados en la figura 1.2. Los sitios 8a definen tetraedros que comparten caras con los octaedros definidos por los sitios vacantes 16c, por lo que el transporte iónico ocurre en esta red en caminos entre sitios 8a-16c-8a[46].

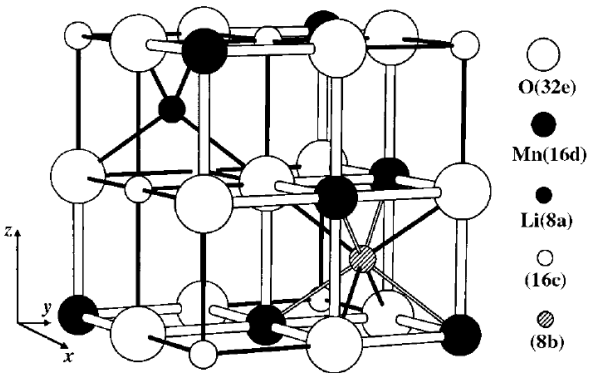


Figura 1.2. Esquema de una porción de la celda unidad del $LiMn_2O_4$[47].

El $LiMn_2O_4$ es una fase estable en la curva de descarga entre el λ-MnO_2 y el $Li_2Mn_2O_4$. Esto se encuentra esquematizado en la Figura 1.3, que corresponde a una sección isotérmica del diagrama de fases ternario para el sistema Li-Mn-O[48] y muestra las "rutas" de inserción y extracción electroquímica de iones litio, macadas como líneas punteadas. Los voltajes en la figura fueron indicados con respecto a una referencia de Li/Li.

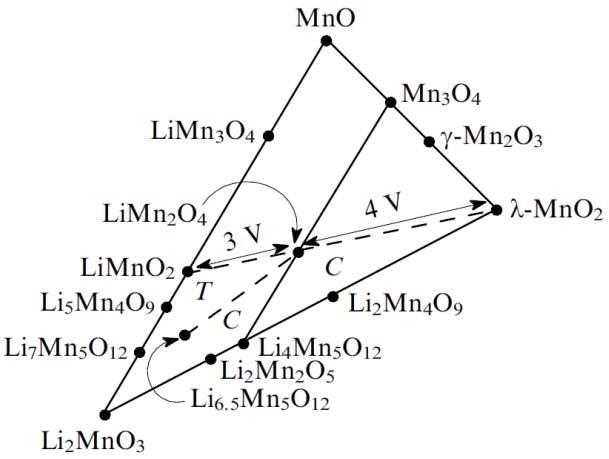


Figura 1.3. Sección isotérmica del diagrama de fases ternario del sistema Li-Mn-O[48].

La modificación del contenido de litio en la estructura cristalina del $LiMn_2O_4$ puede llevarse a cabo por oxidación química o electroquímica[49,50]. Es importante mencionar que, debido a la estructura electrónica del material, la fase λ-MnO_2 estrictamente nunca llega a alcanzarse por delitiación de $LiMn_2O_4$. Por esta razón, un electrodo "cargado" (delitiado) electroquímicamente, en realidad refiere a $Li_xMn_2O_4$ con x tendiendo a cero.

El comportamiento eléctrico del $LiMn_2O_4$ es el de un semiconductor tipo **n,** con una conductividad eléctrica es del orden de los 1.10^{-4} S/cm[51,52] y un *band gap* es de aproximadamente de 1 eV [53,54]. Los cálculos muestran que tanto la posición del nivel de fermi como el *band gap* se ven afectados al modificar el contenido de litio en la espinela, atribuido a la distorsión de Jahn Teller local que sufren los orbitales de frontera de los iones Mn^{III} (configuración electrónica d^4) en entorno octaédrico de aniones O^{2-} [47,55]. En los iones Mn^{IV} (configuración electrónica d^3) la banda t_{2g} (con origen en los orbitales $3d_{xy,}$ $3d_{xz}$ y $3d_{yz}$) se encuentra llena y la banda e_g (orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$), vacía. En los iones Mn^{III}, la banda originada en los orbitales $3d_{z^2}$ se estabiliza respecto a la $3d_{x^2-y^2}$ y el band gap disminuye a 0,5 eV[55]. La figura 1.4 muestra un diagrama de densidad de estados (DOS) esquemático para el λ-MnO_2.

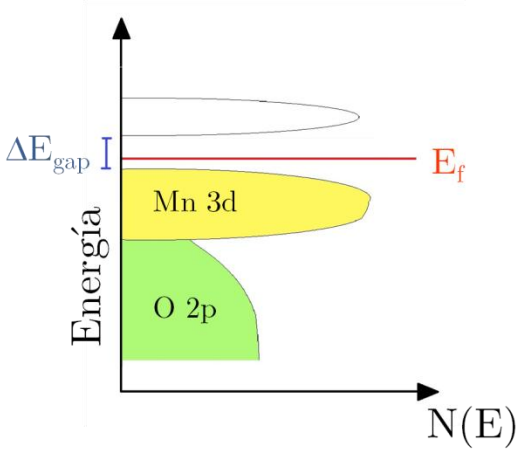


Figura 1.4. Diagrama simplificado de densidad de estados (DOS) para el λ-MnO_2.

Por otra parte, a medida que se extrae litio de la estructura, la separación entre bandas O 2p y Mn 3d disminuye e incluso las bandas se solapan en el λ-MnO_2 [47]. Por esta razón, no es posible extraer todo el litio de la espinela sin que ocurra su oxidación, con consecuente evolución de O_2 [56].

1.6 Objetivos de esta tesis

En líneas generales, en esta tesis nos propusimos a:

- Comprender los mecanismos de intercambio iónico de iones litio y sodio en electrodos de $LiMn_2O_4$ en contacto con salmueras, estudiando los cambios estructurales y superficiales que tienen lugar en el electrodo.

- Estudiar la competencia del intercambio iónico de iones litio y sodio en la estructura cristalina y en la superficie del λ-MnO_2.

- Caracterizar la cinética de intercambio iónico en la interfaz y el seno de electrodos de $LiMn_2O_4$.

- Comprender los cambios reversibles e irreversibles en la inserción y liberación repetitiva de iones litio y sodio de cristales de $LiMn_2O_4$ y su relevancia en la estabilidad del óxido.

Referencias

1. Weeks, M. E. The discovery of the elements. IX. Three alkali metals: Potassium, sodium, and lithium. *J. Chem. Educ.* **9,** 1035 (1932).
2. Weeks, M. E. & Larson, M. E. J. A. Arfwedson and his services to chemistry. *J. Chem. Educ.* **14,** 403 (1937).
3. Earnshaw, A. & Greenwood, N. Chemistry of the Elements, Second Edition. (Elsevier, 1998).
4. Barnaby, F. How Nuclear Weapons Spread: Nuclear-weapon Proliferation in the 1990s. (Routledge, 1993).
5. Jaskula, B. W. Mineral Commodity Summaries, Lithium. *U.S. Geol. Surv.* 100–101 (2016).
6. Mortier, R. M., Fox, M. F. (Malcolm F. . & Orszulik, S. T. *Chemistry and Technology of Lubricants*. (Springer, 2010).
7. Lu, Y. Q., Zhang, G. D., Jiang, M. F., Liu, H. X. & Li, T. Effects of Li_2CO_3 on Properties of Mould Flux for High Speed Continuous Casting. *Mater. Sci. Forum* **675–677,** 877–880 (2011).
8. Prasad, N. E., Gokhale, A. A. & Wanhill, R. J. H. *Aluminum-Lithium Alloys Processing, Properties, and Applications. Aluminum-lithium Alloys* (2014).
9. Whittingham, M. S. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* **104,** 4271–4301 (2004).
10. Ebensperger, A., Maxwell, P. & Moscoso, C. The lithium industry : Its recent evolution and future prospects. **30,** 218–231 (2005).
11. Lithium Market Report Roskill. Available at: https://roskill.com/market-report/lithium/.
12. Tarascon, J. M. Is lithium the new gold? *Nature Chemistry* **2,** 510 (2010).
13. Jaskula, B. W. Minerals Yearbook 2014; Volume I. Metals and Minerals; Lithium. *Minerals Yearbook 2014* 12 (2014).
14. Christmann, P., Gloaguen, E., Labbé, J.-F., Melleton, J. & Piantone, P. Global Lithium Resources and Sustainability Issues. Lithium Process Chemistry. (Elsevier, 2015).
15. R. G. M. S. R. Taylor & amp; S. M. McLennan 1985. The Continental Crust: Its Composition and Evolution. *Geol. Mag.* **122,** 673 (1985).
16. Back, M. *et al.* The New IMA List of Minerals – A Work in Progress. (2013). Available at: http://ima-cnmnc.nrm.se/
17. Gaillardet, J., Viers, J. & Dupré, B. Trace Elements in River Waters. in *Treatise on Geochemistry* **5,** 225–272 (Elsevier, 2003).
18. Baran, E. J. LITIO Un Recurso Natural Estratégico. (ANCEFN, 2017)
19. Glare, T. R., Jurat-Fuentes, J. L. & O'Callaghan, M. Basic and Applied Research: Entomopathogenic Bacteria. in *Microbial Control of Insect and Mite Pests: From Theory to Practice* 47–67 (Elsevier, 2016).

20. PATENT: CHON, U. *et al.* Method for Manufacturing Lithium Hydroxide and Method Using Same for Manufacturing Lithium Carbonate. Pub. number: US14389860 (2015).

21. Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. & Sonoda, A. Magnesium-doped manganese oxide with lithium ion-sieve property: Lithium adsorption from salt lake brine. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **86,** 850–855 (2013).

22. PATENT : Lee, JM; Bauman, W. Recovery of Lithium values from Brines. 3–8. Pub. number: US08065586 (1979).

23. PATENT: Alurralde, P. & Mehta, V. Recovery of Li values from sodium saturate brine. Pub. number: US13288389 (2012).

24. PATENT: Harrison, S., Sharma, C. V. K., Viani, B. E. & Peykova, D. Lithium Extraction Composition And Method Of Preparation Thereof. Pub. number: US 8637428 B1 (2014).

25. PATENT: Brown, P. M., Royersford, J. & Boryta, D. A. Production of Highly Pure Lithium Chloride from Impure Brines. Pub. number: US06028973 (1981).

26. Kanoh, H., Miyai, Y. & Katoh, S. Selective Electroinsertion of Lithium. 1841–1842 (1991).

27. Feng, Q., Kanoh, H., Miyai, Y. & Ooi, K. Hydrothermal Synthesis of Lithium and Sodium Manganese Oxides and Their Metal Ion Extraction and Insertion Reactions. *Chem. Mater.* **7,** 1226–1232 (1995).

28. Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. & Katoh, S. Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase. *Sep. Sci. Technol.* **28,** 643–651 (1993).

29. Kanoh, H. AC Impedance Analysis for Li^+ Insertion of a Pt/λ-MnO_2 Electrode in an Aqueous Phase. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 2610 (1996).

30. Kanoh, H. Kinetic Properties of a Pt/λ-MnO_2 Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase. *J. Electrochem. Soc.* **142,** 702 (1995).

31. Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H. & Ooi, K. Li^+ Extraction/Insertion with Spinel-Type Lithium Manganese Oxides. Characterization of Redox-Type and Ion-Exchange-Type Sites. 1861–1867 (1992).

32. Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. & Katoh, S. Selective electroinsertion of lithium ions into a Pt/λ-MnO_2 electrode in the aqueous phase. *Langmuir* **7,** 1841–1842 (1991).

33. Pasta, M., Battistel, A. & La Mantia, F. Batteries for lithium recovery from brines. *Energy Environ. Sci.* **5,** 9487 (2012).

34. Trócoli, R., Battistel, A. & Mantia, F. La. Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on $LiFePO_4$. *Chem. A Eur. J.* **20,** 9888–9891 (2014).

35. Trocoli, R., Bidhendi, G. K. & La Mantia, F. Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: A comparison between salt capturing and selective exchange. *J. Phys. Condens. Matter* **28,** 114005 (2016).

36. Trócoli, R., Erinmwingbovo, C. & La Mantia, F. Optimized Lithium Recovery from Brines by using an Electrochemical Ion-Pumping Process Based on λ-MnO_2 and Nickel Hexacyanoferrate. *ChemElectroChem* **4,** 143–149 (2017).

37. Palagonia, M. S., Brogioli, D. & Mantia, F. La. Influence of Hydrodynamics on the

Lithium Recovery Efficiency in an Electrochemical Ion Pumping Separation Process. *J. Electrochem. Soc.* **164,** E586–E595 (2017).

38. Lee, J., Yu, S.-H., Kim, C., Sung, Y.-E. & Yoon, J. Highly selective lithium recovery from brine using a λMnO_2–Ag battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15,** 7690 (2013).

39. Lee, J., Kim, S., Kim, C. & Yoon, J. Hybrid capacitive deionization to enhance the desalination performance of capacitive techniques. *Energy Environ. Sci.* **7,** 3683–3689 (2014).

40. Hoshino, T. Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Fusion Eng. Des.* **88,** 2956–2959 (2013).

41. Hoshino, T. Lithium Recovery from Seawater by Electrodialysis Using Ionic Liquid-based Membrane Technology. *ECS Trans.* **58,** 173–177 (2014).

42. Liu, X., Chen, X., Zhao, Z. & Liang, X. Effect of Na+on Li extraction from brine using $LiFePO_4/FePO_4$ electrodes. *Hydrometallurgy* **146,** 24–28 (2014).

43. Zhao, M. Y. *et al.* Study on lithium extraction from brines based on $LiMn_2O_4/Li_{1-x}Mn_2O_4$ by electrochemical method. *Electrochim. Acta* **252,** 350–361 (2017).

44. Thackeray, M. M., Johnson, P. J., de Picciotto, L. A., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$. *Mater. Res. Bull.* **19,** 179–187 (1984).

45. Makhonina, E. V, Pervov, V. S. & Dubasova, V. S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.* **73,** 991–1001 (2007).

46. Julien, M. C., Mauger, A., Zaghib, K. & Groult, H. Comparative Issues of Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Inorganics* **2,** 132–154 (2014).

47. Berg, H., Go, K., Nola, B. & Thomas, J. O. Electronic structure and stability of the Li. **4,** 2813–2820 (1999).

48. Makhonina, E. V, Pervov, V. S. & Dubasova, V. S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.* **73,** 991–1001 (2004).

49. Xia, Y. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 825 (1996).

50. Martinez, S., Sobrados, I., Tonti, D., Amarilla, J. M. & Sanz, J. Chemical vs. electrochemical extraction of lithium from the Li-excess $Li_{(1.10)}Mn_{(1.90)}O_4$ spinel followed by NMR and DRX techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16,** 3282–3291 (2014).

51. Mandal, S. *et al.* High temperature Co-doped $LiMn_2O_4$ based spinels. Structural, electrical, and electrochemical characterization. *Chem. Mater.* **14,** 1598–1605 (2002).

52. Julien, C., Ziolkiewicz, S., Lemal, M. & Massot, M. Synthesis, structure and electrochemistry of $LiMn_2$–$yAlyO_4$ prepared by a wet-chemistry method. *J. Mater. Chem.* **11,** 1837–1842 (2001).

53. Kushida, K. & Kuriyama, K. Observation of the crystal-field splitting related to the Mn-3d bands in spinel-$LiMn_2O_4$ films by optical absorption. *Appl. Phys. Lett.* **77,** 4154–4156 (2000).

54. Ouyang, C. Y. *et al.* Ab initio molecular-dynamics studies on $LixMn_2O_4$ as cathode material for lithium secondary batteries. *Europhys. Lett.* **67,** 28–34 (2004).

55. Ouyang, C. Y., Shi, S. Q. & Lei, M. S. Jahn-Teller distortion and electronic structure of $LiMn_2O_4$. *J. Alloys Compd.* **474,** 370–374 (2009).

56. Thackeray, M. M. *et al.* Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) Li/$LixMn_2O_4$ Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1,** 7–9 (1998).

Capítulo 2

Materiales y métodos experimentales

2. 1 Métodos instrumentales

Durante el desarrollo de esta tesis se han empleado distintas técnicas experimentales a fin de lograr contestar preguntas que requieren el estudio del sistema desde puntos de vista distintos y complementarios. A continuación se dará una breve descripción del fundamento teórico de dichas técnicas, el tipo de información que brindan, sus ventajas y limitaciones, haciendo especial énfasis en la aplicación de las mismas a este trabajo. Los detalles del instrumental utilizado en cada técnica se encuentran en la sección experimental del capítulo correspondiente.

2.1.1 Técnicas electroquímicas

De todas las técnicas instrumentales empleadas, las electroquímicas son seguramente las más antiguas, conocidas, estudiadas y versátiles; teniendo un rol central en este trabajo de tesis. Se basan en estudiar el flujo de carga eléctrica entre el electrodo y un circuito externo, que ocurre debido al intercambio de electrones entre una especie redox y el electrodo (lo que se denomina "proceso farádico") y/o a la redistribución de cargas eléctricas en la cercanía del electrodo, producida por cambios en la distribución de las moléculas cargadas o en la orientación de los dipolos eléctricos (denominados "procesos capacitivos"). Las técnicas electroquímicas aquí descriptas se encuentran desarrolladas en profundidad en las obras de Bard y Faulkner, Sawyer, Kissinger y Heineman, etc[1–4].

Procesos de electrodo

Una reacción de electrodo necesariamente involucra un paso de transferencia de carga desde o hacia una superficie conductora. La reacción de electrodo comprende a todos los procesos (reacción química, reorganización estructural, adsorción, transporte) que acompañan el paso de transferencia de carga. Se trata de un proceso anódico si las especies son oxidadas perdiendo electrones, o bien es un proceso catódico si las especies son reducidas, ganando electrones. Las especies electroactivas pueden encontrarse en solución, ser el solvente mismo o incluso el material del electrodo. Una reacción de electrodo puede representarse de forma general como:

$$O + n\ e^- \leftrightarrow R$$

donde O y R son las especies oxidadas y reducidas respectivamente. Esta reacción involucra una serie de pasos elementales entre los que pueden mencionarse el transporte de reactivos hacia/desde la superficie del electrodo, la transferencia de electrones en la superficie y difusión del producto desde la superficie y hacia el seno del electrolito. La velocidad global del proceso estará determinada por la velocidad del paso más lento de la secuencia.

Celda electroquímica. Una celda electroquímica está compuesta por al menos dos electrodos y una fase de electrolito, aunque la mayoría de las técnicas electroquímicas emplean una configuración de tres electrodos: electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. El electrodo de trabajo (WE) es aquel donde ocurren los procesos de interés. La corriente circula desde el mismo por un circuito externo y luego hacia el contraelectrodo o electrodo auxiliar (CE), el cual debe tener un área mucho mayor que la del electrodo de trabajo a fin de que no se vea limitado el flujo de carga eléctrica por este último. El potencial del electrodo de trabajo se mide o controla respecto a un electrodo de referencia (RE) que se sitúa en la solución y a través del cual no circula corriente debido a su alta impedancia. La medición del potencial del electrodo de trabajo está afectada por la caída óhmica $E = i.R_s$ (donde i es la corriente que circula por la celda y R_s es la resistencia de la solución entre los electrodos de trabajo y de referencia) dada por la distancia entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo. El circuito se cierra por el transporte de

iones en la solución; los iones deben moverse a través de la solución entre los electrodos así como los electrones deben pasar por los cables externos que conectan a estos últimos entre sí. La reacción neta en la celda está dada por la suma de las hemirreacciones que ocurren en cada electrodo.

Potenciostato. En esta tesis se utilizaron técnicas electroquímicas con control potenciostático o galvanostático que requieren del uso de un potenciostato o galvanostato, respectivamente. Dado que ambos controles son ejercidos por el mismo instrumental, se hará un abuso de lenguaje llamando "potenciostato" al equipo capaz de controlar tanto el potencial como la corriente.

El potenciostato es el instrumento encargado de controlar y/o medir el potencial entre el electrodo de trabajo y un electrodo sensor (SE, *sensing electrode*) que, en una configuración de celda de tres electrodos, se encuentra cortocircuitado con el electrodo de referencia. El electrodo de trabajo es normalmente conectado a tierra y se mide la diferencia de potencial entre el WE y el RE en el electrolito de la celda. En modo potenciostático, el equipo ejerce control sobre el potencial de electrodo y registra la corriente circulada por el WE, mientras que operando en modo galvanostático, el equipo controla la corriente que circula por el WE y mide el potencial de este electrodo con respecto al RE.

En la actualidad estos dispositivos permiten aplicar distintas funciones de potencial o corriente al electrodo de trabajo, generando distintos tipos de respuesta de corriente o potencial, dando lugar a diversas técnicas electroquímicas. Existe una amplia variedad de técnicas desarrolladas para determinar parámetros tanto cinéticos como termodinámicos de las reacciones de electrodo. La técnica a utilizar dependerá del sistema químico y de la información que se quiera obtener. En este trabajo de tesis se utilizaron las siguientes técnicas electroquímicas: voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA), espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), cronopotenciometría (CP) y titulación galvanostática intermitente (GITT, *galvanostatic intermitent titration technique*). A continuación se hará una breve descripción del fundamento de todas ellas.

En esta tesis se adoptó la convención para la corriente según IUPAC, la cual asigna una corriente positiva a los procesos anódicos y una corriente negativa a los procesos catódicos.

Cronoamperometría (CA)

Cronoamperometría es el nombre que recibe la técnica electroanalítica en la cual el electrodo es polarizado a un potencial durante un cierto tiempo, durante el cual se registra la evolución de la corriente que fluye por el mismo. La polarización genera un salto de potencial "instantáneo" respecto a las constantes de tiempo del sistema que lo aparta del equilibrio. El experimento se diseña de modo tal que la corriente monitoreada tenga origen en el proceso faradaico de interés.

Dado un sistema en el que ocurre una transferencia electrónica simple en un electrodo plano:

$$O + n\,e^- \underset{k_i}{\overset{k_d}{\rightleftharpoons}} R$$

La solución a la segunda ley de Fick (ecuación 2.1) proporciona los gradientes de concentración en función del tiempo y el espacio de las especies oxidada (O) y reducida (R), considerando a O y R en solución que difunden desde y hacia la superficie del electrodo,

$$\frac{\partial C_O(x,t)}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O(x,t)}{\partial x^2} \qquad (2.1)$$

Para describir la respuesta de un sistema a un salto potenciostático, las condiciones de contorno para la resolución de las ecuaciones difusionales consideran que la concentración de la especie oxidada en toda la celda tanto antes del salto de potencial (t=0) como a distancias muy lejanas al electrodo durante el salto, corresponden a la concentración *bulk* (Co*); recordando que se trabaja en condiciones de área de electrodo/volumen de solución pequeñas, de modo que el proceso faradaico no logra modificar apreciablemente las concentraciones iniciales. Si el salto de potencial es hacia un potencial extremo (esto es, un potencial en el cual la reacción está controlada por difusión y la corriente en el electrodo es la corriente límite), una condición de contorno adicional debe ser tenida en cuenta: todo el reactivo que llega al electrodo

reacciona instantáneamente. Por lo tanto, la concentración superficial de O es cero a todo tiempo. Resolviendo la ecuación de difusión para una cupla Nernstiana (en la cual transferencia electrónica es rápida de modo que las concentraciones superficiales de las especies están en todo momento dadas por la ecuación de Nernst) lo que se obtiene es la conocida ecuación de Cottrell (ecuación 2.2), la cual permite conocer la corriente difusional durante la cronoamperometría para un sistema en el que de difusión semi infinita.

$$i\,(t) = \frac{nFA\,{D_O}^{1/2}{C_O}^{*}}{t^{1/2}\,\pi^{1/2}} \qquad (2.2)$$

Siendo:

- i = Corriente en amperios
- n = n° de electrones transferidos
- A = Área del electrodo en cm^2
- D_O = Coeficiente de difusión de la especie oxidada en cm^2/s
- ${C_O}^{*}$= Concentración *bulk* en solución de la especie oxidada en mol/cm^3
- t = Tiempo en segundos
- F = Constante de Faraday = 96485 C/mol

Este análisis para especies en solución es también válido para los electrodos de $LiMn_2O_4$ que se utilizaron en esta tesis. Si bien las especies O y R son Mn^{IV} y Mn^{III}, respectivamente, que se encuentran formando parte del electrodo sólido, es preciso que los iones Li^+ difundan desde el seno del óxido hacia la solución, y viceversa, para que el proceso redox sea posible. Esto da origen a gradientes difusionales de iones Li^+ tanto dentro del electrodo como en las cercanías de la interfaz electrodo/electrolito.

Voltamperometría cíclica (CV)

En la voltametría cíclica el potencial de electrodo se incrementa o disminuye a una velocidad contante, *v*, desde un potencial inicial (E_i) hasta un potencial final (E_f) y luego nuevamente hacia el potencial inicial, según la ecuación (2.3):

$$E = E_i + \nu.t \quad (2.3)$$

La representación gráfica de la corriente en función del potencial de electrodo se denomina voltamperograma o voltagrama, en los que los procesos de oxidación y de reducción de especies electroactivas se observan como picos. La forma exacta de estas curvas depende del tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo de trabajo. Los límites de potencial definen las reacciones de electrodo que se permite que se produzcan, y la velocidad de barrido de potencial define la escala de tiempo en la que se examina el proceso electroquímico.

Los parámetros de interés en un voltamperograma cíclico son:

- La corriente del pico anódico $\mathbf{i_{pa}}$
- La corriente del pico catódico $\mathbf{i_{pc}}$
- El potencial del pico catódico $\mathbf{E_{pc}}$
- El potencial del pico anódico $\mathbf{E_{pa}}$
- El potencial de media onda $\mathbf{E_{1/2}}$, es el potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente del pico correspondiente.

Esta técnica suele utilizarse como técnica previa en cualquier estudio electroquímico pues da una primera información acerca del proceso de electrodo en estudio, ya que dependiendo de la forma de la curva voltamperométrica se podrá conocer la reversibilidad del mismo, es decir, si la velocidad de transferencia electrónica de la reacción es tan rápida que el potencial del electrodo de trabajo cumple la ecuación de Nernst, y las etapas en las que se desarrolla. El análisis de las curvas voltamperométricas también permite observar si existen procesos acoplados a los de oxidación y reducción, por ejemplo procesos de adsorción o desorción de una especie electroquímicamente activa, o reacciones químicas acopladas al proceso de transferencia de carga.

CV de especies inmovilizadas. En la presente tesis se trabajó con electrodos sólidos de $LiMn_2O_4$ cuyo comportamiento electroquímico guarda mucha relación con el de especies adsorbidas en un electrodo.

Las propiedades del voltamperograma de especies adsorbidas están determinadas por el número de sitios sobre la superficie del electrodo. El caso

más simple a considerar es aquel en el cual solamente las formas O y R se encuentran adsorbidas sobre el electrodo y son electroquímicamente activas en el intervalo de potencial de trabajo. Los efectos de transporte de masa pueden ser despreciados, ya que las especies están confinadas en la interfase. Si se tratara de un proceso reversible, la voltamperometría cíclica (CV) tendría la forma dada por la Figura 2.1.

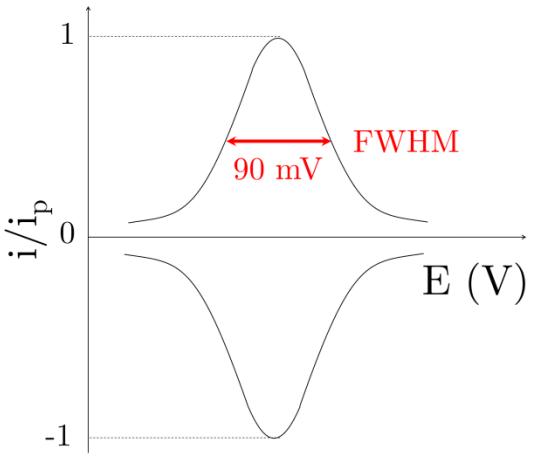


Figura 2.1. Representación de un voltamperograma típico de una especie adsorbida sobre un electrodo que participa de un proceso redox reversible.

La CV de especies adsorbidas presenta picos simétricos, más agudos que los que se encuentran en una CV en solución y las cargas asociadas a los procesos anódicos y catódicos son iguales. La simetría de los picos ocurre porque solamente puede ser reducida la cantidad de reactante (O) presente sobre la superficie del electrodo. La corriente aumenta desde cero hasta la corriente de pico y cae nuevamente a cero después del pico cuando se agota el reactivo capaz de reaccionar en el tiempo de la CV. La densidad de corriente de pico es proporcional a la velocidad de barrido del potencial, la carga requerida para oxidar la capa adsorbida (es decir el área bajo el pico, ya que el eje de potenciales es también de tiempo) es independiente de la velocidad de barrido de potencial y además la separación entre los picos de oxidación y reducción es 0 mV para un par con transferencia electrónica rápida, ya que la difusión no interviene en el proceso. Teniendo en cuenta que el rango de potencial donde se observa una corriente faradaica corresponde a un determinado período de tiempo (el eje de potenciales se convierte en un eje de tiempo al considerarse la velocidad de barrido), la carga total intercambiada puede obtenerse por integración de la corriente en función del tiempo.

En el caso de un proceso irreversible, el pico de ida no es simétrico y no se observa pico para el proceso inverso.

Entre medio de las dos situaciones extremas de procesos reversibles e irreversibles, se encuentran los sistemas cuasirreversibles, en los que existe un pico de vuelta, pero los picos no son simétricos y no coinciden los potenciales de pico. Este quizás sea el caso que mejor representa los electrodos de LMO utilizados en esta tesis, en los que el material electroactivo se encuentra inmovilizado en el electrodo, pero que el proceso de transferencia de carga está acoplado a la difusión química de iones Li^+ tanto en la solución como dentro del sólido.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

En la voltamperometría cíclica y cronoamperometría, el sistema es alejado del equilibrio mediante barridos y saltos de potencial y, frente a dichas perturbaciones, se mide su respuesta. Cuando se emplean técnicas basadas en el concepto de impedancia el enfoque es distinto: se perturba la celda con una señal alterna de pequeña magnitud y se observa la forma en que el sistema sigue la perturbación en estado estacionario. En la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS, Electrochemical Impedance Spectroscopy) se mide la impedancia del sistema en función de la frecuencia de la perturbación. Los resultados llevan a una interpretación simplificada del sistema en estudio, permitiendo representarlo como un circuito eléctrico equivalente conformado por resistencias y capacitores[5].

La técnica emplea una señal de excitación de baja amplitud y se basa en la relación aproximadamente lineal entre la corriente y el potencial que tiene lugar a bajos sobrepotenciales. En un sistema que se comporta linealmente, una excitación de frecuencia $\omega = 2\pi f$ genera una corriente también de frecuencia ω (y sólo de frecuencia ω). Por otro lado, un sistema que no presenta una relación i-E lineal, presenta una respuesta distorsionada que no es realmente sinusoidal, sino que es una superposición de señales a frecuencias ω, $2\,\omega$, $3\,\omega$, etc. Por lo tanto, en un sistema que se comporta linealmente el potencial aplicado y la corriente resultante se pueden expresar como:

$$E = E_o \, sen\,(\varpi t) \qquad (2.4)$$

$$i = i_o \, sen\,(\varpi t + \varphi\,) \quad (2.5)$$

donde E_0 e I_0 son las amplitudes del potencial aplicado y la corriente resultante y φ es la constante de fase entre la corriente y el potencial. Los resultados que se obtienen en este tipo de análisis se analizan sobre la base de un circuito eléctrico modelo que mejor describe el sistema electroquímico en estudio. Por lo tanto, es necesario conocer cómo se comportan los elementos de un circuito frente a perturbaciones alternas como las descriptas.

Resistencia - Considerando que la ley de Ohm (E = IR) se cumple siempre, la corriente resultante no se desfasa respecto del potencial (φ = 0):

$$i = \left(\frac{E}{R}\right) Sen\,(\varpi t\,) \qquad (2.6)$$

Capacitor - Se cumple que q = C.dE/dt y por lo tanto:

$$i = \varpi CE\, cos\,(\varpi t\,) = \ \varpi CE\, Sen\,(\varpi t + \frac{\pi}{2}\,) \qquad (2.7)$$

La corriente está desfasada en 90° respecto del potencial. En este caso para simplificar el tratamiento matemático de estas expresiones se puede utilizar notación compleja. De esta manera, se puede expresar I como:

$$E = \ -\frac{j}{\varpi C}\, I \quad (2.8)$$

donde j= $\sqrt{-1.}$

Resistencia en serie con un capacitor (circuito RC en serie). Al aplicar un potencial alterno, éste debe ser igual a la suma de las caídas en cada uno de los elementos:

$$E = E_R + \ E_C \qquad (2.9)$$

$$E_R = IZ \qquad (2.10)$$

$$E_C = I\left(R - \frac{j}{\varpi C}\right) \qquad (2.11)$$

Z es el vector *impedancia* que relaciona el potencial con la corriente. El mismo se puede representar como:

$$Z(\varpi) = Z_{Re} - jZ_{Im} \quad (2.12)$$

donde Z_{Re} y Z_{Im} son las componentes real e imaginaria de la impedancia. En este caso, $Z_{Re} = R$ y $Z_{Im} = 1/C$. El ángulo de fase φ expresa el balance entre los componentes resistivos y capacitivos del circuito en serie. Para una resistencia pura, $\varphi = 0$, y para una capacidad pura, $\varphi = \pi/2$. Para mezclas de ambos, φ toma valores intermedios.
La variación de la impedancia con la frecuencia típicamente se representa de dos formas. En un gráfico de Bode se presenta la variación de log(|Z|) y de φ en función de log(ω). En un gráfico de Nyquist se muestra la variación de Z_{Im} en función de Z_{Re} para diferentes valores de ω .

Circuito equivalente de un sistema electroquímico. La representación más simple de un sistema electroquímico es mediante un circuito equivalente de Randles (Figura 2.2)

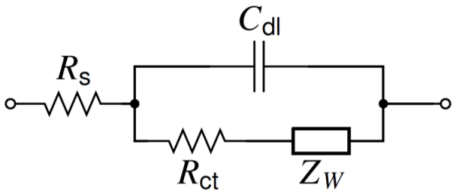


Figura 2.2. Circuito equivalente de Randles para modelado de un sistema electroquímico.

Siendo:

$\mathbf{R_s}$ la resistencia del electrolito.

$\mathbf{C_{dl}}$ la capacidad de la doble capa eléctrica.

$\mathbf{R_{ct}}$ la resistencia a la transferencia de carga del proceso redox en estudio.

$\mathbf{Z_w}$ la impedancia de Warburg, ligada al modelado de fenómenos difusionales, cuyo valor depende de la frecuencia aplicada.

El análisis del circuito serie – paralelo de Randles, presenta dos casos limite:

a) A frecuencias bajas, cuando $\omega \to 0$, los componentes real (Z_{Re}) e imaginario (Z_{Im}) de la impedancia total del circuito (Z) son:

$$Z_{Re} = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2.13)$$

$$Z_{Im} = Z_{Re}\,\sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_{dl} \quad (2.14)$$

Con lo cual:

$$Z_{Im} = Z_{Re} - R_s - R_{ct} + 2\sigma^2 C_{dl} \quad (2.15)$$

La expresión anterior corresponde a una línea recta de pendiente unitaria y con intersección en el eje real (Z_{Re}) de $R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_{dl}$.

b) A altas frecuencias, a las cuales la impedancia de Warburg tiene un valor muy pequeño en comparación con el valor de R_{ct}, los componentes real e imaginario de la impedancia son:

$$Z_{Re} = R_s + [R_{ct} / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2)] \quad (2.16)$$

$$Z_{Im} = \omega C_{dl} R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_{ct}^2) \quad (2.17)$$

Donde $(R_{ct}/2)^2 = [Z_{Re} - R_s - (R_{ct}/2)]^2 + Z_{Im}^2$ constituye un círculo centrado en $Z_{Re} = R_s + R_{ct}/2$ y de radio $R_{ct}/2$. Por lo tanto, el diagrama de Nyquist que representa la respuesta de un sistema electroquímico sencillo a una EIS tiene la forma:

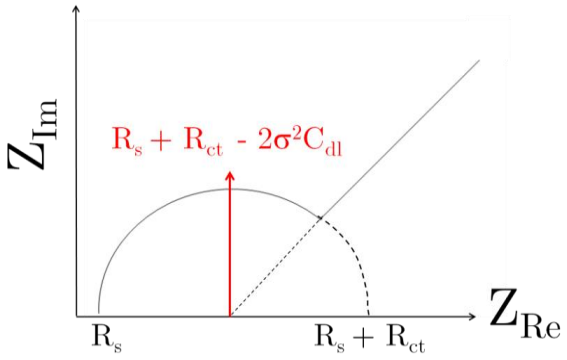


Figura 2.3. Diagrama de Nyquist esquemático para un sistema electroquímico modelado mediante el circuito de Randles.

En esta tesis, la EIS fue utilizada para estudios cinéticos de procesos de transferencia de carga en la interfaz con el electrolito de electrodos de $LiMn_2O_4$.

Cronopotenciometría (CP)

La cronopotenciometría es una técnica de corriente controlada (galvanostática), en la cual con un galvanostato se fija una corriente de celda y se registra la evolución temporal del potencial o bien de la celda, o bien del WE

respecto de un RE. Fijar un valor de corriente implica fijar un flujo de electrones que se extrae (en el caso de fijar una corriente positiva) o se inyecta (si la corriente es negativa) del o al sistema, respectivamente. La fuente o el destino de esos electrones serán los procesos faradaicos que puedan ocurrir en el sistema en estudio, siendo el más accesible energéticamente el que ocurra primero. Si el experimento está diseñado correctamente, el flujo de electrones estará dado por el proceso redox que se desee estudiar. En esas condiciones, establecer una corriente significa fijar la velocidad a la que ocurre dicho proceso.

Durante la cronopotenciometría, el potencial de electrodo será más o menos constante y cercano al valor del potencial redox al que ocurre la reacción en estudio, viéndose levemente modificado según la ecuación de Nernst debido al cambio en las concentraciones de las especies reaccionantes. Cuando se agotan dichas especies, el sistema ya no puede satisfacer el flujo de electrones fijado a partir del proceso faradaico de interés, por lo que irá en busca de otro proceso que requiera más energía. El potencial evolucionará abruptamente hacia valores mayores en el caso de una oxidación o menores en el caso de una reducción, hasta encontrar otro proceso redox desde el cual extraer o en el cual inyectar el flujo de electrones establecido. Llegar a ese punto indica que el experimento ha finalizado.

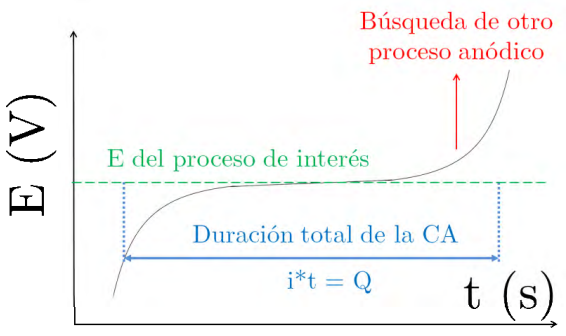


Figura 2.4. Perfil de potencial vs. tiempo durante la cronopotenciometría para un proceso Nernstiano.

La cronopotenciometría permite fácilmente conocer la cantidad de especie electroactiva que reaccionó dado que el producto entre corriente aplicada y tiempo es la carga circulada por la celda, la cual puede ser directamente relacionada con la estequiometria del proceso redox mediante la ley de Faraday. En la presente tesis, se dirá "carga galvanostática" para hacer referencia al proceso de oxidación efectuado una corriente constante positiva, ocasionando el

incremento progresivo del potencial de electrodo. Contrariamente, la "descarga galvanostática" referirá al proceso catódico a corriente constante negativa que causa la disminución del potencial de electrodo. Esta nomenclatura corresponde a la jerga utilizada en el ámbito baterías de Li-ion.

Titulación galvanostática intermitente (GITT)

La GITT es una técnica ampliamente utilizada en el campo de las baterías y la electroquímica de sólidos, ya que de manera sencilla permite conocer parámetros cinéticos y termodinámicos de gran interés en sistemas en los que tiene lugar la difusión de una especie a través del seno de un electrodo.

Al igual que la cronopotenciometría, la GITT es una técnica galvanostática que consiste en aplicar pulsos de corriente sobre un WE durante un cierto tiempo (del orden de los segundos a minutos), seguidos de un período de relajación del sistema abriendo el circuito. Durante una GITT se realizan ciclos sucesivos de excitación/relajación registrándose cómo cambia el potencial de electrodo. La GITT se da por finalizada cuando el potencial del WE evolucionó hasta alcanzar el potencial de corte. Durante el pulso de corriente el sistema es apartado del equilibrio y ocurre el proceso faradaico que se desea estudiar, cambiando la composición del sistema. Si la corriente es positiva (anódica) el potencial del electrodo crecerá, mientras que disminuirá si la corriente aplicada es de signo negativo. Al abrir el circuito lo primero que sucede es una caída de tensión "instantánea", producto de la caída óhmica en la celda, dado que toda corriente aplicada genera un sobrepotencial proporcional a ella debido a la resistencia interna de la celda. Posteriormente, el sistema relaja y el potencial de electrodo se equilibra en un nuevo valor dado por la composición. Idealmente, este proceso se repite hasta que no quede especie redox sin reaccionar.

La GITT es en cierto modo análoga a una titulación química, pero utiliza electrones como titulante (que pueden ser extraídos o inyectados en el sistema) y la especie redox como titulado. Si la densidad de corriente aplicada en cada pulso es baja y los tiempos de espera a circuito abierto son largos, el potencial del electrodo sufrirá pequeñas modificaciones luego de cada ciclo. En estas condiciones, la técnica puede ser pensada como un proceso aproximadamente cuasiestático, en el que el sistema recorre un camino de composiciones pero

siendo apartado levemente del equilibrio en cada perturbación. Trabajar en esas condiciones, permite obtener un valor de capacidad máxima, sin las limitaciones cinéticas dadas por el sobrepotencial que genera la corriente aplicada. También permite calcular coeficientes de difusión de la especie electroactiva, aunque ello requiere conocer parámetros de difícil evaluación, tales como el volumen molar del electrodo y el área electroactiva en contacto con el electrolito.

En la Figura 2.5 se muestran de manera esquemática 3 ciclos en una GITT de carga típica. En verde se indica la perturbación dada por el pulso de corriente y el rojo la caída óhmica al abrir el circuito.

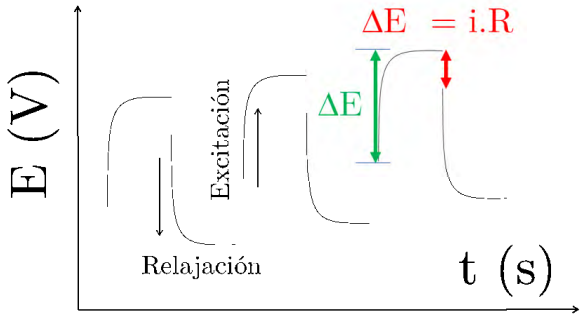


Figura 2.5. Ciclos de excitación/relajación durante una GITT de carga (oxidación).

2.1.2 Espectroscopías fotoelectrónicas

Cuando un fotón se encuentra con un átomo puede ocurrir: i) que pueda atravesarlo sin interacción alguna ii) que sea dispersado por un electrón de un orbital atómico con lo que ocurre una pérdida de energía. iii) que el fotón interaccione con electrón de un orbital atómico con una transferencia total de la energía del fotón hacia el electrón, ocurriendo la emisión del electrón del átomo. El segundo proceso es conocido como "dispersión de Compton" y puede ser importante en procesos de alta energía, mientras que el tercer proceso resulta ser básico para las técnicas XPS y UPS. Si la frecuencia de excitación del fotón es demasiado baja, el átomo no emite electrones. Al aumentar gradualmente la energía del fotón, se alcanza una frecuencia umbral a partir de la cual se comienza a observar la fotoemisión de electrones del átomo. Desde ese punto, el número de electrones emitidos será proporcional a la intensidad de iluminación (mayor número de fotones por unidad de tiempo). Las espectroscopías fotoelectrónicas se basan en el análisis de la energía de los fotoelectrones

emitidos por átomos superficiales de una muestra al ser irradiada con luz de una dada longitud de onda.

La energía del haz determinará el origen de los fotoelectrones emitidos (la radiación X logra remover electrones de capas atómicas internas mientras que los rayos ultravioleta remueven electrones de valencia) dando origen a distintas técnicas que proporcionan diferente información del sistema[6-8].

En cualquier caso, los electrones que brindan información relevante son los dispersados elásticamente, es decir, aquellos que "escaparon" del material sin pérdida de energía cinética. La probabilidad de escape elástico de un fotoelectrón decae exponencialmente como z/λ donde z es la posición donde se origina el fotoelectrón medida desde la superficie y λ es el camino libre medio inelástico, del orden de algunos pocos nm. Por lo tanto, las espectroscopías de fotoemisión sólo brindan información de los primeros nanómetros desde la superficie hacia adentro del material, siendo valiosas herramientas de caracterización y estudio de superficies. Debido a que la preparación y mantenimiento de superficies atómicamente limpias representa una enorme dificultad y a que sólo los electrones dispersados elásticamente son los que brindan información relevante, estas técnicas requieren ser llevadas a cabo en ultra alto vacío (UHV).

La energía de enlace de un fotoelectrón emitido es simplemente la diferencia de energía entre un estado final y el estado inicial (estado fundamental de energía del átomo antes de ser sometido a un proceso de fotoemisión), siendo "n" el electrón fotoemitido: $E_B = E_F\,(n\text{-}1) - Ei\,(n)$. Si durante el proceso de fotoemisión no ocurre un reordenamiento de electrones en el átomo o molécula, entonces la energía de enlace será la igual al valor negativo de la energía orbital, $-\varepsilon\kappa$, para el electrón fotoemitido: $E_B \approx -\varepsilon\kappa$. Pero durante el proceso de fotoemisión otros electrones en la muestra no han de permanecer impertubados, sino que pueden responder a la creación del hueco electrónico mediante un reordenamiento de las capas internas, o minimizando la energía del átomo ionizado. Este proceso tiene asociado una energía de relajación (E_R) ocurre tanto para electrones del átomo que contiene el hueco electrónico (relajación atómica), como para electrones de átomos vecinos (relajación extra-atómica). De este modo la energía de enlace queda definida:

$$E_B = -\varepsilon k - E_R$$

En todos los casos, el reordenamiento de electrones que ocurre durante el proceso de fotoemisión resulta en una disminución de E_B. El cambio de energía de enlace es lo que se conoce como "desplazamiento químico", depende del entorno químico del átomo de donde proviene el fotoelectrón emitido y puede llevar a modificar significativamente la energía de enlace medida. Dado que la E_B se determina midiendo la energía cinética del fotoelectrón emitido, esto se ha de realizar de un modo riguroso y se requiere que el espectrómetro sea calibrado y referenciado. Se utilizan metales conductores que son colocados en contacto con el espectrómetro, uniéndose ambos, muestra e instrumento, a una toma de tierra. Esta operación iguala los niveles de Fermi (E_f) de ambos. La suma de la energía cinética (KE) y la de enlace no es igual a la energía de la radiación X. La diferencia es la función de trabajo del espectrómetro, Φ_{sp}. La función de trabajo es la energía que cuesta remover un electrón del nivel de fermi y llevarlo al vacío (E_{vac}) y tiene la forma: $\Phi_{sp} = E_f - E_{vac}$. De este modo E_B queda:

$$E_B^{\ f} = h\nu - KE - \Phi_{sp}$$

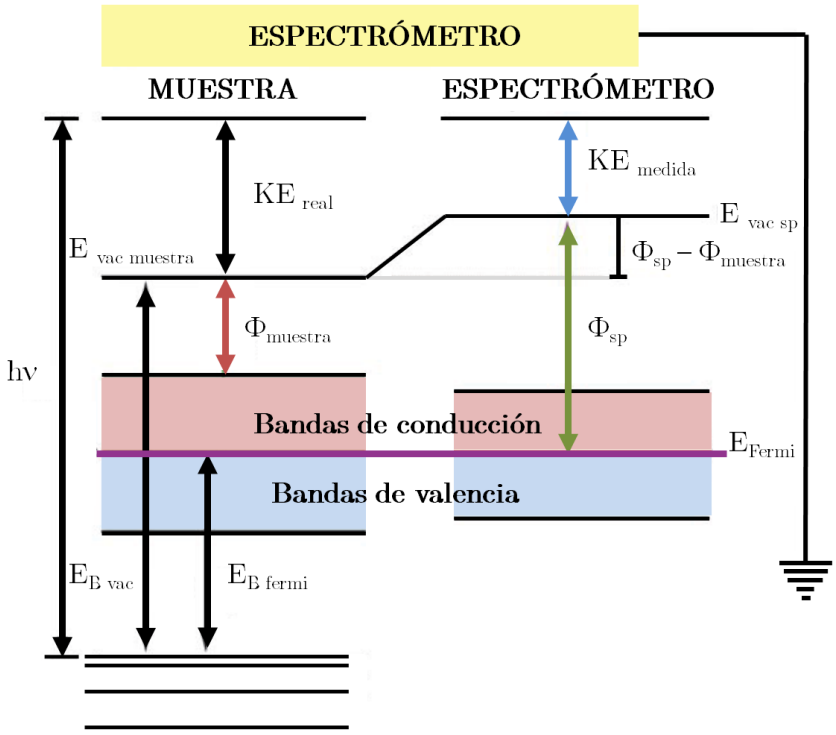


Figura 2.6. Diagrama de niveles de energía para una muestra eléctricamente conductora que está conectada a tierra al espectrómetro. Los niveles de Fermi (E_{Fermi}) de la muestra y el espectrómetro se encuentran igualados. La medición de la energía de enlace (E_B) es independiente de la función de trabajo de muestra, $\Phi_{muestra}$ pero depende de la función de trabajo del espectrómetro, Φ_{sp}

Por tanto, para conocer la energía de enlace referenciada al nivel de fermi, se necesita medir la energía cinética del electrón fotoemitido y conocer la función de trabajo del espectrómetro, la cual se obtiene mediante calibración[6–8].

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X la muestra es irradiada con rayos X causando la fotoemisión de electrones de niveles internos. La energía de unión es característica del átomo de origen, lo que permite realizar un análisis químico superficial, dando información no sólo sobre la identidad del átomo de origen sino también sobre su entorno químico y estado de oxidación; dado que al formarse uniones químicas se redistribuye el potencial electrostático afectándose la energía de los orbitales cercanos al núcleo y genera desplazamientos en las señales en el orden de 0-5 eV.

En un análisis de XPS se realiza primero un barrido amplio del espectro de energías, cubriendo un intervalo de unos 1000 eV. Posteriormente, se inspecciona con mayor detalle (mayor tiempo de integración de la señal) rangos más pequeños focalizados en las zonas de interés. Un espectro típico de XPS es un gráfico del número de electrones detectados (a veces por unidad de tiempo) vs. energía de enlace (o energía cinética). En los espectros, se tiene evidencia de "tres tipos" de electrones detectados: 1) los dispersados inelásticamente (que constituyen el ruido de fondo, el cual es mayor a energías de enlace más grandes), los electrones Auger (son electrones secundarios emitidos cuando se remueve un electrón de capa interna cuya energía cinética es independiente de la energía de los fotones incidentes) y 3) los fotoelectrones emitidos desde capas internas de los átomos superficiales, de interés en las mediciones XPS.

Cada elemento tiene asociado un conjunto de picos XPS de energía de enlace característica, permitiendo identificar los elementos presentes sobre la superficie de la muestra. Estos picos espectrales característicos (denominados líneas de fotoemisión de niveles internos) se originan a partir de los fotoelectrones provenientes de niveles atómicos (1s, 2s, 2p, 3s, etc). Todos los niveles atómicos internos (excepto los s, con $l = 0$) dan lugar a un desdoblamiento del pico en dos señales que tienen diferente energía de enlace y corresponden a los dos estados posibles según su número cuántico de momento angular total. Por tal razón, las líneas de fotoemisión en XPS se denominan

mediante un "n_{lj}", donde n es el número cuántico principal, l es el número cuántico de momento angular y j = l + s (donde s es el número cuántico de spin y puede ser ± ½). A su vez, las áreas de los picos del "doblete" estarán relacionadas según la degeneración de cada estado de espín, es decir, el número de combinaciones de espín diferentes que pueden dar lugar al j total (Tabla 2.1). Por ejemplo, para los espectros 2p, donde n es 2 y l es 1, j será 1/2 y 3/2. La relación de área para los dos picos de órbita de espín (2 $p_{1/2}$: 2 $p_{3/2}$) será 1: 2.

Nivel atómico	Momento angular total (j)	Relación de áreas
s	1/2	-
p	1/2 ; 3/2	1 : 2
d	3/2 ; 5/2	2 : 3
f	5/2 ; 7/2	3 : 4

Tabla 2.1. Desdoblamiento espín-órbita de las señales de fotoemisión de distintos niveles internos

La técnica también permite cuantificar las relaciones estequiométricas entre los elementos superficiales presentes (en general con una precisión del orden del 10%), mediante la integración del área de pico para estos. El número de electrones detectados en cada uno de los picos característicos está directamente relacionado con la cantidad de átomos de ese elemento dentro del volumen de muestreo del XPS. Pero debido a que distintos elementos tienen distinta sección eficaz de fotoionización (que determina la intensidad del pico espectral), para generar una composición porcentual atómica, cada señal de XPS debe corregirse dividiendo su intensidad por un "factor de sensibilidad relativa" (RSF), que normaliza todos los elementos.

En esta tesis, se ha empleado XPS para la caracterización y respuesta superficial de electrodos de $LiMn_2O_4$ en distintas condiciones.

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos UV (UPS)

En esta técnica la muestra es irradiada con luz ultravioleta (UV), normalmente originada en las líneas de emisión de un gas noble en estado plasma. La radiación UV causa la fotoemisión de electrones en niveles de valencia de los átomos superficiales de la muestra, censando así los orbitales moleculares poblados. Por ello, UPS es una técnica que permite obtener

información acerca de la estructura electrónica de la muestra. Esta técnica también es utilizada para la determinación de la función trabajo de un dado material.

2.1.3 Difracción de rayos x

Difracción de rayos X de polvo (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más utilizadas dentro de la caracterización de materiales, en la cual una muestra cristalina interacciona con rayos X (0,01 nm $< \lambda <$ 1 nm) dando lugar al fenómeno de difracción[5]. Cuando el material presenta un arreglo periódico y ordenado de entidades con densidades electrónicas diferentes a las de su entorno, se produce el fenómeno de difracción de la radiación incidente por dispersión elástica con interacción con las nubes electrónicas de estas entidades. Los materiales preparados a lo largo de este trabajo son sólidos con distancias interatómicas del orden de los Å, generando difracción a escala atómica.

Ante la interacción de los rayos X con la muestra cristalina, la ley de Bragg (Ecuación 2.19) establece las condiciones en las cuales la difracción resultante será constructiva y origine un pico de difracción. Esto será cuando la diferencia de fase entre la radiación dispersada por los átomos en distintos planos paralelos (h k l) del arreglo cristalino, es proporcional a 2π.

$$2d_{hkl}\,\mathrm{Sen}(\theta_{hkl}) = n\lambda \qquad (2.19)$$

siendo:

- n un número entero,
- λ la longitud de onda de los rayos X.
- d_{hkl} la distancia entre los planos atómicos paralelos (h k l) de la red cristalina.
- θ_{hkl} el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

En una medición típica, la radiación procedente del un tubo de rayos X incide sobre la muestra y sale reflejado con un ángulo θ. El detector del quipo

se mueve, variando el ángulo que forma con la muestra y va registrando dicho haz. El resultado es un patrón de difracción de intensidad en función del ángulo que proporciona información sobre la estructura cristalina de la muestra.

En esta tesis, la técnica se ha utilizado tanto para caracterizar sólidos cristalinos como para monitorear sus cambios estructurales empleando el método de DRX de polvo cristalino o de Debye-Scherrer, en el que el cristal a analizar es pulverizado de tal manera que forme un conjunto de microcristales en todas las posibles orientaciones.

2.1.4 Otras técnicas

Cromatografía iónica

Esta técnica cromatográfica se centra en la separación y determinación de iones (y moléculas polares), basándose en el uso de columnas de intercambio iónico. Estas columnas retienen en mayor o menor grado a los analitos en función de su partición entre fase fija y fase móvil, dada por la interacción iónica diferencial entre ellas. La superficie de la fase estacionaria presenta grupos funcionales de carácter iónico que interaccionan con los iones de carga opuesta presentes en la disolución. Cada analito es eluido de la columna con diferente tiempo de retención, parámetro que permite su identificación cualitativa. Existe una amplia gama de detectores (conductimétrico, amperométrico, UV, etc) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo. El resultado es un cromatograma donde la posición de los máximos indica presencia del ión (análisis cualitativo) y el área corresponde a su concentración en la disolución (análisis cuantitativo).

Este tipo de cromatografía se subdivide en cromatografía de intercambio catiónico y cromatografía de intercambio aniónico. En la presente tesis la técnica que ha sido utilizada es la de intercambio catiónico para determinaciones de Li^{+}, Na^{+} y K^{+} en soluciones acuosas.

Microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM)

La microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM) permite detectar la masa adsorbida sobre una superficie. Este método está basado en el efecto piezoeléctrico que presentan algunos materiales y que involucra la deformación de los mismos al aplicarles una diferencia de potencial. En EQCM se emplea un cristal delgado de cuarzo con un electrodo metálico en cada uno de sus caras (Figura 2.7. derecha). Este cristal de cuarzo presenta una frecuencia de oscilación característica, que cambia al adsorber una película. En el caso de una película acoplada rígidamente, existe una relación lineal entre su masa y la frecuencia de resonancia del cristal

$$\Delta f_s = \frac{2{f_s}^2\,\Delta m}{\sqrt{\mu_Q\,\rho_Q}\,A} \qquad (2.20)$$

donde Δfs es el cambio de frecuencia medido, f_s la frecuencia resonante fundamental del cristal de cuarzo, Δm la masa de la película, A el área activa piezoeléctrica, ρ_Q la densidad de cuarzo (2.648 g/cm^3) y μ_Q el módulo de corte del cuarzo de corte AT (2.947 x 1011 dina/cm^2). Esta ecuación, conocida como ecuación de Sauerbrey, vale si Δfs << fs y si la capa está acoplada rígidamente al cristal, es decir si la onda acústica se propaga a igual velocidad en ambos medios. En caso de no cumplirse la última condición, es necesario considerar el espesor y las propiedades viscoelásticas de la película.

En esta tesis, la EQCM fue utilizada para el crecimiento electroquímico de polipirrol y posterior estudio del intercambio iónico con el electrolito. Para ello, se empleó una celda que expone a la solución una de las caras del cristal (Figura 2.7, izquierda). El contacto metálico en esa cara actúa como electrodo de trabajo.

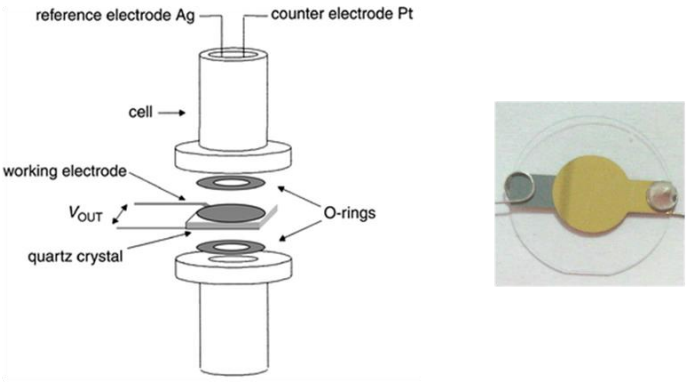


Figura 2.7. Izquierda: Diagrama de una celda típica de EQCM. Derecha: Cristal de cuarzo con contactos de Au utilizado en las determinaciones.

Espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS)

La espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) es esencialmente una técnica analítica que permite analizar mediante espectrometría de masas los productos volátiles de una reacción electroquímica.

El equipo consta de tres componentes clave: una celda electroquímica, una membrana de politetrafluoroetileno (PTFE) permeable a gases y un sistema de vacío que incluye el espectrómetro de masas cuadrupolar (QMS). Los productos volátiles originados en la celda electroquímica son arrastrados a la interfaz de la membrana microporosa de PTFE, cuya función es separar el electrolito de la celda electroquímica del ambiente de alto vacío requerido por el QMS. La naturaleza hidrofóbica de la membrana evita el paso de electrolito, a la vez que permite que las especies gaseosas, volátiles y relativamente no polares penetren e ingresen en el sistema de vacío. Estas especies pueden ser observadas posteriormente monitoreando las corrientes de iones de masas de interés con el QMS[9].

2. 2 Materiales y reactivos

2.2.1 Reactivos

Los reactivos utilizados en cada experiencia se encuentran detallados en la sección experimental correspondiente a cada capítulo. Una aclaración de validez general es que todos los reactivos empleados fueron de calidad analítica y se utilizaron tal como fueron recibidos, sin pasos extra de purificación, salvo que se especifique lo contrario. Todas las soluciones fueron preparadas empleando agua de calidad Mili-Q® (sistema Millipore), excepto en los casos en que se utilizaron salmueras naturales.

En todo este trabajo de tesis fueron utilizadas dos salmueras naturales provenientes del salar Olaroz (provincia de Jujuy, Argentina) de diferente composición, a las que se hará referencia como "salmuera natural" y "salmuera concentrada". Cabe aclarar que la denominación es un abuso de lenguaje, dado

que ambas son salmueras de origen natural. La denominada "salmuera natural" es salmuera recogida inmediatamente posterior a su bombeo del salar, mientras que la "salmuera concentrada" es salmuera bombeada del salar que luego fue colocada en una poza de evaporación al sol durante varios meses, proceso que modificó sustancialmente su composición. La composición catiónica de los cationes mayoritarios en ambas salmueras se detalla en la Tabla 2.1.

Catión	Salmuera (ppm)	Salmuera concentrada (ppm)
Na^+	115600	8895
Li^+	1280	5208
K^+	10780	47050
Mg^{2+}	2618	3
Ca^{2+}	3609	16

Tabla 2.2. Concentración determinada por espectroscopía emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) de los cationes mayoritarios presentes en las salmueras naturales provenientes del salar Olaroz (Jujuy, Argentina).

La "salmuera natural" presenta una viscosidad dinámica de 2,077 Cp, una densidad de 1,2710 g/cm^3 y una conductividad eléctrica de 0,1735 S/cm.

2.2.2 Preparación de electrodos

Electrodos de $LiMn_2O_4$

En esta tesis hemos empleado electrodos de $LiMn_2O_4$ preparados mediante diversas técnicas, dependiendo del propósito para el que los hemos utilizado. En todos los casos, nuestras herramientas de confirmación de que habíamos obtenido el compuesto deseado en la fase cristalina correcta, fueron los patrones de DRX y su respuesta electroquímica. Esta última será mostrada y discutida oportunamente, como parte de los resultados.

Síntesis le $LiMn_2O_4$ por método cerámico. El $LiMn_2O_4$ (LMO) utilizado en esta tesis fue o bien comercial (Sigma Aldrich) o bien sintetizado mediante un método cerámico sencillo[10]. El mismo consiste en mezclar íntimamente en un mortero cantidades de Li_2CO_3 y $MnCO_3$ en relación molare 1 : 4. La mezcla es

posteriormente calentada en aire a 350°C durante 12 horas y a 800°C durante 24 horas. Las 36 horas totales de calentamiento son interrumpidas en 4 oportunidades, aproximadamente equiespaciadas en el tiempo, para retirar la mezcla de reacción de la mufla para morterearla y homogeneizarla nuevamente. La reacción global que tiene lugar[11] es:

$$2\ Li_2CO_3\ (s) + 8\ MnCO_3\ (s) + 3\ O_2\ (g) \xrightarrow{\emptyset} 4\ LiMn_2O_4\ (s) + 10\ CO_2\ (g)$$

A partir de este método hemos logrado sintetizar LMO policristalino de alta pureza, incluso partiendo de reactivos de calidad industrial, confirmado mediante el patrón de DRX (Figura 2.8, izquierda) que se corresponde con el ampliamente reportado en bibliografía para $LiMn_2O_4$[12]. Por otra parte, la Figura 2.8 (derecha) corresponde a la micrografía SEM de una muestra de LMO sintetizado por este método e inmovilizado en cinta de carbón. En ella puede verse tamaño promedio de cristalita de aproximadamente 2µm. Esto pone en evidencia la principal desventaja del método cerámico: las altas temperaturas conllevan a la sinterización de partículas que dan origen a cúmulos de cristales de gran tamaño. Esto será un problema en la confección de electrodos debido a que la segregación de cristales de óxido hace que parte del material quede desconectado eléctricamente (teniendo en cuenta que la conductividad eléctrica del LMO es muy pobre) y, por lo tanto, inactivo electroquímicamente.

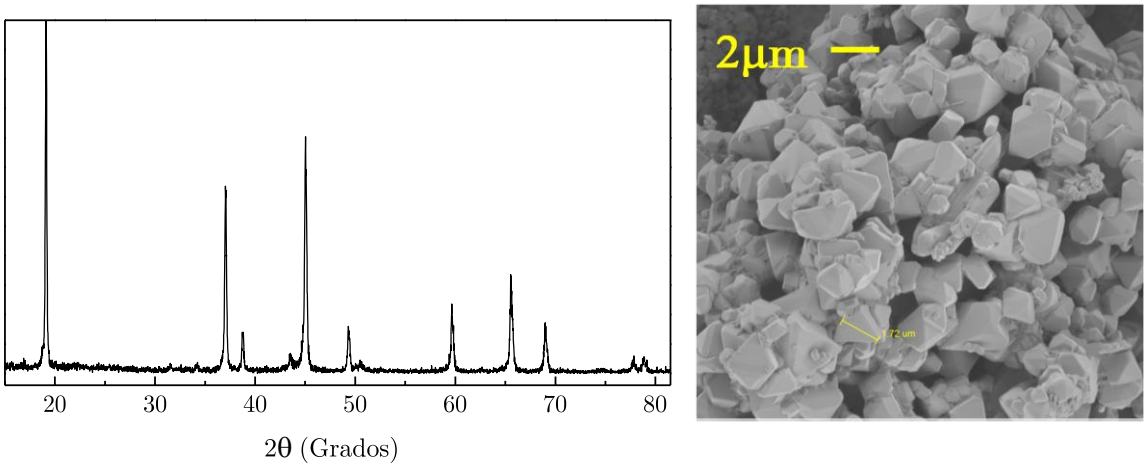


Figura 2.8. IZQUIERDA: Difractograma de rayos X del LMO sintetizado mediante método cerámico. DERECHA: Micrografía SEM del LMO sintetizado mediante método cerámico.

Electrodos de tinta de LMO – O bien con el polvo sintetizado mediante método cerámico o bien con LMO comercial, se preparó una tinta mezclando en un recipiente 80% p/p de LMO, 10% de Carbón Vulcan X-72 (Cabot Corp.) y 10% de polifluoruro de vinilideno (PVDF, Sigma Aldrich); todo suspendido en N-metil pirrolidona (NMP, Sigma Aldrich). La mezcla fue agitada durante 24 horas a 70°C hasta obtener una tinta homogénea y espesa. Con la misma, fueron revestidos distintos sustratos tales como telas de carbón, discos de acero inoxidable 316 y chapas de Pt que luego fueron secados a 110°C en estufa durante 2hs. A lo largo de esta tesis, nos referiremos a estos electrodos como "electrodos de tinta de LMO".

La Figura 2.9 muestra la micrografía SEM de la tinta sobre un sustrato de Pt, en la que puede verse la segregación de partículas de óxido en la matriz de carbón mencionada previamente.

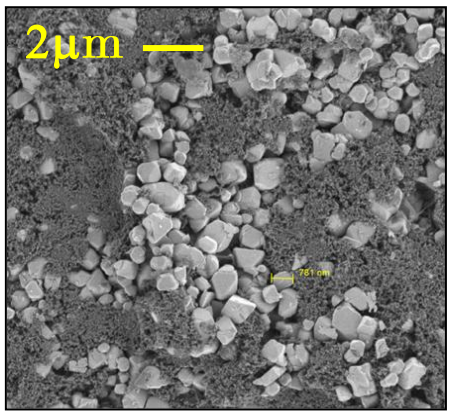


Figura 2.9. Micrografía SEM de un electrodo de tinta de LMO.

Electrodos de Pt – LMO. Los electrodos denominados de Pt-LMO fueron preparados por descomposición térmica de una solución mixta de $LiNO_3$ y $Mn_2(NO_3)_3$ (Signa Aldrich 99,99% trace metal basis) con Li y Mn en relación molar de 1:2 en láminas de Pt[13,14]. En esta técnica, el sustrato de Pt se reviste con una capa delgada de solución que luego se evapora a 70°C para ser posteriormente calentado en aire a 650°C durante 12 horas y finalmente enfriado temperatura ambiente. El resultado de este tratamiento es un depósito de cúmulos de $LiMn_2O_4$ monofásico policristalino, caracterizado por DRX (Figura 2.10, izquierda) y SEM (Figura 2.10, derecha).

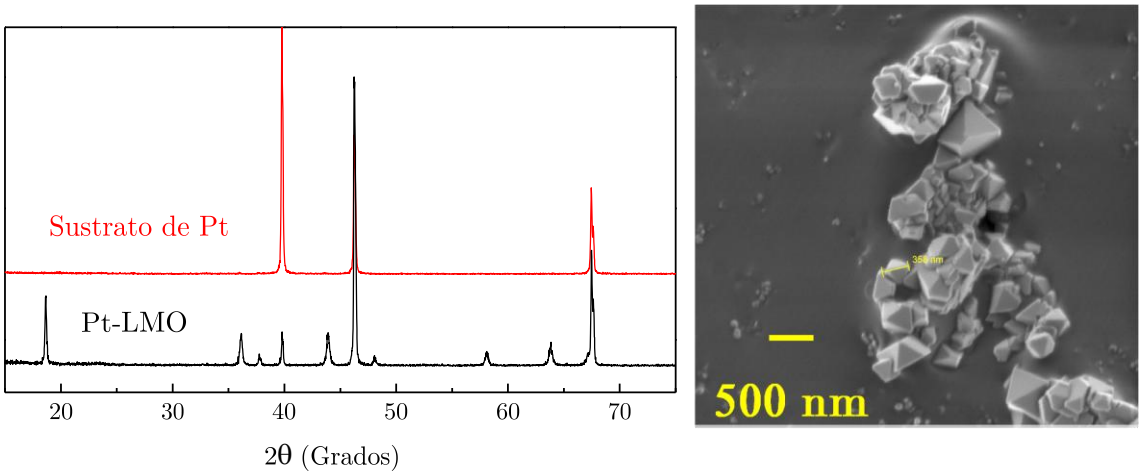


Figura 2.10. IZQUIERDA: Patrón de difracción de rayos X de un electrodo de Pt – LMO (negro) y del sustrato de Pt (rojo). DERECHA: Micrografía SEM de una región del electrodo de Pt-LMO.

Electrodos de LMO policristalino por depósito de láser pulsado (PLD, Pulsed Laser Deposition)

La deposición de láser pulsado (PLD) es una técnica de deposición física de vapor (PVD) en la que el haz de un láser pulsado de alta potencia se enfoca dentro de una cámara de alto vacío para alcanzar una pastilla del material que se desea a depositar, denominada *target* u objetivo. Dentro de la cámara también se encuentra el sustrato, que suele mantenerse a temperatura controlada. El láser incidiendo sobre el *target* genera una pluma de plasma del material de interés, que va a parar hacia el sustrato generando un depósito delgado cristalino. Este proceso puede ocurrir en alto vacío o en presencia de un gas, como es el caso del oxígeno que es comúnmente utilizado cuando se depositan óxidos.

Si bien la configuración básica es simple en relación con muchas otras técnicas de deposición, los fenómenos físicos involucrados en la interacción láser-objetivo y el crecimiento de la película son bastante complejos. Cuando el pulso láser es absorbido por el objetivo, la energía se convierte primero en excitación electrónica y luego en energía térmica, química y mecánica, lo que resulta en evaporación, ablación, formación de plasma e incluso exfoliación.

Las películas delgadas de $LiMn_2O_4$ preparadas mediante esta técnica y utilizadas en este trabajo de tesis, fueron crecidas en sustratos de acero inoxidable 316 y Pt. Para el depósito se utilizó un láser Spectra Physics Q-switched con $\lambda = 266$ nm y una frecuencia de repetición de 10 Hz. Durante toda la síntesis el sustrato

se mantuvo a una temperatura de 650°C y en una atmósfera de oxígeno de 0,1 mbar. Después del crecimiento, se aumentó la presión de oxígeno a 13 mbar durante unos pocos minutos a fin de oxigenar la película. Como resultado se obtuvieron films policristalinos de $LiMn_2O_4$ con un espesor estimado entre 400 y 500 nm y un tamaño de cristalita promedio de 100 nm (Figura 2.11). A lo largo del texto, se hará referencia a estos electrodos llamándolos "electrodos de LMO por PLD". Estas muestras fueron preparadas en la Comisión Nacional de Energía Atómica (Centro Atómico Constituyentes) en colaboración con el Dr. Diego Rubí.

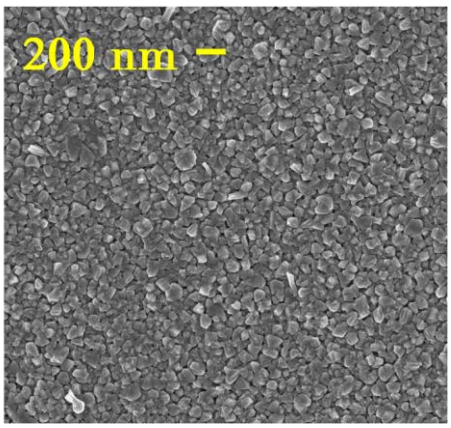


Figura 2.11. Micrografía SEM de un electrodo de LMO crecido mediante PLD en sustrato de acero inoxidable 316.

Electrodos de polipirrol (Ppy)

En todo este trabajo de tesis, los electrodos auxiliares mayormente utilizados han sido electrodos de polipirrol. Estos fueron preparados polimerizando de pirrol tanto por vía química como electroquímica en diversos sustratos tales como fieltros de carbón, mallas de Pt, carbón vítreo reticulado (RVC), Carbono POCO, Au, etc.

Polimerización electroquímica. Para la polimerización de pirrol por vía electroquímica, se prepara una solución 0.1 M de pirrol (Sigma Aldrich) en HCl 0,1 M (Sintorgan). Luego, en una celda de tres electrodos se utiliza como WE el sustrato donde se crecerá el polímero (malla de Pt, Carbono POCO, Carbón RVC, Au) con un contraelectrodo de Pt y se aplica un potencial constante de 0,8 V respecto a una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) durante 2 hs.

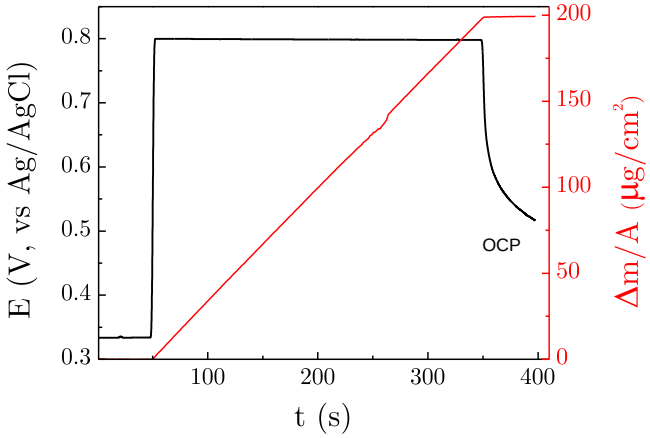


Figura 2.12. Crecimiento de un film de PPy-Cl sobre malla de Pt a potencial constante de 0,8 V vs Ag/AgCl y gravimetría del electrodo obtenida mediante EQCM.

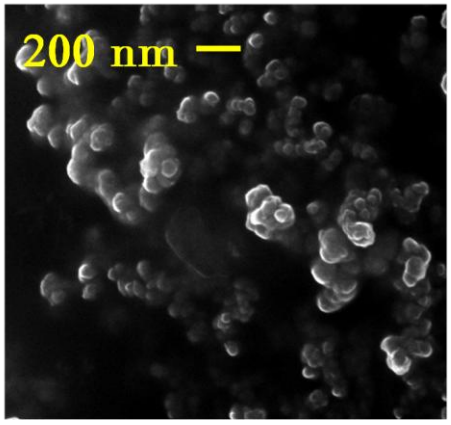


Figura 2.13. Micrografía SEM de polipirrol electropolimerizado sobre malla de Pt.

La Figura 2.12 muestra, en paralelo, la corriente en el sustrato mientras el polímero crece (que es constante, puesto que el polímero a ese potencial el polipirrol es buen conductor eléctrico) y la evolución de la masa determinada mediante EQCM, que crece linealmente en el tiempo. La Figura 2.13 corresponde a una imagen SEM del polímero resultante, crecido sobre malla de Pt.

Polimerización química. Mediante un agente oxidante como $(NH_4)_2(S_2O_8)$ o $FeCl_3$ en medio ácido, puede lograrse la polimerización de pirrol por vía química. Esta resultó especialmente útil para depositar el polímero en fieltros de carbón, dado que son sustratos conductores porosos difíciles de conectar a un colector de corriente.

Esta técnica requiere la preparación de dos soluciones acuosas:
Solución A) Pirrol 0,5 M en HCl 0,1 M
Solución B) $(NH_4)_2(S_2O_8)$ 0,25 M

La polimerización química se logra sumergiendo el fieltro de carbón (previamente tratado en H_2SO_4 0,1 M para aumentar su hidrofilicidad) durante 5 minutos en la solución A) y luego, sin enjuagar, durante 5 minutos en la solución B). La Figura 2.14 (izquierda) muestra el DRX del polímero obtenido, con un pico ancho entre 20° y 30°, característico del polipirrol[15,16]. La Figura 2.14(derecha) corresponde a la micrografía SEM de la muestra el polímero cubriendo las fibras del fieltro de carbón.

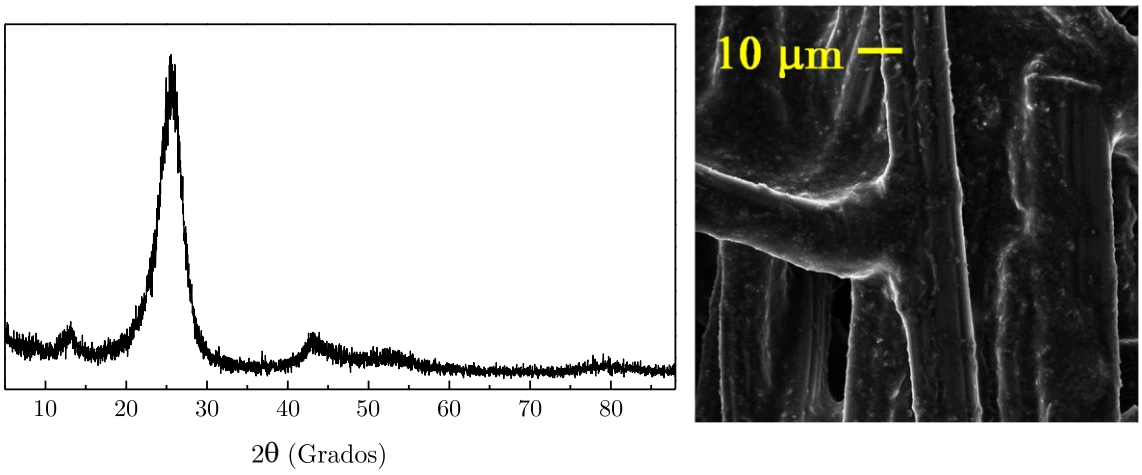


Figura 2.14. IZQUIERDA: Difractograma de rayos X de un electrodo de polipirrol depositado sobre fieltro de Carbón. DERECHA: Micrografía SEM de un fieltro de carbón con depósito de polipirrol.

2.3 Referencias

1. Pletcher, D., Greff, R., Peat, R., Peter, L. M. & Robinson, J. Front Matter. in Instrumental Methods in Electrochemistry (Elsevier, 2010).
2. Sawyer, D. T., Sobkowiak, A. & Roberts, J. L. Electrochemistry for Chemists. 528 (1995).
3. Bocarsly, A. B., Tachikawa, H., Faulkner, L. R., Kissinger, P. T. & Heineman, W. R. Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry. (Marcel Dekker, Inc, 1996).
4. Bard, A. J. & Faulkner, L. R. Electrochemical methods : fundamentals and applications. (Wiley, 2001).

5. Waseda, Y., Matsubara, E. & Shinoda, K. X-Ray Diffraction Crystallography; Introduction, examples and solved problems. Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki (Springer, 2011).

6. Bubert, H. (Henning), Jenett, H. (Holger) & Wiley InterScience (Online service). Surface and thin film analysis : principles, instrumentation, applications. (Wiley-VCH, 2002).

7. Moulder, J. F. & Chastain, J. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data. (Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp, 1992).

8. Watts, J. F. & Wolstenholme, J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. (J. Wiley, 2003).

9. Ashton, S. J. Design, Construction and Research Application of a Differential Electrochemical Mass Spectrometer (DEMS). 8, (2012).

10. Zhao, M., Zheng, Q., Wang, F., Dai, W. & Song, X. Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell LiV_3O_8 - $LiMn_2O_4$ with $LiNO_3$ aqueous solution electrolyte. Electrochim. Acta **56**, 3781–3784 (2011).

11. Raveendranath, K., Ravi, J., Jayalekshmi, S., Rasheed, T. M. A. & Nair, K. P. R. Thermal diffusivity measurement on $LiMn_2O_4$ and its de-lithiated form (λ-MnO_2) using photoacoustic technique. Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. **131**, 210–215 (2006).

12. Rossouw, M. et al. Structural aspects of lithium-manganese-oxide electrodes for rechargeable lithium batteries. Mater. Res. Bull. **25**, 173–182 (1990).

13. Kanoh, H. Kinetic Properties of a Pt/λ-MnO_2 Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase. J. Electrochem. Soc. **142**, 702 (1995).

14. Kanoh, H. Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous Solutions. J. Electrochem. Soc. **140,** 3162 (1993).

15. Wang, J.-G., Wei, B. & Kang, F. Facile synthesis of hierarchical conducting polypyrrole nanostructures via a reactive template of MnO_2 and their application in supercapacitors. RSC Adv. **4**, 199–202 (2014).

16. Chitte, H. K., Shinde, G. N., Bhat, N. V. & Walunj, V. E. Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride ($FeCl_3$) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors. J. Sens. Technol. 1, 47–56 (2011).

Capítulo 3

Método de recuperación de LiCl desde salmuera natural

3. 1 Introducción

El método comercial actual para la extracción y purificación de litio a partir lagos de gran altitud se basa en un proceso evaporítico de recristalización fraccionada de cloruros de litio, sodio, potasio y magnesio. Dicho proceso es relativamente simple aunque altamente ineficiente, lento (aproximadamente 6 a 13 meses) y tiene un enorme impacto ambiental debido a la enorme masa de agua evaporada en zonas geográficas de gran aridez y el agregado de sustancias químicas que generan residuos. Alternativamente, también se realiza adsorción selectiva de litio en columnas de intercambio iónico[1–5], que es considerablemente más rápida pero genera efluentes tóxicos que deben ser dispuestos adecuadamente.

Impulsados por la necesidad de un proceso de recuperación de litio desde salmueras naturales que sea más rápido, selectivo a litio, más eficiente y de bajo impacto ambiental; hemos desarrollado en nuestro laboratorio un método electroquímico para extraer LiCl de soluciones acuosas en un reactor electroquímico[6] optando por explorar otra variante: la intercalación electroquímica reversible de iones Li^+ en la estructura del óxido mixto $LiMn_2O_4$ que funcione como cátodo. La inserción de iones Li^+ en óxidos de manganeso es bien conocida debido a su amplio uso en cátodos de baterías de litio-ion en medio no acuoso[7–10]. A su vez, el reactor cuenta con un ánodo de polipirrol que captura reversiblemente aniones Cl^- desde la solución. Como ya fue introducido en el primer capítulo, otros grupos de investigación han propuesto soluciones

alternativas para la recuperación de litio semejantes a la nuestra[11–16]. Sin embargo, lo que nos diferencia sustancialmente es que hemos sido los primeros en hacer funcionar nuestro sistema electroquímico en salmuera natural, además de emplear un electrodo capacitivo de polipirrol.

Desde la presentación del método y su prueba de concepto, este capítulo busca abrir la discusión en torno a aspectos generales tales como los límites de estabilidad del sistema electroquímico, su reproducibilidad frente ciclos de carga y descarga en salmuera natural, la vida útil de los electrodos y la selectividad del sistema frente a iones Li^+ y Cl^-. De ese modo, quedarán a la vista los puntos que requieran mayor comprensión, que son los que han dirigido nuestro estudio del sistema hacia los aspectos abordados en capítulos siguientes.

3. 2 Resultados y discusión

3.2.1 Descripción del método electroquímico propuesto

Nuestro método propone la extracción selectiva de LiCl desde salmuera natural en una celda electroquímica. La celda posee, como cátodo, un electrodo tipo batería de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) capaz de captar selectivamente iones Li^+ desde la solución por intercalación en la estructura cristalina del óxido. Como ánodo, utiliza un electrodo de polipirrol (Ppy) que captura reversiblemente aniones por compensación de carga en su estado oxidado. El proceso se encuentra esquematizado en la Figura 3.1 y sus etapas se detallan a continuación.

Etapa 1: Se llena con salmuera natural el reactor conteniendo el electrodo de $Li_XMn_2O_4$ en estado cargado ($x \rightarrow 0$) y el electrodo de polipirrol reducido (sin carga neta). Al cerrar el circuito, ocurre la captura selectiva de iones Li^+ en el cátodo y Cl^- en el ánodo generando una corriente eléctrica. Esta etapa es espontánea y corresponde a la "descarga" del reactor, semejante a la descarga de

una batería. Las hemirreacciones en cada uno de los electrodos durante el proceso de descarga son:

$$\text{Cátodo:} \qquad 2\ \lambda\text{-}MnO_2 + Li^+ + e^- \rightarrow LiMn_2O_4$$

$$\text{Ánodo:} \qquad Ppy + Cl^- \rightarrow Ppy^+Cl^- + e^-$$

Al oxidar un polímero conductor como el polipirrol, debe compensarse el exceso de carga positiva con aniones como cloruro en exceso en salmueras. Por ello, una vez concluida esta etapa, los electrodos en el reactor se representan como $LiMn_2O_4$ y Ppy^+Cl^-.

Etapa 2: La celda es enjuagada con agua desionizada y la salmuera natural es intercambiada por una solución de recuperación de menor fuerza iónica (LiCl diluido).

Etapa 3: Se invierte la polaridad de los electrodos y se aplica una corriente eléctrica, de modo que los iones capturados durante la etapa 1 son liberados hacia la solución de recuperación. Esta es la etapa de "carga" del reactor y tiene asociado un consumo energético para oxidar Mn^{III} a Mn^{IV}. Las hemirreacciones en cada uno de los electrodos durante el proceso de carga son las opuestas a las consignadas para la etapa 1, devolviendo los electrodos a su estado cargado.

Etapa 4: Finalmente, la solución de recuperación es intercambiada por salmuera y el sistema está listo para el siguiente ciclo de extracción de LiCl.

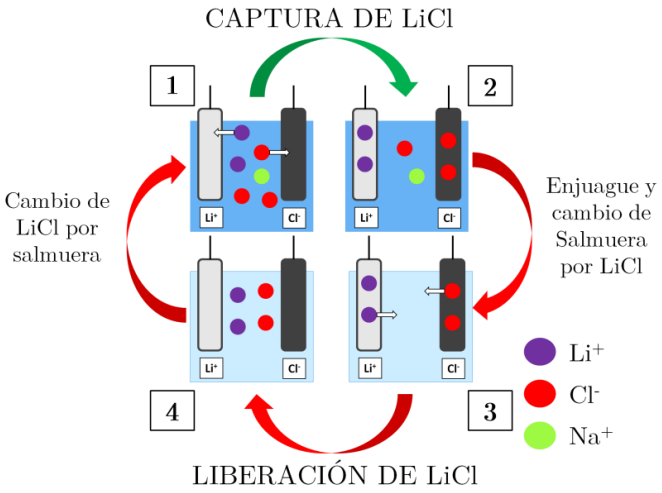


Figura 3.1. Esquema en 4 etapas del método electroquímico de recuperación de LiCl desde soluciones acuosas desarrollado en nuestro laboratorio.

En resumen, el proceso consta de cuatro etapas, dos de ellas netamente electroquímicas y dos etapas mecánicas. Tres de las cuatro etapas tienen asociado un consumo energético (señalado en el esquema con una flecha roja), mientras que la etapa de descarga del reactor es termodinámicamente espontánea y libera energía (flecha verde).

3.2.2 LÍMITES DE ESTABILIDAD DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO

El sistema de recuperación se basa en la intercalación selectiva de iones Li^+ en la red del $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$). Este compuesto cristaliza en una estructura de tipo espinela cúbica de fórmula general $A[B_2]O_4$, con iones Mn^{n+} en sitios intersticiales octaédricos y iones Li^+ en sitios tetraédricos del arreglo cúbico de aniones O^{2-}. Pertenece a la familia de los "compuestos de intercalación", debido a que los iones Li^+ pueden ser reversiblemente removidos o insertados desde o hacia el seno de la red cristalina por compensación de carga al cambiar la relación Mn^{III}/Mn^{IV}. La intercalación reversible ocurre de manera "topotáctica", es decir, manteniendo intacta la simetría de la red cristalina[17]. Una estructura "completamente litiada" posee cantidades iguales de Mn^{III} y Mn^{IV}, mientras que su semejante "completamente delitiada" sólo contiene Mn^{IV} y corresponde a la fase λ-MnO_2. Es importante aclarar que el extremo de composición x=0 nunca se alcanza electroquímicamente sin oxidar la espinela, debido a la estructura electrónica de este material, tal como se mencionó en el capítulo 1. Por esta razón, siempre que se hable de un electrodo delitiado, se estará haciendo referencia a $Li_xMn_2O_4$ con x tendiendo a cero.

El $LiMn_2O_4$ (LMO) es una fase estable entre el λ-MnO_2 y el $Li_2Mn_2O_4$. Este último corresponde a una fase cristalina diferente, de simetría tetragonal. A efectos de la recuperación de LiCl desde soluciones acuosas, es muy importante conocer los límites de estabilidad del $LiMn_2O_4$, ya que ello determinará nuestra ventana de potencial de trabajo.

Estabilidad en el extremo catódico. La voltamperometría cíclica realizada sobre un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,1M al barrer el potencial en la

ventana de estabilidad del agua a pH neutro (Figura 3.2) presenta una forma comparable a la observada en electrolitos orgánicos[18,19]. Los procesos observados entre 0,6 V y 1,1 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M) son atribuidos a la intercalación reversible de Li^+ en sitios tetraédricos de la fase $Li_XMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), mientras que el proceso entre -0,5 V y 0 V corresponde al intercambio reversible de iones Li^+ entre el electrolito y la fase $Li_{2-x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)[20].

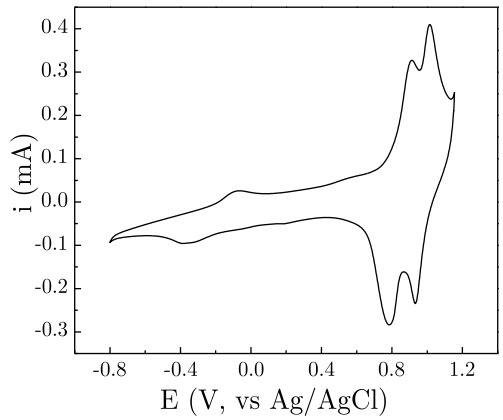


Figura 3.2. Voltamperometría cíclica de un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,1 M realizada en toda la ventana de potencial estabilidad del agua. V = 2mV/s.

La Figura 3.3 muestra, a la izquierda, cinco ciclos sucesivos de voltamperometrías análogas a la presentada en la Figura 3.2 y, a la derecha, cinco ciclos sucesivos de voltamperometrías cíclicas sobre el mismo electrodo pero en una ventana de potencial restringida entre 0,4 V y 1,15 V vs Ag/AgCl. Una diferencia evidente entre ambas, es la marcada pérdida de carga observada en las voltamperometrías de la izquierda conforme aumenta el número de ciclos. Para entender este fenómeno, es preciso comprender la relación entre ambos procesos redox descriptos.

La carga y descarga de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) implica el intercambio reversible de iones Li^+ entre la solución y los sitios tetraédricos 8a de la espinela. Una descarga profunda más allá del límite de composición x=1, deviene en la sobrelitiación ($Li_{2-x}Mn_2O_4$; $0 \leq x \leq 1$) alcanzada por inserción de iones Li^+ desde sitios 8a de la espinela a sitios octaédricos contiguos 16c[19]. El resultado es una estructura rica en Mn^{III} (configuración electrónica d^4); ion que en entorno octaédrico es muy inestable y proclive a presentar distorsión de Jahn

Teller. En consecuencia, se produce una transición de fase de simetría cúbica (grupo espacial Fd3m) a tetragonal (grupo espacial I41/amd) dando origen a la generación de dominios cristalinos de la fase $Li_2Mn_2O_4$[21,22].

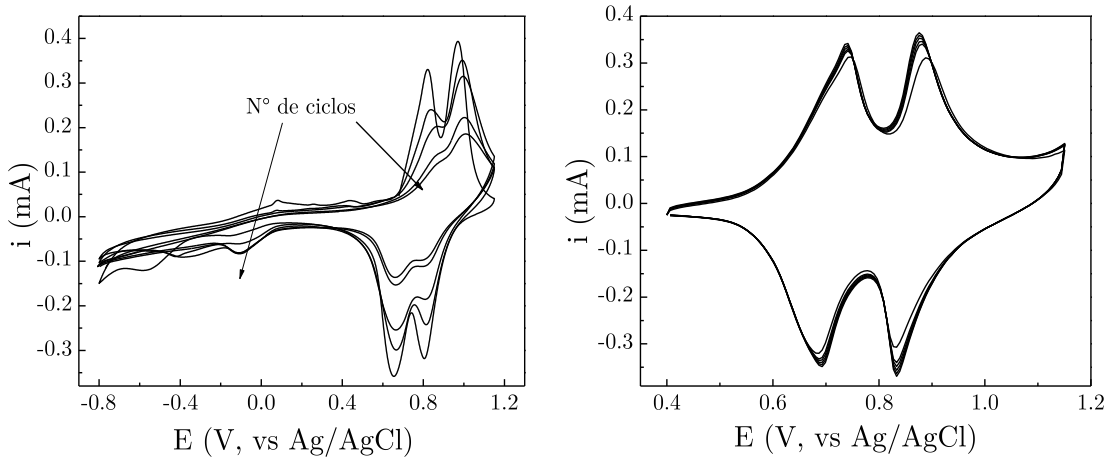


Figura 3.3. Cinco ciclos sucesivos de voltamperometrías cíclicas sobre un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,1 M realizados en toda la ventana de potencial estabilidad del agua (izquierda) y en una ventana restringida entre 0,4 V y 1,1 V (derecha). V = 2mV/s.

La pérdida de carga observada en las voltamperometrías de la Figura 3.3 conforme aumenta el número de ciclos, se debe a la irreversibilidad de dicha transición de fase. De hecho, puede verse que la carga en el proceso entre 0 V y -0,5 V sigue una tendencia inversa, aumentando con el número de ciclos. No obstante, dicho aumento no se corresponde con la disminución en la carga del otro proceso redox, debido a que la transición de fase mencionada también tiene asociado un deterioro estructural que conlleva a una pérdida de cristalinidad del material y consecuente pérdida de capacidad. Un problema adicional que representa la progresiva conversión de $LiMn_2O_4$ a la fase $Li_2Mn_2O_4$, es que esta última tiene una selectividad menor por iones Li^+, aspecto que será abordado y discutido en mayor profundidad en el capítulo 5.

Por lo tanto, a fin de prevenir la aparición de dominios de $Li_2Mn_2O_4$, la ventana de potencial de trabajo para la inserción reversible de iones Li^+ en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) desde soluciones acuosas, debe ser restringida en el extremo catódico a valores superiores a 0,2/0,3 V vs Ag/AgCl.

Estabilidad del LMO en el extremo anódico. Cómo se ha mencionado en el capítulo 1, el potencial en el extremo anódico no solo se encuentra limitado por la ventana de estabilidad del electrolito, sino también por la pérdida de

O_2 de la espinela que tiene lugar a altos potenciales[23], por lo que no es posible alcanzar la carga total del electrodo de $Li_xMn_2O_4$ (x = 0) sin que ocurra en simultáneo el deterioro irreversible del material[24]. A efectos de establecer la ventana de potencial de trabajo, es necesario conocer el potencial a partir del cual comienza a evolucionar O_2 en el extremo anódico.

Hemos detectado la evolución de O_2 proveniente de la espinela mediante espectrometría de masa diferencial electroquímica (DEMS) al aplicar saltos de potencial consecutivos sobre un electrodo de tinta de LMO en LiCl 0,1 M. En la Figura 3.4 se muestran tres paneles, correspondientes al potencial aplicado (arriba), la corriente en el electrodo (medio) y la corriente de DEMS correspondiente a O_2 (Mr = 32 g/mol). Partiendo de un potencial a circuito abierto de 0,8 V vs Ag/AgCl, se realizaron saltos potenciostáticos a 1 V, 1,1 V, 1,2 V, 1,3 V, 1,4 V y 1,5 V. Conforme se fue aumentando el potencial, la corriente registrada en el electrodo resultó cada vez mayor. Sin embargo, recién cuando se realizó el salto a 1,3 V se detectó evolución de O_2. La corriente en los saltos previos se atribuye a la oxidación de Mn^{III} a Mn^{IV}.

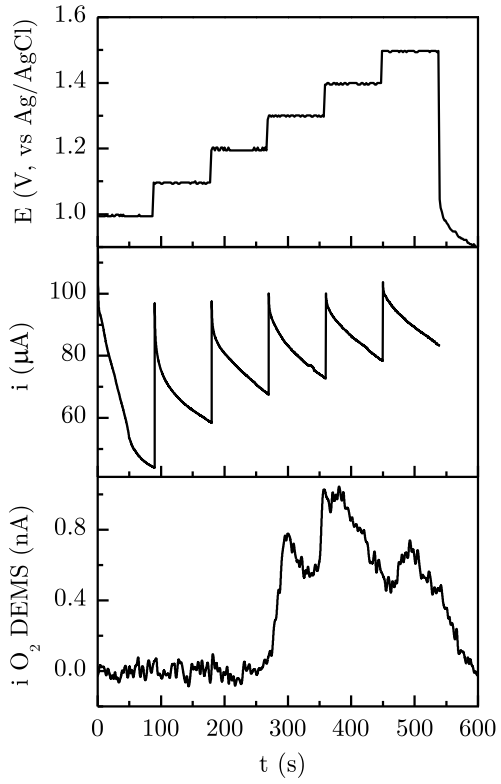


Figura 3.4. Saltos potenciostáticos sobre un electrodo de tinta de LMO en contacto con LiCl 0,1 M realizados en una celda de DEMS. En los paneles se muestra el potencial aplicado sobre el electrodo (arriba), la corriente circulada (medio) y la corriente de DEMS correspondiente a Mr=32 (O_2) en función del tiempo.

Considerando que se utilizó un electrolito acuoso, el O_2 detectado bien podría haber provenido de la oxidación de H_2O. Sin embargo de haber sido así, la corriente observada en los transitorios de 1,3 V a 1,5 V hubiese sido constante, al igual que la corriente de O_2 detectada mediante DEMS. Por el contrario, ambos parámetros mostraron un decaimiento con el tiempo indicando una limitación difusional, razón por la cual inferimos que el O_2 detectado proviene de la oxidación del LMO.

La Figura 3.5 corresponde a la descarga galvanostática en LiCl 0,1 M de un electrodo de LMO desde $Li_xMn_2O_4$ (x→0) hasta $Li_2Mn_2O_4$. La curva comienza alrededor de 1,25 V, con un plateau atribuido a la evolución de O_2 proveniente de la espinela. Entre 1,1 V y 0,4 V se observa la curva de descarga galvanostática típica desde $Li_xMn_2O_4$ (x→0) a $LiMn_2O_4$ por inserción de iones Li^+ en los correspondientes sitios tetraédricos de la estructura. Al proseguir en la descarga, el potencial del sistema evoluciona en búsqueda de otro proceso faradaico que proporcione el flujo de electrones fijado. Alrededor de 0 V se observa una onda atribuida al cambio de fase de $LiMn_2O_4$ a $Li_2Mn_2O_4$, que da lugar a la posterior inserción de iones Li^+ en esta fase a -0,3 V.

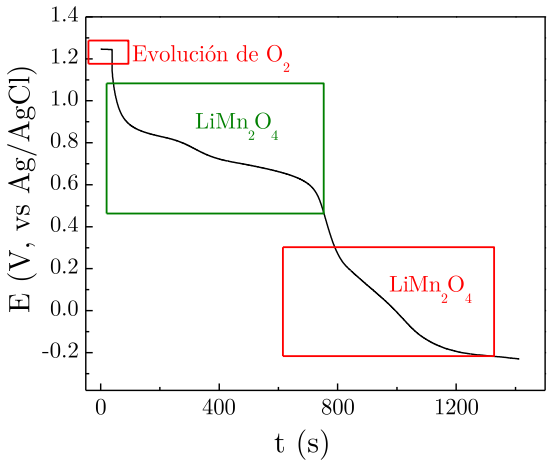


Figura 3.5. Descarga galvanostática (i = 0,5 mA/cm^2) en LiCl 0,1 M de un electrodo de Pt-LMO realizada en toda la ventana de estabilidad del agua.

En resumen, la recuperación selectiva de LiCl desde soluciones acuosas basada en la inserción de iones Li^+ en cátodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) debe efectuarse de modo que estos electrodos permanezcan dentro de la ventana de estabilidad del $LiMn_2O_4$ indicada en la figura con un recuadro en verde, entre 0,4 V y 1,15 V vs. Ag/AgCl.

3.2.3 El sistema $LiMn_2O_4$ - Polipirrol en salmuera natural

$LiMn_2O_4$ en salmuera natural

La Figura 3.6 corresponde a una voltamperometría cíclica de un electrodo de tinta de $LiMn_2O_4$ en contacto con salmuera natural utilizando un contraelectrodo de polipirrol de mayor área y restringiendo el potencial entre 0,4 V y 1,05 V. Su forma es análoga a la que presenta en medio orgánico, con dos picos anódicos a 0,73 V y 0,86 V y sus contrapartes catódicas a 0,69 V y 0,81 V; correspondientes a la inserción/extracción de iones Li^+ desde/hacia el electrolito en dos etapas. El origen de estas observaciones será discutido en el capítulo siguiente.

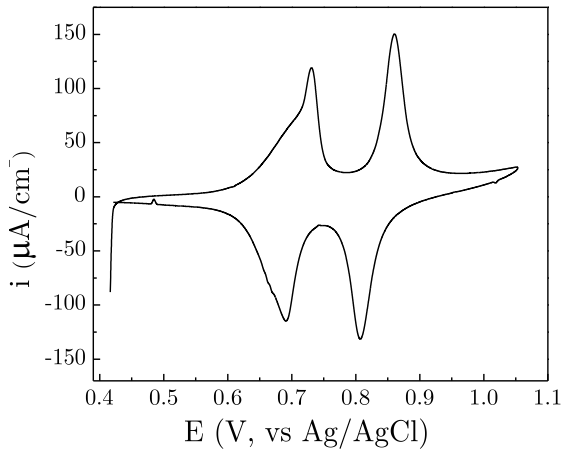


Figura 3.6. Voltamperometría cíclica de un electrodo de Pt-LMO en contacto con salmuera natural, utilizando un contraelectrodo de polipirrol. V=2mV/s.

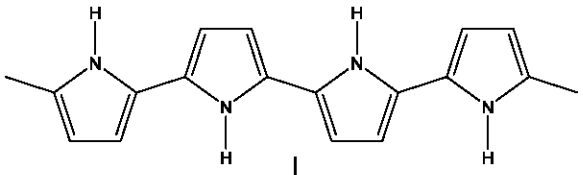
Polipirrol en salmuera natural

La oxidación de pirrol, tanto por vía química como electroquímica, ocasiona su polimerización formando polipirrol (Ppy). Este polímero posee enlaces π conjugados a lo largo de toda la cadena, lo que implica un enorme número de estados electrónicos muy cercanos en energía que pueden ser descriptos en términos de bandas. La estructura de bandas del polipirrol es la de un semiconductor; posee una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía separadas por un *gap* energético de 3,2 eV[25].

Es posible incrementar apreciablemente la conductividad eléctrica del polipirrol mediante su oxidación (dopaje tipo *p*) por remoción de electrones de la banda de valencia, dejándola parcialmente llena. La carga introducida en la cadena del polímero mediante el dopado produce un pequeño cambio en la posición de sus átomos que conduce a un cambio significativo en su estructura electrónica, dando origen a nuevos estados energéticos entre la banda de valencia y la de conducción. Estos estados reciben el nombre de "solitones", "polarones" y "bipolarones" y han sido objeto de un amplio estudio teórico, ya que son los responsables de las modificaciones sustanciales en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de este polímero conductor y otros polímeros análogos [25–27].

El dopaje del polipirrol conlleva a la incorporación de aniones o cationes, dependiendo de las condiciones de polimerización (tipo y tamaño de contraiones incorporados durante la misma y los iones presentes en el electrolito), a fin de mantener su electroneutralidad. En particular el polipirrol es mayormente conocido como polímero conductor en su estado oxidado, capaz de intercambiar aniones con la solución[28,29]. En el contexto de la recuperación de LiCl, el polipirrol es utilizado como electrodo reversible a iones Cl^- según el siguiente proceso:

Polipirrol



Polipirrol oxidado

De lo antedicho se desprende que el polipirrol es un electrodo que captura reversiblemente aniones de la solución por interacción electrostática, pero sin tener particular selectividad por ninguno de ellos, ni siquiera por iones Cl^-. Dada la presencia de otros aniones en la salmuera, esto representa un potencial problema en la recuperación de LiCl por dos motivos. Por un lado, la captura de otros aniones monovalentes va en desmedro de la pureza del LiCl obtenido al

final del proceso. Pero además, de ocurrir la incorporación de aniones divalentes, el electrodo progresivamente comenzaría también a intercambiar cationes con la solución[30]. Este y otros aspectos referidos al intercambio aniónico del polipirrol con salmuera natural están siendo estudiados actualmente en nuestro grupo de trabajo.

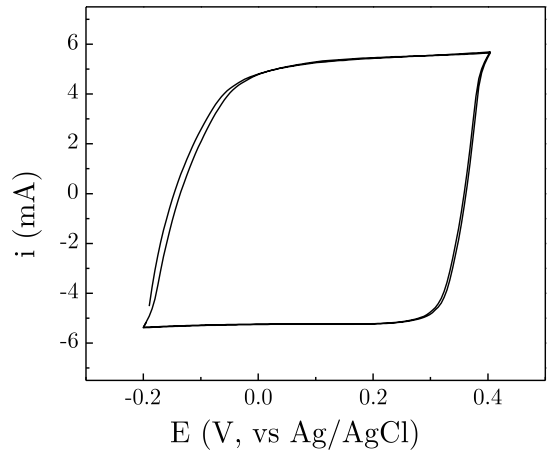


Figura 3.7. Voltamperometría cíclica de un electrodo de polipirrol electropolimerizado sobre malla de Pt, en contacto con salmuera natural. Se utilizó un contraelectrodo de Pt y se barrió el potencial a V = 2 mV/s.

La Figura 3.7 muestra la voltamperometría cíclica de un electrodo de PPy en contacto con salmuera natural. La forma de la misma está dada por la corriente capacitiva típica de un polímero conductor[29]. A partir de la corriente, la velocidad de barrido (2 mV/s) y la masa de polipirrol polimerizado sobre malla de Pt (11,7 mg), se determinó una capacidad faradaica de 227 F/g para este material.

Mediante microbalanza electroquímica de cristal de cuarzo (EQCM), hemos seguido el cambio en la masa del electrodo conforme transcurre el intercambio iónico entre este polímero y la salmuera natural del salar Olaroz utilizada en nuestros estudios. La Figura 3.8 muestra, en simultáneo a una voltamperometría análoga a la presentada en la Figura 3.7, la evolución de la masa del electrodo al variar su potencial. Puede verse que ésta aumenta cuando el potencial se barre hacia el extremo anódico y que disminuye cuando se invierte el sentido de barrido. Un aumento en la masa refleja la incorporación de aniones Cl^- (ampliamente mayoritarios en la salmuera) para compensar la carga positiva introducida en la oxidación en lugar de la pérdida de cationes, que ocasionaría una disminución en la masa. Dichos aniones son nuevamente liberados hacia la solución cuando el polímero es reducido y deja de tener carga

neta. Esto muestra al electrodo de Ppy funcionando exitosamente como un sistema capacitivo de intercambio aniónico[29].

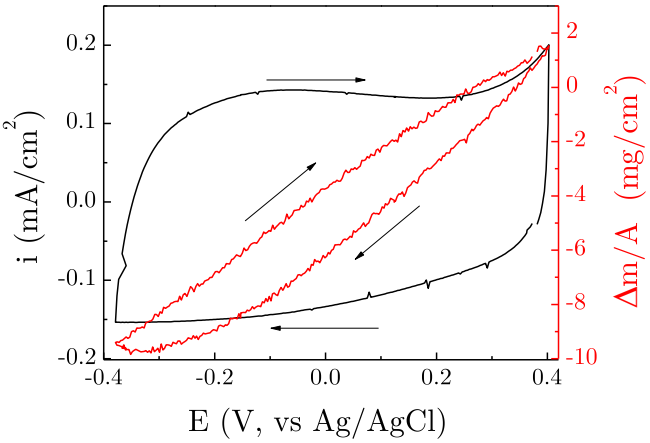


Figura 3.8. Corriente y cambio de masa de un electrodo de polipirrol depositado en un cristal de cuarzo recubierto con Au al ser ciclado en salmuera natural. Se utilizó un contraelectrodo de LMO y se barrió el potencial a V = 2 mV/s.

Estabilidad y reproducibilidad del sistema

Hemos ensayado la reproducibilidad y estabilidad del sistema LMO/Ppy en contacto con salmuera natural efectuando 55 ciclos de carga y descarga a corriente constante (Figura 3.9).

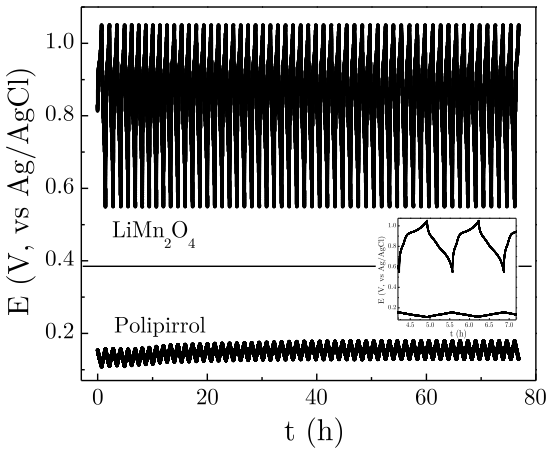


Figura 3.9. Potencial de electrodo vs. Ag/AgCl para el electrodo de LMO (arriba) y polipirrol (abajo) durante 55 ciclos de carga y descarga a corriente constante (i = ± 0.5 mA/cm^2) en salmuera natural. El recuadro es una ampliación del gráfico entre 4 h y 8 h.

Buscando que no sea una limitante en la corriente que circule por el electrodo de trabajo, el área geométrica del electrodo de polipirrol empleado fue

alrededor de 6 veces mayor al área del electrodo de LMO. Los perfiles de potencial de ambos electrodos fueron medidos contra una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) y se encuentran señalados en el gráfico.

Ambos electrodos presentaron reproducibilidad y estabilidad frente al ciclado. Por una limitación en el registro de datos dada por el software, no fue posible efectuar más de 55 ciclos a la densidad de corriente utilizada. Aún así, hemos obtenido la misma reproducibilidad del sistema al realizar 200 ciclos a una densidad de corriente 5 veces superior (2.5 mA/cm^2)[31] .

El voltaje total de la celda, calculado por diferencia del potencial vs. Ag/AgCl de cada electrodo, se mantuvo entre 0,4 V en el extremo descargado y 0,94 V en el extremo cargado. Sobre el polipirrol es preciso señalar que el potencial varió entre 0 V y 0,15 V vs. Ag/AgCl, intervalo que se encuentra dentro de la ventana de estabilidad de este polímero en medio acuoso, según muestran las voltamperometrías de las figuras 3.7 y 3.8.

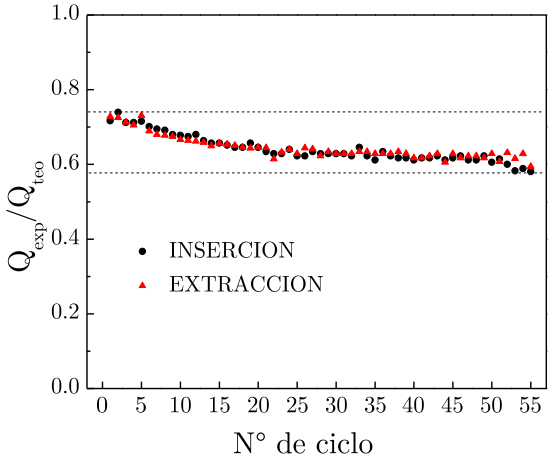


Figura 3.10. Capacidad experimental / capacidad teórica del electrodo de LMO a lo largo del ciclado presentado en la Figura 3.9.

En la Figura 3.10 se encuentra representado el cociente entre carga experimental (Q_{exp}) y carga teórica (Q_{teo}, calculada a partir de la totalidad de LMO depositado en el electrodo obtenida por diferencia de pesada) para cada etapa de inserción o extracción de iones Li^+, según se encuentra indicado. La figura muestra que luego de los 55 ciclos de carga y descarga, la capacidad del electrodo se redujo un 16%. Esta pérdida de capacidad del LMO es bien conocida en medio orgánico y atribuida a diversos fenómenos:

1. Pérdida de Mn del electrodo debido a la dismutación de Mn^{3+} a Mn^{4+} y Mn^{2+} soluble. Esta reacción fue propuesta por Hunter en 1981[32] y depende de la acidez del electrolito, viéndose favorecida en medios más ácidos.

$$2\ Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+}\ Mn^{4+}$$

2. Sobredescarga del electrodo debido a una excesiva litiación de las capas más superficiales del óxido. Thackeray *et. al.* propusieron que ocurre sobrelitiación en los cristales de LMO debido al sobrepotencial de descarga, sin necesidad de alcanzar el potencial para el cual ocurre la transición de fase de $LiMn_2O_4$ a $Li_2Mn_2O_4$[23,33]. Como se explicó previamente, esto deviene en regiones ricas en Mn^{III}, consecuente distorsión de Jahn Teller y cambio de fase irreversible generando dominios de $Li_2Mn_2O_4$. Con el ciclado, la combinación de efectos de sobredescarga y disolución transforman una cantidad significativa del electrodo en Li_2MnO_3. Esta fase fue detectada por DRX [34] y tiene origen en la reacción:

$$Li_2Mn_2O_4 \rightarrow Li_2MnO_3 + MnO$$

3. Inestabilidad de la fase delitiada λ-MnO_2 debido o bien a la autodescarga o a pérdida de O_2 de la espinela acoplada a la oxidación del solvente en el extremo anódico[35,36].

4. Degradación estructural durante el ciclado y pérdida progresiva de cristalinidad[37].

Mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) hemos cuantificado Mn disuelto en el electrolito luego de los 55 ciclos de carga y descarga de la celda LMO/Ppy, encontrando en solución sólo el 0,17 % del Mn total contenido en el electrodo. Esta pequeña fracción sugiere que el motivo principal de la pérdida de capacidad del electrodo en medio acuoso de pH $\approx$ 6 no es la disolución de la espinela por dismutación del Mn^{III}.

La sobrelitiación será considerada y explorada mediante estudios de estructura cristalina y superficie del electrodo de LMO. De ocurrir la aparición de otras fases cristalinas (tales como $Li_2Mn_2O_4$ o $LiMnO_3$) en el seno del cristal o en la superficie del electrodo, deberían ser detectadas mediante difracción de

rayos X (DRX) o espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), respectivamente.

La pérdida de O_2 fue, a priori, desestimada como principal causa de pérdida de capacidad debido a que hemos demostrado que ocurre a mayores potenciales que los de trabajo. Sin embargo, debería ser reconsiderada en el caso que el potencial de evolución de O_2 dependa de la naturaleza del electrolito, aspecto que es parte de un estudio en curso en nuestro grupo de investigación.

Contraelectrodos: otras alternativas

El polipirrol es un electrodo capacitivo que intercambia aniones con la solución y que no tiene selectividad por iones Cl^-, por lo que pareciera no haber razones por las cuales elegirlo frente a otras alternativas similares tales como Ag/AgCl, Pt o carbón. El electrodo de Ag/AgCl fue empleado como ánodo en métodos electroquímicos de recuperación de LiCl comparables al nuestro[14]. No obstante, a pesar de su selectividad frente a iones Cl^-, hemos descartado su uso debido a la alta toxicidad de las soluciones a partir de las cuales es posible electrodepositar Ag en superficies conductoras y/o al alto costo que representa tener grandes electrodos de Ag. Por otra parte, los electrodos de carbón han sido previamente empleados como electrodos capacitivos de adsorción de iones en procesos de desionización capacitiva[38,39] y la posibilidad de utilizarlos en nuestro sistema resulta muy conveniente en términos de costos y simplicidad; razón por la que sí hemos explorado esta alternativa. Finalmente, si bien el uso de electrodos de Pt de gran área a escala industrial es inviable, hemos también analizado su empleo en nuestro sistema con fines meramente comparativos.

En la Figura 3.11 se exhiben las curvas de carga y descarga a corriente constante de una celda LMO/Pt (izquierda) y LMO/Tela de carbón (derecha). El potencial de la tela de carbón varió entre -1,2 V y 0,2 V vs Ag/AgCl mientras que el del electrodo de Pt se mantuvo en un rango entre -0,7 V y 1 V. Esto se traduce en un voltaje de celda LMO/C de casi el doble al obtenido utilizando polipirrol, siendo aún mayor para el sistema LMO/Pt. El uso de Pt trae aparejado un problema adicional que es la evolución de Cl_2 en el extremo anódico.

Estos resultados pueden ser interpretados en base a los procesos electroquímicos que pueden ocurrir en cada caso. El empleo de un

contraelectrodo de Pt no es viable puesto que el sistema no presenta estabilidad química; durante la descarga se alcanza el potencial de evolución de H_2 y durante la carga ocurre la evolución de Cl_2 y O_2 con un gran voltaje de celda. Por otra parte, tanto la tela del carbón como el polipirrol son electrodos capacitivos que adsorben iones en la doble capa eléctrica, dependiendo del potencial de polarización del electrodo. Lo que diferencia sustancialmente al polipirrol es que este, en su estado oxidado, posee carga neta positiva y captura aniones de la solución por interacción coulómbica. Esto incrementa notablemente su capacidad que se traduce en un menor voltaje de celda para el sistema LMO/PPy, por lo que resulta más eficiente para la extracción de LiCl en términos energéticos y previene la evolución de Cl_2. Por tanto, de los tres sistemas ensayados, el sistema LMO/PPy resulta el más conveniente para la extracción de LiCl desde salmuera natural y posterior liberación en una solución de recuperación.

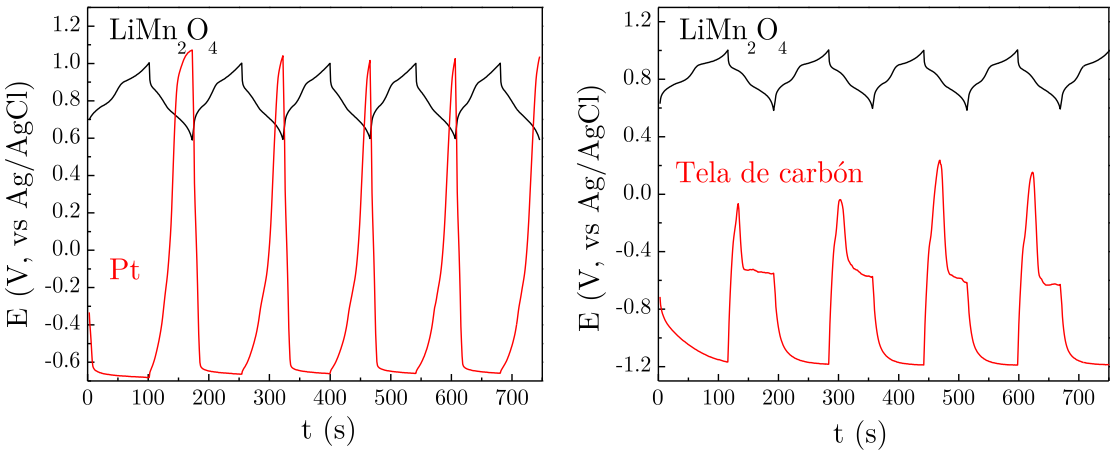


Figura 3.11. Potencial de electrodo vs. Ag/AgCl para ambos electrodos del sistema LMO/Pt (izquierda) y LMO/Tela de carbón (derecha) durante ciclos de carga y descarga a corriente constante (i = ± 0.5 mA/cm²) en salmuera natural.

3.2.4 Prueba de concepto

Utilizando un electrodo de carbón reticulado revestido con 147 mg de tinta de LMO (80% p/p $LiMn_2O_4$) y un contraelectrodo de polipirrol polimerizado en tela de carbón, hemos llevado a cabo 5 ciclos galvanostáticos (i = 1 mA) de

extracción de LiCl en salmuera natural y posterior liberación en KCl 25 mM como solución de recuperación. La razón de utilizar KCl fue poder cuantificar el LiCl recuperado en cada ciclo mediante cromatografía de intercambio iónico y, a la vez, contar con un estándar interno en tales mediciones.

La Figura 3.12 muestra el voltaje de celda durante la captación de LiCl en salmuera (curva negra) y la posterior liberación del LiCl en KCl 25 mM (curva roja). La ventana de potencial de trabajo se mantuvo, por las razones ya explicadas, entre 0,6 V y 1,1 V. El consumo energético total del ciclo fue calculado a partir de la fórmula (3.1), siendo de 3,9 J, lo que equivale a 6 kJ por mol de LiCl recuperado. Este número depende de varios factores y puede incluso ser reducido cambiando, por ejemplo, la densidad de corriente utilizada por otra menor. Esto será discutido en mayor profundidad en el siguiente capítulo, en el marco de un análisis sobre los aspectos energéticos del método propuesto.

$$W_{el} = \oint \Delta E(q)\, dq = W_c - W_d = \int_c \Delta E(q)\, dq - \int_d \Delta E(q)\, dq \qquad (3.1)$$

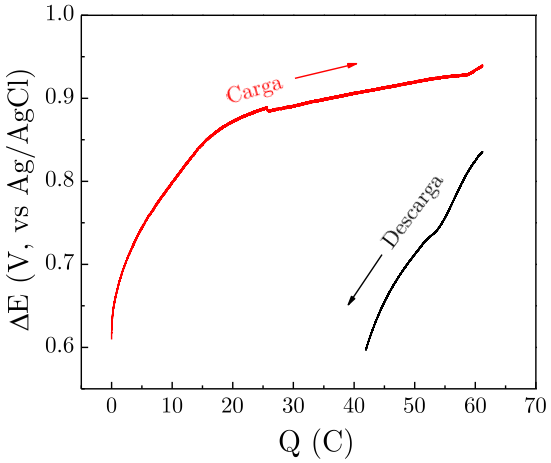


Figura 3.12. Voltaje de la celda LMO/Ppy vs. carga circulada (Q) durante la extracción de LiCl en salmuera (descarga, curva negra) y posterior liberación de LiCl en KCl 25 mM (carga, curva roja). Ambos procesos fueron realizados a corriente constante (i = ± 1 mA).

Otra cuestión a resaltar de la Figura 3.12 es que la carga de la delitiación en KCl resultó un 40% mayor que la de la captura de iones litio en salmuera, poniendo en evidencia que durante etapa anódica ocurren otros procesos redox indeseados junto a la oxidación de Mn^{III} de la espinela. Esto también puede verse reflejado en la Tabla 3.1, en la cual se hace un análisis de la eficiencia coulómbica de cada ciclo, al contrastar la masa de Li^+ esperada en la solución de recuperación según la carga total del proceso anódico (Li^+) con la masa de

Li^+ medida en solución luego del ciclo mediante cromatografía iónica ($Li^+_{(exp)}$). Si bien estos resultados confirman que fue posible la recuperación de LiCl desde salmuera natural con nuestro método, la eficiencia coulómbica promedió el 50%.

N° de ciclo	Carga (C)	Li^+ (mg)	$Li^+_{(exp)}$ (mg)	Eficiencia (%)
1	42,8	3,10	1,73	55,8
2	77,2	5,61	2,08	37,1
3	57,5	4,17	2,23	53,4
4	61,2	4,44	2,01	45,2
5	40,1	2,91	1,57	53,9

Tabla 3.1. Eficiencia coulómbica de la etapa de liberación de LiCl en la solución de recuperación durante los 5 ciclos realizados.

Debido a que en el extremo anódico de la ventana de potencial de trabajo no se espera evolución de O_2 ni oxidación del solvente, hemos evaluado la oxidación o bien del carbón reticulado utilizado como sustrato/colector de corriente o bien del Carbón Vulcan presente en la tinta. Para ello, realizamos una voltametría sobre el sustrato de carbón y otra sobre el mismo sustrato pero revestido con tinta sin LMO (60% p/p Carbón Vulcan, 30% PVDF) en KCl 25 mM, encontrando una oxidación significativa de este último (Figura 3.13).

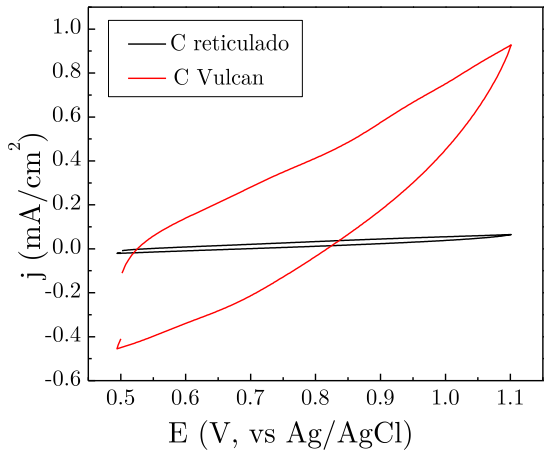


Figura 3.13. CV de carbón poroso (rojo) y tinta conteniendo C vulcan (60%) y PVDF (30%) suspendidos en n-metilpirrolidona (negro). Las CV's fueron realizadas a 2mV/s en KCl 25 mM.

Ante estos resultados, atribuimos la eficiencia coulómbica cercana al 50% a la oxidación de carbón Vulcan presente en la tinta de LMO que ocurre conjuntamente con la oxidación de la espinela. Es decir, parte de la carga

inyectada durante la delitiación del electrodo, se emplea en su degradación anódica.

Selectividad del método frente a iones Na^+

En la salmuera natural proveniente del Salar Olaroz con la que hemos trabajado, la concentración de iones Na^+ es unas 100 veces mayor que la de iones Li^+. Por esta razón, la selectividad del método frente a iones Na^+ es un aspecto crítico. En la Figura 3.14 se muestra el cromatograma iónico de la solución de KCl 25 mM luego del primer ciclo de recuperación, confirmando la exitosa recuperación de Li^+ pero también la presencia indeseada de iones Na^+.

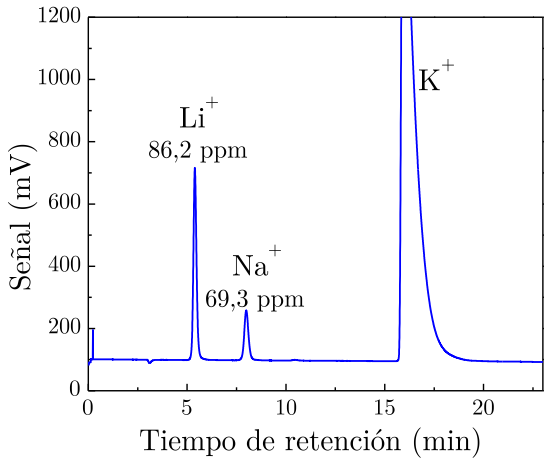


Figura 3.14. Cromatograma iónico de la solución de recuperación (KCl 25 mM) luego del 1er ciclo. Columna: CS16, eluyente: ácido metansulfónico 30 mM.

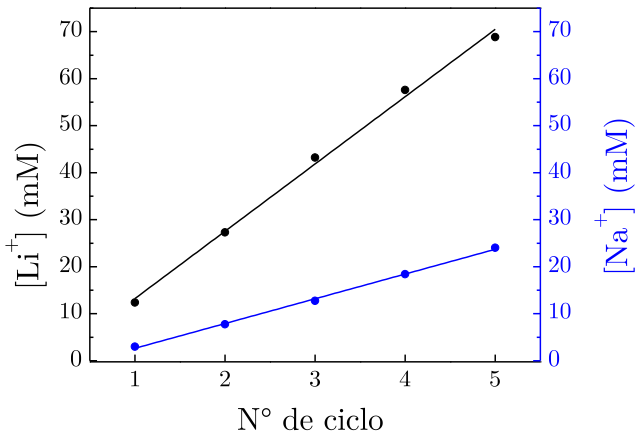


Figura 3.15. Concentración de iones Li^+ y Na^+ en la solución de recuperación conforme se repite el proceso.

Resultados semejantes fueron obtenidos en los ciclos subsiguientes tal como se observa en la Figura 3.15, donde se ve un aumento aproximadamente lineal tanto de la concentración de Li^+ como de la de Na^+ (aunque con menor pendiente) en la solución de recuperación a lo largo de los 5 ciclos.
En cuanto a la relación molar Li^+/Na^+ (Figura 3.16), esta aumenta unas 100 veces al pasar de la salmuera a la solución de recuperación luego del primer ciclo, pero al compararla entre ciclos posteriores se ve, incluso, una disminución. El Na^+ observado en la solución de recuperación puede o bien provenir de salmuera ocluida en la matriz porosa de los electrodos producto de un enjuague deficiente o, lo que sería más problemático, de la co-inserción en el seno de la espinela junto a los iones Li^+ [40].

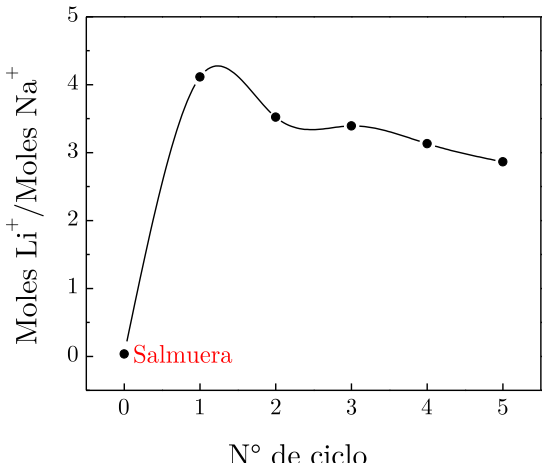


Figura 3.16. Relación molar Li^+/Na^+ recuperado en cada ciclo.

Ciclo de lavado	$[Na^+]$ (ppm)
1	1715.8
2	47,82
3	1,907
4	1,518
5	1,269
6	0,816
7	0,265
8	0,043

Tabla 3.2. Concentración de Na^+ medida por cromatografía iónica en el agua de lavado luego de cada enjuague. Cada enjuague se realizó con 5 ml de agua durante 5 minutos.

Para diferenciar entre ambas posibilidades hemos enjuagado repetidas veces la celda y los electrodos con alícuotas de 5 ml de agua miliQ, midiendo por cromatografía iónica el contenido de Na^+ en las aguas de lavado luego de cada enjuague (Tabla 3.2). En 8 ciclos de lavado la concentración de Na^+ se redujo unas 4000 veces, mostrando que la mayor parte del Na^+ trasladado desde la salmuera a la solución de recuperación fue producto de la oclusión de salmuera en los poros de ambos electrodos.

A partir de estos resultados, hemos tomado conciencia de la importancia crítica que tiene el enjuague en nuestro método, ya que debe ser optimizado en pos de minimizar el agua dulce utilizada para agotar el contenido de iones sodio en la solucion de recuperacion de LiCl. Sin embargo, la co-inserción de Na^+ en la red cristalina del LMO no puede, a priori, ser descartada y será estudiada en el capítulo 5.

3. 3 Conclusiones

En este capítulo, hemos ensayado la viabilidad del sistema electroquímico LMO/Ppy para ser usado en la recuperación de LiCl a partir de salmuera natural. En primera instancia, establecimos la ventana de potencial de trabajo como la ventana de estabilidad de la fase $LiMn_2O_4$ en electrolitos acuosos. Esta comprende potenciales de electrodo entre 0,4 V y 1,15 V vs Ag/AgCl, encontrándose limitada en el extremo anódico por la oxidación de la espinela con consecuente evolución de O_2 detectada por DEMS y en el extremo catódico por la nucleación de la fase $Li_2Mn_2O_4$ debido a la distorsión de Jahn Teller en regiones del cristal ricas en Mn^{III}. La restricción en el potencial del electrodo de $Li_xMn_2O_4$ asegura su operación en un intervalo de composiciones $0 < x \leq 1$, excluyendo la posibilidad de que ocurra una transición de fase cristalina que cambie la simetría de la red (en desmedro de su estabilidad estructural y su selectividad frente a iones Li^+) o que se deteriore el material irreversiblemente.

Hemos proporcionado evidencia electroquímica del intercambio reversible de iones Li^+ entre el electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) y la salmuera natural, a la vez que el electrodo de polipirrol intercambia aniones, registrando estabilidad y reproducibilidad del sistema a lo largo de 55 ciclos de carga y descarga, aunque con un 16% de pérdida de capacidad. La pérdida de capacidad puede ser

atribuida a diversos factores, entre los que hemos desestimado la disolución de la espinela (debido al despreciable contenido de Mn en solución determinado por ICP luego del ciclado) y la oxidación de esta a altos potenciales.

Si bien el polipirrol no es selectivo a iones Cl^-, en su estado conductor (oxidado) posee carga neta positiva que le confiere una capacidad adicional de captura de aniones respecto a otros electrodos y sin carga, como el Pt o las telas de carbón ensayadas. Esto se traduce en un voltaje de celda menor para el sistema LMO/Ppy, haciendo que resulte más conveniente en términos energéticos para la recuperación de LiCl a partir de nuestro método.

La prueba de concepto de nuestro proceso resultó exitosa, ya que hemos logrado demostrar que este permite la recuperación de LiCl desde salmuera natural. Aún así, muchos puntos requieren ser mejorados y/o comprendidos en mayor profundidad. Entre ellos pueden mencionarse la minimización del costo energético, la co-inserción de iones Na^+ junto con iones Li^+ en el electrodo de LMO y todos los factores que hacen a la vida útil de los electrodos. Haciendo uso de diversas técnicas experimentales, se fue indagando en cada una de estas cuestiones en estudios que serán presentados en capítulos siguientes. Proyectando los resultados de la prueba de concepto hacia un futuro desarrollo tecnológico del método a escala industrial, también hemos puesto en evidencia la necesidad de optimizar el imprescindible proceso de lavado de la celda, si bien esto cae fuera del alcance de esta tesis.

3. 4 Experimental

Los electrodos utilizados fueron preparados por descomposición térmica de soluciones de $LiNO_3$ y $Mn(NO_3)_2$ (electrodos de Pt-$LiMn_2O_4$) o revistiendo distintos sustratos con tinta 80% p/p de $LiMn_2O_4$ (Sigma Aldrich, grado de batería), 10% de PVDF (Sigma Aldrich) y 10% de carbón Vulcan X-72 (Cabot Corp.) suspendido en N -metilpirrolidona (Sigma Aldrich), (electrodos de tinta de LMO). Como electrolitos fueron utilizadas soluciones de LiCl, KCl (ambos Sigma Aldrich) y "salmuera natural" proveniente del Salar de Olaroz (Jujuy, Argentina), cuya composición se encuentra detallada en el capítulo 2.

Según se indique en cada caso, las experiencias electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de tres electrodos utilizando un contraelectrodo de

polipirrol y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) o en una celda de dos electrodos, con la referencia cortocircuitada al electrodo de polipirrol. El potencial y/o corriente fueron controlados mediante un potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Autolab, Ecochemie, Holanda) equipado con el software de control Nova 1.10.

DEMS. La espectrometría de masas diferencial electroquímica (DEMS) se realizó usando el sistema de análisis de gases en vacío Pfeiffer GSD 320 Omnistar con un detector de cuadrupolo de espectrómetro de masas QGM 220 (rango de masas 1 – 200 uma) con una fuente de iones hermética para la detección de sustancias volátiles, un filamento de Iridio dopado con Itrio con un detector multiplicador de electrones secundario (C-SEM) y detector Faraday. Se utilizó una celda de teflón con un electrodo de trabajo preparado depositando Au a una membrana de PTFE permeable a la difusión de gases (200 µm de grosor y 0,1 µm de poro de diámetro T01047WPH Microclar Teflon) con 0,5 cm^2 de área geométrica electroactiva.

EQCM. En los estudios de intercambio iónico de polipirrol mediante microbalanza electroquiímica de cristal de cuarzo, se utilizó una celda de teflón con un cristal de cuarzo revestido con Au como electrodo de trabajo. Las medidas fueron realizadas adquiriendo un espectro de admitancia del cristal cerca de su frecuencia de resonancia fundamental (10 MHz) utilizando un analizador de redes Hewlett Packard HP E5100A conectado al cristal de cuarzo a través de cables coaxiales de 50 Ω (HP10502A) mediante un accesorio de prueba HP 41900A Π-Network con conectores metálicos rígidos hacia el cristal. El analizador de redes HP E5100A fue calibrado antes de cada medición y fue conectado a una computadora a través de la interfaz Agilent 82357B USB/GPIB. La celda electroquímica se controló con el electrodo de trabajo conectado a tierra mediante un amplificador operacional potenciostato / galvanostato con software especial desarrollado en nuestro laboratorio utilizando Labview 10.0. La corriente electroquímica se midió en el electrodo auxiliar y tanto la corriente como el potencial se han adquirido usando dos multímetros digitales Agilent 34410 61/2 conectados por USB a una PC. Ambas señales de corriente y potencial fueron adquiridas por 2 multímetros Agilent 34410. Los espectros de admitancia acústica del cristal de cuarzo cubierto de Au fueron

registrados con intervalos de 1,5 s en simultáneo a las señales de corriente y potencial.

Prueba de concepto y cromatografía iónica. En la prueba de concepto del método se emplearon monolitos de carbono vítreo (RVC) reticulado (3 x 2 x 0,4 cm) con un área total de 56 cm^2. El área fue calculada a partir de una capacidad faradaica determinada de 112 $\mu F/cm^2$ y considerando la capacidad del HOPG plano de 2 $\mu F/cm^2$. Un electrodo de RVC fue impregnado con tinta de LMO mientras que otro similar fue cubierto con polipirrol por electropolimerización a partir de pirrol 0,1 M en solución de HCl. La prueba de concepto de recuperación de LiCl desde salmuera fue llevada a cabo en una celda de 20 ml aplicando una corriente constante en la celda de i = -1 mA para el proceso de captación en salmuera y de i = 1 mA para la liberación de LiCl en KCl 25 mM. Entre ambas etapas los electrodos fueron enjuagados con pequeñas alícuotas de agua miliQ.

Mediante cromatografía iónica se analizó el contenido de iones Li^+, Na^+ y K^+ en las soluciones de recuperación. En estas determinaciones se utilizó una columna catiónica CS16 en un cromatógrafo de iones Dionex DX100. Esta columna tiene una alta relación de separación Li:Na cuando se usa ácido metanosulfónico 30 mM como eluyente.

3. 5. Referencias

1. PATENT: Shiu, J. Y., Lin, J. R., Lee, D. C., Chen, Y. . & Liu, C. C. Method for adsorbing lithium ions from a lithium-containing aqueous solution by a granular adsorbent. Pub. number: US20030231996 A1 (2003).

2. PATENT: Perez, W., Barrientos, H. A. C., Suarez, C. & Bravo, M. Method for the production of battery grade lithium carbonate from natural and industrial brines. Pub. number: US 8691169 (2014).

3. PATENT: CHUNG, K. S., Lee, J. C. & Lee, H. Lithium recovery device using separator reservoir, lithium recovery method and lithium adsorption/desorption system using the same. Pub. number: US8741150B2 (2014).

4. PATENT: Amouzegar, K., Amant, G. S. & Harrison, S. Process for the purification of lithium carbonate. Pub. number: US6048507A (2000).

5. PATENT: Harrison, S. & Blanchet, R. Processes for preparing highly pure lithium carbonate and other highly pure lithium containing compounds. Pub. number: US9074265B2 (2012).

6. PATENT APPLICATION: CALVO, E. J. & MARCHINI, F. Method and electrochemical device for low environmental impact lithium recovery from aqueous solutions. Pub. number: US20140076734A1 (2014).

7. Aurbach, D. *et al.* The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into LixMOy Host Materials (M = Ni, Mn). *J. Electrochem. Soc.* **147,** 1322 (2000).

8. Bagotzky, V. S. *Materials for advanced batteries. Journal of Power Sources* **8,** (1982).

9. Thackeray, M. M. Manganese oxides for lithium batteries. *Prog. Solid State Chem.* **25,** 1–71 (1997).

10. Makhonina, E. V, Pervov, V. S. & Dubasova, V. S. Oxide materials as positive electrodes of lithium-ion batteries. *Russ. Chem. Rev.* **73,** 991–1001 (2007).

11. Kanoh, H. AC Impedance Analysis for Li^+ Insertion of a Pt/λ-MnO_2 Electrode in an Aqueous Phase. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 2610 (1996).

12. Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. & Katoh, S. Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase. *Sep. Sci. Technol.* **28,** 643–651 (1993).

13. Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. & Katoh, S. Selective electroinsertion of lithium ions into a Pt/ λ -MnO_2 electrode in the aqueous phase. *Langmuir* **7,** 1841–1842 (1991).

14. Trócoli, R., Battistel, A. & Mantia, F. La. Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on LiFePO 4. *Chem. - A Eur. J.* **20,** 9888–9891 (2014).

15. Trocoli, R., Bidhendi, G. K. & La Mantia, F. Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: A comparison between salt capturing and selective exchange. *J. Phys. Condens. Matter* **28,** 114005 (2016).

16. Intaranont, N., Garcia-Araez, N., Hector, A. L., Milton, J. A. & Owen, J. R. Selective lithium extraction from brines by chemical reaction with battery materials. *J. Mater. Chem. A* **2,** 6374–6377 (2014).

17. Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., Maeda, H. & Abe, M. Topotactic Li^+ insertion to λ-MnO_2 in the aqueous phase. *Langmuir* **5,** 150–157 (1989).

18. A. Rougier, K.A. Striebel, S.J. Wen, E. . C. Cyclic Voltammetry of Pulsed Laser Deposited $Li_xMn_2O_4$ Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **145,** 2975 (1998).

19. Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* **18,** 461–472 (1983).

20. Rossouw, M. *et al.* Structural aspects of lithium-manganese-oxide electrodes for rechargeable lithium batteries. *Mater. Res. Bull.* **25,** 173–182 (1990).

21. Ouyang, C. Y., Shi, S. Q. & Lei, M. S. Jahn-Teller distortion and electronic structure of

$LiMn_2O_4$. *J. Alloys Compd.* **474,** 370–374 (2009).

22. Ohzuku, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *J. Electrochem. Soc.* **137,** 769 (1990).

23. Thackeray, M. M. *et al.* Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1,** 7–9 (1998).

24. Yang, X. Q. In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies of the Phase Transitions in $Li_xMn_2O_4$ Cathode Materials. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2,** 157 (1999).

25. Yang, R., Smyrl, W. H., Evans, D. F. & Hendrickson, W. A. Evolution of polypyrrole band structure: a scanning tunneling spectroscopy study. *J. Phys. Chem.* **96,** 1428–1430 (1992).

26. Bredas, J. L. & Street, G. B. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **18,** 309–315 (1985).

27. Brédas, J. L., Scott, J. C., Yakushi, K. & Street, G. B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doing. *Phys. Rev. B* **30,** 1023–1025 (1984).

28. Behavior, A. & Membranes, P. Anion-Exchange Behavior. *J. Phys. Chem.* **92,** 3560–3565 (1988).

29. Weidlich, C., Mangold, K. M. & Jüttner, K. EQCM study of the ion exchange behaviour of polypyrrole with different counterions in different electrolytes. *Electrochim. Acta* **50,** 1547–1552 (2005).

30. Bruckenstein, S., Chen, J., Jureviciute, I. & Hillman, A. R. Ion and solvent transfers accompanying redox switching of polypyrrole films immersed in divalent anion solutions. *Electrochim. Acta* **54,** 3516–3525 (2009).

31. Missoni, L. L., Marchini, F., del Pozo, M. & Calvo, E. J. A $LiMn_2O_4$-Polypyrrole System for the Extraction of LiCl from Natural Brine. *J. Electrochem. Soc.* **163,** A1898–A1902 (2016).

32. Hunter, J. C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO_2. *J. Solid State Chem.* **39,** 142–147 (1981).

33. Cho, J. & Thackeray, M. M. Structural Changes of $LiMn_2O_4$ Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **146,** 3577 (1999).

34. Oh, P., Ko, M., Myeong, S., Kim, Y. & Cho, J. A novel surface treatment method and new insight into discharge voltage deterioration for high-performance $0.4Li_2MnO_3$-$0.6LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode materials. *Adv. Energy Mater.* **4,** 1400631 (2014).

35. Gao, Y. & Dahn, J. R. Correlation between the growth of the 3.3 V discharge plateau and capacity fading in $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ materials. *Solid State Ionics* **84,** 33–40 (1996).

36. Guyomard, D. & Tarascon, J. M. The carbon/$Li_{1+x}Mn_2O_4$ system. *Solid State Ionics* **69,** 222–237 (1994).

37. Xia, Y. & Yoshio, M. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 825 (1996).

38. Cohen, I., Avraham, E., Soffer, A. & Aurbach, D. Water Desalination by Capacitive Deionization - Advantages Limitations and Modification. *ECS Trans.* **45,** 43–59 (2013).

39. Cohen, I., Avraham, E., Bouhadana, Y., Soffer, A. & Aurbach, D. Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination: The challenge of positive electrodes corrosion. *Electrochim. Acta* **106,** 91–100 (2013).

40. Tarascon, J. M., Guyomard, D. G., Wilkens, B., Mc Kinnon, W. R. & Barboux, P. Chemical and electrochemical insertion of Na into the spinel λ-MnO_2 phase. *Solid State Ionics* **57,** 113–120 (1992).

Capítulo 4
Aspectos energéticos

4. 1 Introducción

Mecanismo de intercalación de Li^+ en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$)

Desde la década de 1970, comprender la termodinámica y el mecanismo de intercalación de iones Li^+ en calcogenuros de metales de transición, óxidos de metales de transición y grafito ha sido de gran importancia debido a sus perspectivas tanto desde un punto de vista fundamental como práctico; este último orientado principalmente a la mejora de las baterías de Litio-ion en términos de densidad de energía y vida útil. Lo que distingue a los procesos de intercalación/desintercalación de iones Li^+ en estos compuestos, es que la reacción no solo ocurre en la interfase entre el electrodo y el electrolito sino también en el seno del electrodo. Es posible modificar el contenido de Li^+ en la estructura cristalina del compuesto huésped, dando lugar a curvas de potencial de electrodo en función de la composición que son características de cada compuesto y su forma depende netamente de la termodinámica de intercalación de iones en el sólido[1].

Las curvas potenciométricas de carga y descarga características de electrodos de $LiMn_2O_4$ como los utilizados en nuestro método de recuperación de LiCl[2] presentan dos mesetas, sugiriendo una intercalación/desintercalación de Li^+ en dos etapas. Esto también se evidencia como dos pares de picos en la voltamperometría cíclica[3–5]. Para comprender estas observaciones, varios grupos han realizado cálculos computacionales de distintas funciones termodinámicas (tales como el potencial químico, la entropía y la entalpía) a lo largo del proceso de intercalación de Li^+, en el marco de un modelo de gas reticular con varias aproximaciones[6–9]. Los resultados obtenidos concuerdan con medidas experimentales, permitiendo concluir que las particularidades observadas en las

curvas de potencial vs. composición para electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$) se deben a transiciones de orden/desorden por la fuerte interacción entre los iones intercalados en la red cristalina del electrodo.

A su vez, el potencial de equilibrio para electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$) no solamente está dado por la composición del sólido sino que también muestra una dependencia de la concentración de Li^+ en solución[10]. A composición fija en el sólido, se ha encontrado una respuesta Nernstiana y selectiva del electrodo frente a la actividad de litio en solución. A efectos de nuestro método de recuperación de LiCl esto es muy importante, ya que las concentraciones de las soluciones se ven modificadas conforme ocurre la captura o liberación de LiCl, afectando el potencial del electrodo de LMO.

Energética de la recuperación de LiCl a partir de salmueras naturales

La recuperación de LiCl desde salmuera natural mediante nuestro método electroquímico, involucra cuatro etapas:

1- Liberación galvanostática de iones Li^+ y Cl^- desde el seno de electrodos de $LiMn_2O_4$ y polipirrol, respectivamente, hacia una solución de recuperación (LiCl o KCl).
2- Intercambio de la solución de recuperación por salmuera natural.
3- Captación galvanostática desde la salmuera natural de iones Li^+ y Cl^- en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($x\rightarrow 0$) y polipirrol, respectivamente.
4- Enjuague de la celda e intercambio de la salmuera natural por solución de recuperación para repetir el proceso nuevamente.

El costo energético total del proceso está dado por la suma de la energía asociada a cada una de las etapas que lo componen. Las etapas 2 y 4 requieren energía mecánica para el cambio de soluciones, mientras que las etapas 1 y 3 son las netamente electroquímicas, en cierto modo análogas a las etapas de carga y descarga de una batería de Litio-ion. Tal como sucede en una batería, durante la etapa de carga el sistema consume energía, mientras que durante la descarga el sistema entrega energía al medio por la inserción espontánea de iones litio en la matriz sólida. El desafío, entonces, está en optimizar el proceso de modo de

utilizar la energía obtenida en la etapa de descarga para saldar parcialmente el costo energético de las restantes.

Aunque la analogía de nuestro método con los procesos de carga y descarga de una batería de Li-ion es en cierto modo válida, existe una diferencia sustancial entre ambos sistemas: la carga y descarga del reactor en un ciclo de recuperación de LiCl se llevan a cabo en electrolitos en los que la actividad de LiCl es diferente, siendo ésta típicamente mayor en la salmuera, el electrolito de la descarga. Esto es un punto a favor del método propuesto, puesto que, en nuestro reactor, esta diferencia de actividad puede ser utilizada como fuerza impulsora para el traslado de LiCl desde una solución a la otra por razones que serán desarrolladas en este capítulo. Otra diferencia importante es que en la batería no hay cambio neto de composición en el electrolito luego de un ciclo completo de carga y descarga, mientras en el reactor la composición del electrolito se modifica por extracción de LiCl.

La obtención de energía a partir de soluciones de diferente concentración fue llevada a la práctica por F. La Mantia *et. al.* en una serie de trabajos estrechamente relacionados. En 2012 se reportó el funcionamiento exitoso de una "celda de entropía de mezcla", capaz de extraer energía a partir de la diferencia de concentración entre dos soluciones salinas y almacenarla como energía química en el seno de una estructura cristalina[11]. Para ello, se utilizó un sistema de dos electrodos, uno de ellos de $Na_2Mn_5O_{10}$, que intercala reversiblemente iones Na^+ y el otro de Ag/AgCl que captura reversiblemente iones Cl^-. La celda funciona capturando NaCl desde agua de mar y liberándolo en agua de río, de menor fuerza iónica. El concepto de celda entrópica fue posteriormente aplicado a una celda de desalinización, que opera exactamente al revés que la celda entrópica: en lugar de generar electricidad a partir de la diferencia de salinidad entre soluciones, consume energía eléctrica para extraer NaCl del agua de mar y obtener agua dulce[12].

Una serie de trabajos ulteriores extendieron la idea a la recuperación de LiCl a partir de soluciones acuosas. Uno de ellos plantea la recuperación de LiCl desde salmuera sintética (solución acuosa de 0,2 ppm de Li^+ y 5M de Na^+) por inserción galvanostática de iones Li^+ en un electrodo de $LiFePO_4$ y captura de Cl^- en Ag/AgCl, seguida de la liberación de estos iones en una solución de recuperación al invertir la polaridad de los electrodos[13]. Otra variante similar reemplaza el ánodo de Ag/AgCl por un electrodo de $A_nNiFe(CN)_6$ ($A_n = K^+$,

Na^+, Mg^{2+}, etc) que durante la carga incorpora cationes en solución excluyendo al Li^+ y los libera durante la descarga[14–16].

En una segunda parte del presente capítulo, se presenta el estudio de algunos aspectos de la energética detrás de nuestro método de recuperación de LiCl desde salmuera natural. En primer lugar, nos hemos propuesto utilizar la energía obtenida durante la descarga de una celda conteniendo salmuera para realizar el proceso inverso en otra celda análoga, pero descargada y conteniendo solución de recuperación. Luego, hemos explorado el límite termodinámico a partir del cual el proceso anterior deja de ser espontáneo, lo que implica conocer la máxima concentración que es posible alcanzar en la solución de recuperación y la actividad de LiCl en las salmueras naturales utilizadas.

4. 2 Resultados y discusión

4.2.1 Potencial de electrodo en $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$)

En un electrodo idealmente delitiado (λ-MnO_2), todos los sitios tetraédricos 8a de inserción de iones Li^+ son geométricamente indistinguibles y, por lo tanto, energéticamente idénticos. La intercalación reversible de iones litio en el LMO se asocia a un único proceso redox: la oxidorreducción de Mn^{n+}; aunque las voltamperometrías cíclicas (CV) y cronopotenciometrías (CP) de LMO en LiCl y salmuera natural sugieren la ocurrencia de dos procesos, evidenciados como dos pares de picos y dos regiones de meseta en la CV y la CP, respectivamente. Esto también puede verse reflejado en la carga circulada durante una cronoamperometría.

Hemos efectuado saltos potenciostáticos sobre un electrodo de Pt-LMO completamente litiado en contacto con LiCl 0.1 M, desde 0,60 V hasta 0,80 V (potencial luego del primer pico en la CV) en una primera experiencia y luego desde 0.6 V a 1,05 V (potencial luego del segundo pico en la CV) registrando la evolución temporal de la corriente (Figura 4.1). Los potenciales están referidos a un electrodo de Ag/AgCl (KCl 3M). En la Figura puede observarse que el decaimiento en la corriente es más veloz para el salto potenciostático a 0,80 V.

Asumiendo que en la ventana de potencial del LMO no ocurren otros procesos redox más que la oxidorreducción del Mn en la espinela, la carga total circulada que surge de la integral de estos transitorios es una medida directa de la cantidad de litio extraído durante el salto. Para una delitiación que ocurre en dos etapas, se espera que el litio extraído luego del salto a 1,05 V sea el doble que el extraído luego del salto a 0,80 V. La carga total circulada durante el salto a 1,05 V fue 8,04 mC y de 3,52 mC para el salto a 0,80 V, un 66 % menor. La discrepancia con el 50% esperado puede ser atribuida a una diferencia en el estado de carga inicial del electrodo antes de cada experimento, siendo mayor antes del salto a 0,80 V. Esto se mantiene en línea con una intercalación reversible de iones litio en el LMO en dos etapas y será analizada en los párrafos siguientes en términos del mecanismo de intercalación de iones Li^+ en el óxido.

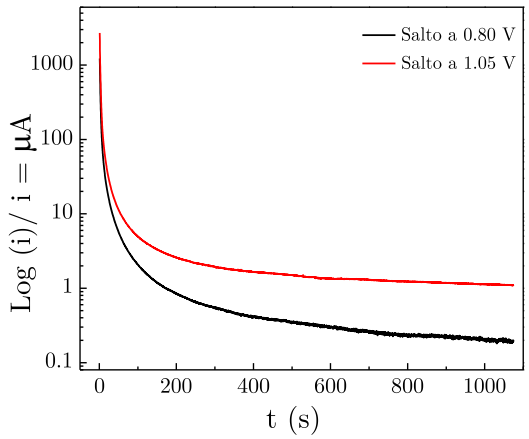


Figura 4.1. Cronoamperometría luego del salto potenciostático desde 0,60 V vs Ag/AgCl hasta 0,80 V (curva negra) y desde 0,60 V vs Ag/AgCl hasta 1,05 V (curva roja), realizadas sobre sobre un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,1 M.

Curvas potenciométricas de electrodos de $Li_xMn_2O_4$ (0< x ≤ 1)

Como se mencionó previamente, el potencial de un electrodo de este material depende tanto de la composición del sólido como de la concentración de iones litio en el electrolito. Esto puede verse en una rápida inspección de las curvas potenciométricas que resultan al efectuar los procesos de carga y descarga. La Figura 4.2 exhibe la evolución del potencial de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ (0< x ≤ 1) durante la carga (negro) y descarga (rojo) en LiCl 0.1 M, en función de la composición del sólido. En estas curvas, la litiación y delitiación de la estructura cristalina en dos etapas, se ve evidenciada como dos “plateau”

(o más bien regiones de disminución de pendiente) entre 850 mV a 906 mV y entre 690 mV a 760 mV, señalados en la figura entre líneas de puntos.

Centrando el análisis en la curva de descarga (roja), puede verse que el potencial cambia bruscamente en el intervalo de composiciones $0 < x < 0{,}12$, para luego entrar en una zona de "plateau" o disminución de pendiente correspondiente al rango $0{,}12 < x < 0{,}36$. Luego, la pendiente de la curva vuelve a aumentar en el intervalo $0{,}36 < x < 0{,}59$, para dar lugar al segundo plateau que atraviesa el sistema, el cual se produce en el intervalo $0{,}59 < x < 0{,}85$. Finalmente, a partir de $x = 0{,}85$ el potencial disminuye rápidamente hasta finalizar el proceso de descarga. Un examen análogo es válido también sobre la curva de carga.

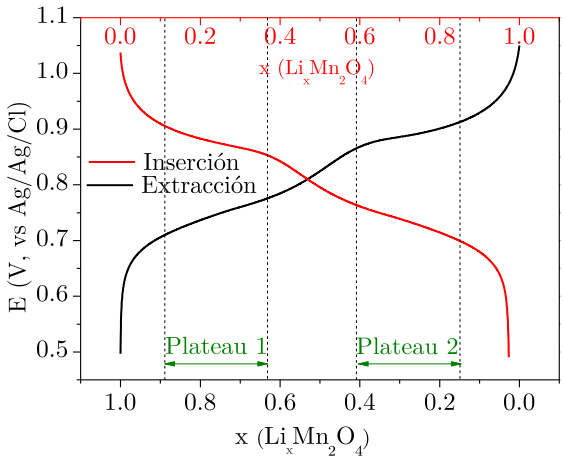


Figura 4.2. Curvas galvanostáticas de carga (negro) y descarga (rojo) sobre un electrodo de Pt-$LiMn_2O_4$ en LiCl 0.1 M corriente constante de $\pm$ 500 µA.

Por otra parte, la Figura 4.3, corresponde a curvas galvanostáticas de carga de un electrodo de Pt-LMO en distintas soluciones de LiCl, mostrando el incremento en el potencial de electrodo conforme se aumenta la concentración de Li^+ en electrolito. Cabe aclarar que la contribución al potencial de electrodo dada por el sobrepotencial (debido a la corriente aplicada y la resistencia interna de la celda) se estima despreciable frente a la contribución termodinámica, (de potencial vs. composición y concentración de iones litio en el electrolito), debido a que se utilizó una densidad de corriente muy pequeña. Hemos validado esta suposición determinando la resistencia de la celda en los electrolitos empleados mediante impedancia electroquímica, la cual resultó, como máximo, 150 Ω; lo que genera una caída óhmica menor a 1 mV a la densidad de corriente utilizada.

El estudio de la respuesta del LMO frente a la concentración de iones litio en solución resulta de gran interés en el contexto de la recuperación electroquímica de LiCl mediante el método propuesto, dado que durante el mismo se produce un cambio en la concentración de LiCl en ambos electrolitos utilizados (salmuera y solución de recuperación), lo que modifica los perfiles de potencial vs. composición del óxido y, en consecuencia, el costo energético del proceso y la cantidad de LiCl que es posible recuperar espontáneamente, tal como se discutirá más adelante.

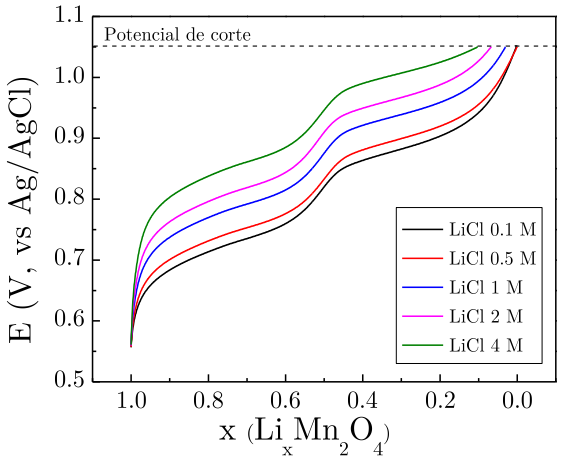


Figura 4.3. Cronopotenciometrías durante el proceso de carga a corriente constante (i = 5 μA/cm^2) de un electrodo de Pt-LMO en contacto con soluciones de LiCl de distinta molaridad.

En las próximas secciones se presentará un análisis de la dependencia del potencial de electrodo 1) con la composición en el sólido, en términos del mecanismo de intercalación de iones en la red cristalina a concentración de electrolito constante y 2) con la concentración de litio en solución, a partir de la respuesta a circuito abierto del electrodo frente a distintas concentraciones de iones litio en el electrolito.

Potencial de electrodo y composición del sólido

El mecanismo de intercalación de iones litio en la red cristalina del electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0< x \leq 1$) puede ser comprendido en el marco de un modelo en el cual el óxido es considerado una solución sólida de iones Li^+. De ese modo, los iones intercalados pueden ser modelados como un "gas reticular" (modelo de soluciones ideales)[1,17], cuyo volumen de ocupación en la matriz sólida

está dividido en celdas de tamaño molecular y todas las celdas conforman una red. El modelo asume que los iones intercalados se ubicarán en posiciones específicas de la estructura cristalina del óxido, que habrá sólo un ion en cada uno de esos sitios y que durante todo el proceso de intercalación se mantiene la electroneutralidad tanto a nivel local como global en todo el material.

El potencial químico, es decir, el cambio en la energía libre de Gibbs (G) con el número de iones intercalados (n), posee dos contribuciones referidas a la variación de entalpía (H) y de entropía (S) durante el proceso de intercalación:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,P} = \frac{\partial H}{\partial n} - T\frac{\partial S}{\partial n} \qquad (4.1)$$

La aproximación más sencilla consiste en establecer que no existe interacción electrostática entre los iones intercalados, lo cual implica que todos los sitios de la red sean energéticamente indistinguibles durante todo el proceso de intercalación. De ese modo, los iones van ocupando posiciones de la red de manera aleatoria en un proceso netamente entrópico. A partir de este modelo sencillo en el que la contribución al potencial químico es proporcional a la fracción de sitios ocupados por los iones litio (y), el potencial de equilibrio del electrodo adquiere la forma[1,6,9] :

$$E = E^0 - 2.303\frac{RT}{F} log\left(\frac{y}{1-y}\right) ;\ (0 \leq y < 1)\ ;\ (4.2)$$

Es preciso notar que, para un mecanismo de ocupación de sitios netamente entrópico, el potencial estándar del electrodo corresponde al potencial para el cual se han llenado la mitad de los sitios de la red cristalina (y = 0,5).

Sin embargo, en la mayoría de los compuestos de intercalación la interacción entre iones insertados no resulta despreciable. Para incluir esta contribución al potencial químico en (4.2), se asume válida la teoría de campo medio en la que cada ion experimenta una interacción promedio con sus vecinos y se introduce un término proporcional a la fracción de sitios ocupados por iones (y) [1,6,9] :

$$E = E^0 - 2.303\frac{RT}{F} log\left(\frac{y}{1-y}\right) + J.y \qquad (4.3)$$

Un valor de J < 0 da cuenta de una interacción repulsiva entre iones mientras que valores 0< J <4RT/F corresponden a una interacción levemente atractiva[18]. Estas ecuaciones reproducen una curva de potencial termodinámico vs. composición que presenta un solo plateau y modelan un llenado entrópico (en 4.2) que puede además estar modulado por las interacciones entre iones intercalados (en 4.3)[18].

El mecanismo de intercalación de iones Li^+ en el LMO resulta más complejo que lo que alcanzan a describir las ecuaciones (4.2) y (4.3), presentando dos plateau en la curva de potencial vs. composición como fue señalado previamente. La Figura 4.4 muestra una curva de descarga a corriente constante de este electrodo realizada en LiCl 0,1M a muy baja densidad de corriente (i= 5μA/cm^2), de modo que puede despreciarse el sobrepotencial y asumirse que dicha curva es cercana a la curva de potencial de equilibrio en función de la composición del óxido. La curva fue ajustada con dos ecuaciones (4.3) para modelar todo el intervalo de composiciones ($0 < x \leq 1$), una para el intervalo $0 \leq x < 0{,}5$ (con $0 \leq y_1 < 1$) y otra para $0{,}5 < x \leq 1$ (con $0 \leq y_2 < 1$).

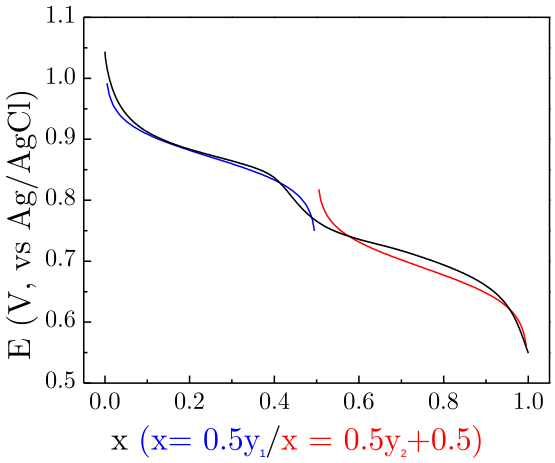


Figura 4.4. Curva de descarga galvanostática de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en LiCl 0,1 M. Cada una de las etapas de la intercalación en el sólido fue ajustada según la ecuación (4.3).

El mejor ajuste fue logrado con un parámetro de interacción repulsiva entre iones Li^+ de J = -0,025 V, correspondiente a J = -RT/F. Aun así, puede verse que resulta bastante deficiente, especialmente en composiciones cercanas a x = 0,5. La ecuación (4.3) es una aproximación insuficiente para describir de manera precisa el potencial del electrodo a lo largo de todo el proceso de intercalación de iones Li^+. Esto se debe, principalmente, a la compleja disposición de los iones

intercalados en la red cristalina que determina la interacción electrostática entre ellos. Varios grupos de investigación se han dedicado al estudio de los procesos de intercalación/desintercalación de Li^+ mediante métodos computacionales. Utilizando el modelo de gas reticular basado en la teoría del campo medio con la aproximación de Bragg-Williams, se alcanzó una descripción termodinámica completa del proceso de intercalación de Li^+ en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$), que logra reproducir las curvas experimentales de potencial vs. composición obtenidas para este compuesto[6,7,9,19]. Estos trabajos permitieron comprender el mecanismo de intercalación de iones en compuestos como el LMO y análogos como se desarrollará a continuación.

El conjunto de sitios tetraédricos 8a en la espinela (aquellos donde se intercalan los iones Li^+) forma una red de tipo diamante, la cual puede ser descripta como dos redes cúbicas centradas en las caras (FCC) inter penetradas y desplazadas entre sí en un vector (¼, ¼, ¼). Pensando a la red de sitios 8a como la conjugación de dos subredes A y B, un ion Li^+ en un sitio de la subred A tendrá 4 primeros vecinos de la subred B y 12 segundos vecinos de la subred A. En una estructura λ-MnO_2 idealmente delitiada todos los sitios 8a son geométricamente idénticos y, en consecuencia, energéticamente iguales.

Una primera etapa de la intercalación de iones Li^+, trascurre con ocupación al azar de posiciones 8a en la estructura. El confinamiento de iones provenientes de una solución a una posición definida en la red cristalina, trae aparejado una disminución monótona de la entropía del sistema conforme se incrementa el contenido de Li^+ en la estructura[9]. En contraste, la entalpía del sistema aumenta progresivamente debido a la repulsión electrostática entre cationes en la red; aunque estas resultan despreciables frente al cambio entrópico y esta parte del proceso puede ser bien descripta por la ecuación (4.2) correspondiente al modelo de gas reticular sin interacción.

A partir de una cierta composición, los iones intercalados comienzan a diferenciar los sitios 8a de la estructura que aún permanecen vacantes[19]. El proceso deja de ser azaroso para estar dirigido en pos de minimizar la repulsión electrostática entre iones Li^+ en la red. Esto requiere que los próximos iones Li^+ se ubiquen lo más lejos posible de los ya insertados, es decir, en la misma subred de sitios 8a. De ese modo, ocurre en primera instancia un llenado preferencial a menor potencial de una de las dos subredes de sitios tetraédricos. Este cambio de régimen constituye una transición de fase de orden/desorden, dado que tanto

la entropía como la entalpía del sistema presentan una discontinuidad disminuyendo abruptamente[6,8,9].

Habiéndose completado una de las dos subredes de sitios 8a, pasa a tener lugar el llenado de la otra, produciéndose una segunda transición de fase orden/desorden. Esta parte del proceso tiene asociada una ganancia entrópica pero también un elevado costo entálpico debido a la inevitable repulsión electrostática entre iones Li^+ a distancia de primeros vecinos, razón por la cual ocurre a mayores potenciales.

La última parte del proceso es análoga a la primera. La pequeña fracción de sitios 8a aún vacantes se ocupa al azar, con disminución monótona de la entropía y aumento monótono de la entalpía del sistema. Esta descripción del mecanismo de intercalación reversible de iones Li^+ en la espinela es compatible con un proceso que ocurre en dos etapas, tal como se evidencia en la voltamperometría cíclica, cronoamperometría y cronopotenciometría del $LiMn_2O_4$. De este punto en adelante, se hará referencia a "dos tipos de sitios" o "dos procesos redox" haciendo alusión al llenado (o vaciado) secuencial de cada una de las subredes de sitios tetraédricos 8a mencionadas.

Potencial de electrodo y concentración de iones Li^+ en solución

Potenciales a circuito abierto

En la celda electroquímica, el electrodo de $Li_xMn_2O_4$ $(0 < x \leq 1)$ comparte una de sus interfaces con el colector de corriente (un conductor inerte) y la otra con el electrolito conteniendo iones Li^+. Así, al ocurrir la liberación o inserción de iones litio desde o hacia el seno del electrodo, los portadores de carga intercambiados en la primer interfase serán electrones, mientras que en la segunda serán dichos iones. Kanoh *et. al.* realizaron un análisis del potencial de equilibrio del electrodo que considera al $Li_xMn_2O_4$ $(0 < x \leq 1)$ como una solución sólida cuya composición varía conforme se modifica el contenido de Li^+ en la estructura cristalina, en la que se distribuyen sitios redox capaces de intercambiar electrones y sitios de la red donde se alojan los iones Li^+[10]. Asumiendo movilidad independiente de ambos portadores de carga y fijada la

composición en el sólido, el potencial de electrodo puede ser expresado según la ecuación (4.4)[10].

$$E = C + \frac{RT}{F} Ln\,(a_{Li^+}) \qquad (4.4)$$

La ecuación (4.4) indica que, para cada estado de carga, el potencial a circuito abierto del electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) presenta una respuesta Nernstiana frente a la actividad de iones litio en solución[10,20]. Hablamos de "potencial a circuito abierto" y no de "potencial de equilibrio", debido a que este último implica que el estado de carga no cambia al cambiar la concentración de iones litio en el electrolito, lo que estrictamente no ocurre. Debido a la lenta difusión de iones litio en la matriz del óxido, resulta prácticamente imposible alcanzar el equilibrio termodinámico entre un electrodo de LMO y un electrolito conteniendo iones litio.

Hemos medido el potencial a circuito abierto para un electrodo de tinta de $LiMn_2O_4$ y otro de $Li_xMn_2O_4$ ($x \rightarrow 0$) en contacto con soluciones de LiCl y NaCl de distintas concentraciones (Figura 4.5).

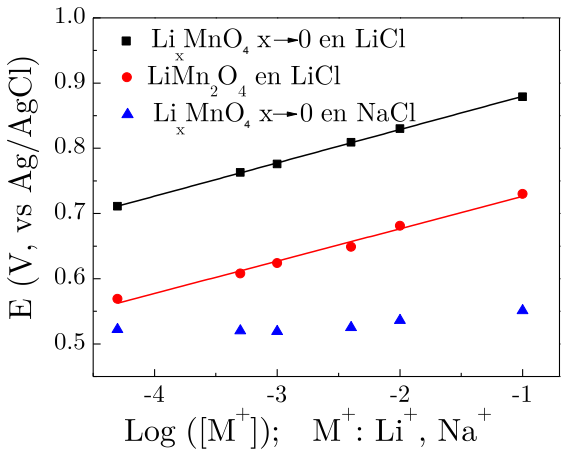


Figura 4.5. Potenciales a circuito abierto medidos con multímetro de alta impedancia de electrodos de tinta de $Li_xMn_2O_4$ para estados de carga x=1 y $x \rightarrow 0$ en contacto con soluciones de LiCl y NaCl de distintas concentraciones, medidos contra una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) a una temperatura ambiente de 295 K.

En contacto con soluciones acuosas conteniendo Li^+, ambos electrodos presentaron una respuesta lineal frente a concentraciones superiores a 5.10^{-5} M. Para concentraciones inferiores no se observó respuesta por encontrarse debajo del límite de solubilidad del óxido[21]. Las pendientes de ajuste resultaron de 51,6

mV para el $LiMn_2O_4$ y de 52,1 mV para el $Li_xMn_2O_4$ ($x \to 0$), en línea con un comportamiento del electrodo de tipo Nernstiano, el cual se corresponde con una pendiente cercana a 59 mV a una temperatura de 298 K. Este tipo de respuesta logra validar lo predicho en la ecuación (4.4), teniendo en cuenta que en el rango de concentraciones explorado, la actividad de LiCl es aproximadamente igual a su concentración.

Los potenciales medidos para el electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($x \to 0$) fueron alrededor de 155 mV mayores que para $LiMn_2O_4$. Esto se corresponde con el aumento en el potencial de electrodo conforme decrece el contenido de litio en la espinela, predicho por el modelo de gas reticular aplicado al $LiMn_2O_4$ y presentado previamente en este capítulo (ecuación 4.3).

El análisis teórico realizado por Kanoh que permite explicar la respuesta Nernstiana del LMO frente a Li^+ en solución[10], parte de asumir que, en condición de equilibrio termodinámico, se tiene igualdad entre el potencial electroquímico de los iones insertos en el electrodo y el potencial electroquímico de estos en solución. Al estudiar la respuesta del electrodo frente a distintas concentraciones de iones Na^+, el potencial a circuito abierto permaneció aproximadamente invariante. Este resultado muestra la selectividad que presenta el electrodo respecto a iones Li^+ y constituye un fuerte indicio de que los iones Na^+ no logran intercalarse en la estructura cristalina del óxido, de modo que su potencial químico en el sólido no se encuentra definido.

Es importante hacer mención de los largos tiempos que fueron necesarios hasta lograr medir un potencial estable en ambos electrodos. Tanto el tratamiento electroquímico sobre el $LiMn_2O_4$ para llevarlo a $Li_xMn_2O_4$ ($x \to 0$) como el intercambio de iones Li^+ entre las capas superficiales del óxido y la solución, genera gradientes de concentración de iones Li^+ dentro del sólido. Dado que el potencial de electrodo depende del contenido de Li^+ en la espinela, la lenta evolución de dichos gradientes de concentración se traduce en la variación en el tiempo del potencial medido. Esto muestra el efecto de la difusión muy lenta de iones litio en el sólido y que el potencial medido que no es, estrictamente, el de equilibrio sino una aproximación. Este fenómeno se retomará más adelante, discutiéndose además sus consecuencias prácticas.

Hemos mostrado que el potencial de equilibrio de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en contacto con un electrolito conteniendo iones Li^+ depende tanto de la composición en el óxido (x) como de la concentración de iones litio en

solución, si bien las situaciones analizadas no fueron estrictamente de equilibrio termodinámico pero pudieron considerarse muy cercanas. Hemos visto que la dependencia del potencial con la composición (F(x)) para este material es compleja debido a la fuerte interacción entre iones Li^+ intercalados en la red y que no basta un modelo de llenado entrópico modulado por interacciones para describir adecuadamente la curva experimental de E vs. x. Por otra parte, hemos encontrado una respuesta Nernstiana del potencial a circuito abierto del electrodo en contacto con soluciones acuosas de LiCl de distinta actividad. Por tanto, las dependencias del potencial de equilibrio de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) pueden condensarse en la expresión (4.5 a).

$$E = E^0 + F(x) + \frac{RT}{F} Ln(a_{Li^+}) \; ; \; (0 < x \leq 1) \quad (4.5 \text{ a})$$

Se ha hecho mención de que es prácticamente imposible tener un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) de composición fija en equilibrio con un electrolito conteniendo iones litio y, en consecuencia, conocer con exactitud el estado de carga del electrodo a cada instante del proceso de carga o descarga. Sin embargo, hay un punto en la curva experimental de E vs. x para el cual la composición del óxido se conoce exactamente y corresponde al punto de inflexión entre los dos plateau. Allí es cuando ocurre la transición orden/desorden mencionada previamente, indicando el llenado de la mitad de los sitios tetraédricos 8a de la estructura, por lo que la composición en el óxido resulta $Li_{0,5}Mn_2O_4$. A ese potencial lo hemos llamado $E_{1/2}$ y puede describirse como:

$$E_{1/2} = E^0 + F(1/2) + \frac{RT}{F} Ln(a_{Li^+}) \quad (4.5 \text{ b})$$

Al restar el correspondiente valor de $E_{1/2}$ en cada curva galvanostática de la figura 4.3, todas colapsan en una sola dada por F(x)–F(1/2), que no depende de la concentración de iones litio en el electrolito (Figura 4.5 b, izquierda).

A su vez, la suma E° + F(1/2) en la ecuación (4.5 b) es una constante cuyo valor puede ser obtenido a partir del $E_{1/2}$ en la curva de E vs x en un electrolito cuya actividad de iones litio sea 1. También es la ordenada al origen de la recta Nernstiana descripta por $E_{1/2}$ vs. $Ln(a_{Li+})$[22,23] en la figura 4.5b

(derecha, pendiente: 67 mV, ordenada: 0.88 mV). Llamando $E^1_{1/2}$ a dicha constante, es posible reescribir (4.5a) como:

$$E = E^1_{1/2} + \frac{RT}{F} Ln(a_{Li^+}) \qquad (4.5\ c)$$

Por lo tanto, determinando experimentalmente el valor de $E^1_{1/2}$ es posible conocer las curvas de potencial vs. composición para un electrodo de LMO cualquiera sea la actividad de iones litio en el electrolito con el que esté en contacto. Es importante reiterar que todo esto resulta válido siempre y cuando las curvas obtenidas experimentalmente sean cercanas a las termodinámicas, es decir, trabajando a muy baja densidad de corriente constante o bien, haciendo una titulación galvanostática intermitente (GITT) sobre el electrodo.

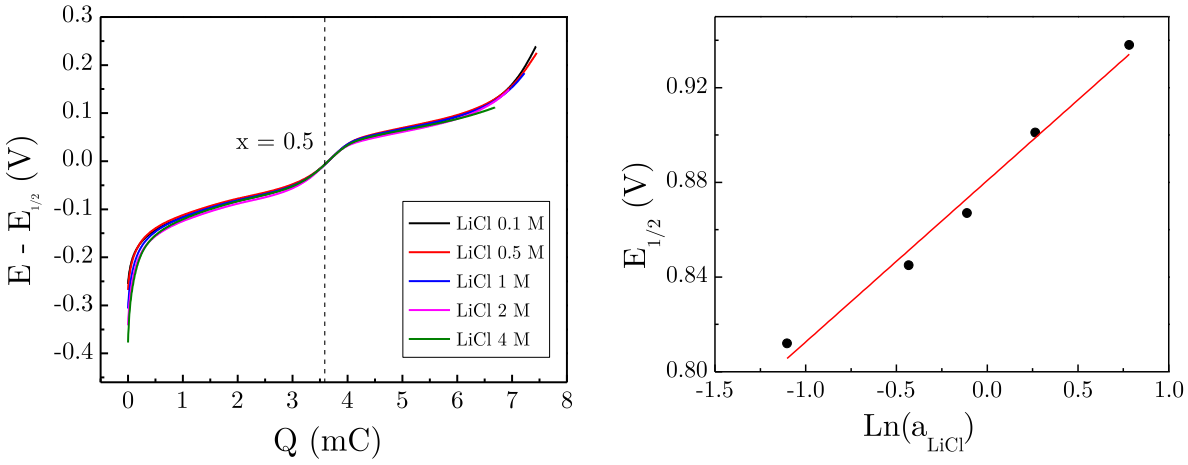


Figura 4.5 b. E – $E_{1/2}$ (izquierda) y $E_{1/2}$ vs. $Ln(a_{LiCl})$[22,23] (derecha) para las curvas galvanostáticas de la figura 4.3.

Potenciales formales estimados a partir de voltamperometría cíclica

En el caso hipotético en que el llenado de la red cristalina del LMO fuese netamente entrópico (sin interacciones entre iones Li^+ intercalados) en todo el intervalo de composiciones de modo que pueda ser descripto por la ecuación (4.2), el $E^1_{1/2}$ introducido en (4.5 c) sería el potencial estándar del electrodo. Sin embargo, en todo el intervalo de composiciones del óxido se tienen dos potenciales formales asociados al llenado parcial de cada una de las subredes de sitios 8a mencionadas, uno a x = 0,25 y otro a x = 0,75. Hemos estimado estos

potenciales formales a partir de potenciales de media onda (E_{MO}) obtenidos en voltamperometrías cíclicas (CV) realizadas sobre el electrodo en soluciones de LiCl de distinta concentración (Figura 4.6). El E_{MO} en la CV, corresponde al potencial del electrodo cuando se han oxidado o reducido de la mitad de los sitios redox que interroga la CV.

La variación del potencial de equilibrio con la concentración de Li^+ en solución hallada para electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$), es también responsable del desplazamiento hacia mayores potenciales de las voltamperometrías cíclicas de la Figura 4.6 conforme se aumenta la concentración de LiCl. La línea punteada señala la posición de los picos anódicos en la voltamperometría en LiCl 0,1 M a fin de resaltar el corrimiento hacia la derecha de los picos de las voltamperometrías siguientes.

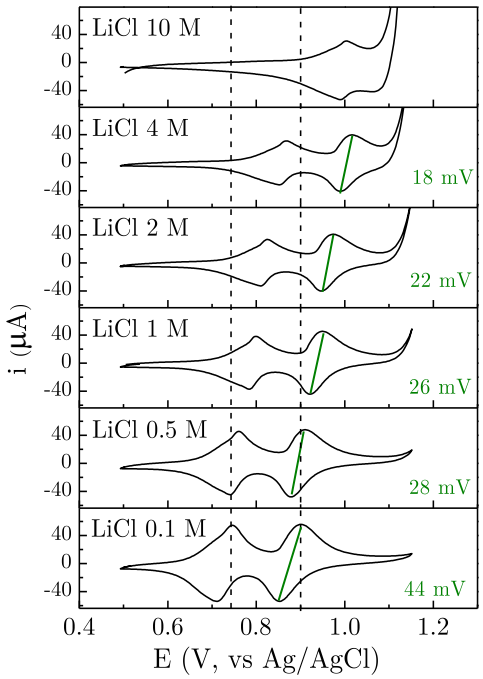


Figura 4.6. Voltamperometrías cíclicas realizadas sobre un electrodo de Pt-LMO en contacto con soluciones de LiCl de distinta molaridad. Velocidad de barrido: 2 mV/s. La separación de picos, indicada con una línea verde, es una medida de la reversibilidad del proceso.

En la voltamperometría, se asigna el par de picos que aparece a menor potencial al proceso (primera cupla):

$$LiMn_2O_4\ (s) \rightarrow Li_{0,5}Mn_2O_4\ (s) + 0{,}5\ e^- + 0{,}5\ Li^+\ (ac)$$

Mientras que el par de picos a mayor potencial (segunda cupla) corresponde a:

$$Li_{0,5}Mn_2O_4\ (s) \rightarrow \lambda\text{-}MnO_2\ (s) + 0{,}5\ e^- + 0{,}5\ Li^+\ (ac)$$

Se estimaron los potenciales formales para ambos procesos a partir del potencial de media onda (E_{MO}) en las voltamperometrías cíclicas de la Figura 4.6 y se los graficó contra la actividad de LiCl en el electrolito[22,23]. En ambos casos, se obtuvo una tendencia lineal cuyas pendientes resultaron 61,2 mV para la primera cupla y 66,1 mV para la segunda, mostrando nuevamente un comportamiento cercano al Nernstiano del electrodo frente a la actividad de LiCl en solución. Los potenciales formales fueron estimados a partir de las ordenadas al origen de dichos ajustes, siendo $E_1 = 1015$ mV y $E_2 = 1159$ mV.

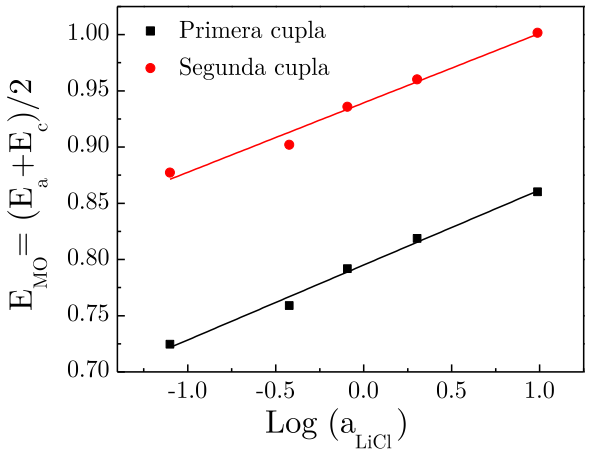


Figura 4.7. Potenciales de media onda para ambos procesos redox correspondientes a la intercalación de Li^+ en LMO en dos etapas, calculados a partir de las voltamperometrías cíclicas de la Figura 4.6. vs. la actividad de LiCl en el electrolito[22,23]

Del diagrama de Pourbaix de potencial vs. pH para el $LiMn_2O_4$ surge que el potencial termodinámico para el sistema $Li^+/LiMn_2O_4$ es de 730 mV versus NHE[24]. Sin embargo, los trabajos realizados en medio orgánico reportan para este material un potencial estándar de +4.2 V vs. $Li^+/LiMn_2O_4$, que resulta más alto que el valor teórico de 3.73 V vs. $Li^+/LiMn_2O_4$ (730 mV vs. NHE). Esta diferencia puede atribuirse al procedimiento experimental de preparación de los electrodos de LMO, el cual afecta la estructura, la morfología y la composición del material[20]. Por otra parte, mediante medidas termodinámicas sobre LMO en contacto con electrolitos acuosos, Kanoh obtuvo un potencial estándar para el

λ-MnO_2 de 1133 mV vs. NHE, valor cercano a nuestro potencial determinado E_2= 1159 mV[10].

En la Figura 4.6 es preciso resaltar una observación adicional que escapa del análisis realizado. La separación entre cada pico anódico y su contraparte catódica disminuye al aumentar la concentración de LiCl en el electrolito. Dicha separación se encuentra señalada en cada CV con una línea verde y se indica, a la izquierda, su magnitud en mV. Esto constituye el primer indicio de que una mayor concentración de Li^+ en solución favorece la cinética de intercalación de Li^+ en la interfase del electrodo, teniendo en cuenta que la voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que interroga la superficie del mismo.

4.2.2 Aspectos energéticos de la recuperación de LiCl desde salmuera natural

Como fue mencionado en varias oportunidades, un aspecto positivo del método de recuperación de LiCl desde salmueras naturales ideado en nuestro laboratorio reside en la espontaneidad termodinámica de la inserción de iones Li^+ en el seno del electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$). En consecuencia, al efectuar el proceso de descarga, se espera que el reactor funcione generando una corriente eléctrica. Los experimentos discutidos en la presente sección apuntan a explotar esta característica capitalizando la energía obtenida para saldar parcialmente el costo energético de las etapas restantes del proceso.

Trabajo eléctrico de un ciclo de recuperación de LiCl desde salmuera natural

Determinación del trabajo eléctrico asociado a un proceso redox a partir de datos experimentales

Un ciclo de recuperación de LiCl mediante nuestro método electroquímico es, en muchos aspectos, análogo a un ciclo de carga y descarga de una batería de Litio-

ion; ya que en la etapa de carga ocurre la liberación de iones Li^+ desde el seno del electrodo de $LiMn_2O_4$ hacia la solución con consumo de energía y en la opuesta, de descarga, sucede el proceso inverso entregando energía al medio.

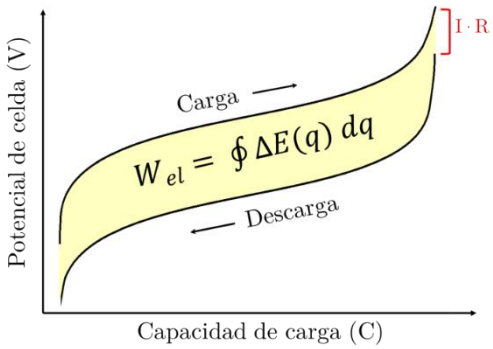


Figura 4.8. Perfiles de potencial esquemáticos durante la carga y descarga galvanostática de una batería típica de Li-ion.

La Figura 4.8 esquematiza un ciclo de carga y descarga galvanostática típica de una batería. A partir de estas curvas, el trabajo eléctrico total del proceso puede calcularse como:

$$W_{el} = \oint \Delta E(q)\, dq \;\; ; \;\; dq = i\, dt \qquad (4.6)$$

donde la integral cerrada se obtiene a partir de las integrales de ambas curvas, la de carga (W_c) y la de descarga (W_d).

$$W_{el} = W_c - W_d = \int_c \Delta E(q)\, dq - \int_d \Delta E(q)\, dq \qquad (4.7)$$

A su vez, el trabajo eléctrico de cada etapa puede separarse en dos componentes, una componente termodinámica (W_T) dada por el potencial de equilibrio del sistema electroquímico (ΔE_{eq}) dependiente de la composición del sólido y de la actividad de litio en solución y una componente a la que llamaremos "cinética" (W_K), que da cuenta del sobrepotencial η de la celda[25]. Este, tiene contribuciones de diversos factores, entre los que se pueden mencionar la caída de potencial en el electrolito, el sobrepotencial de superficie para ambos electrodos (también conocido como sobrepotencial de transferencia de carga) y el sobrepotencial debido a limitaciones en el transporte de masa. Estas tres contribuciones dependen de los materiales, las especies involucradas en la reacción y el electrolito empleado[25].

$$W = W_T + W_K = \int \Delta E_{eq}(q)\, dq + \int \eta\, dq \;\; ; \Delta E = \Delta E_{eq} + \eta \quad (4.8)$$

El sobrepotencial (i.R) es el responsable de la histéresis observada en ambas curvas y es dependiente de la densidad de corriente utilizada.

Como se mencionó, la diferencia principal entre un ciclo de carga/descarga de una batería y un ciclo de recuperación de LiCl a partir del método electroquímico propuesto es que en una batería, la carga y la descarga son efectuadas en el mismo electrolito. Esto implica que, si se asume que el sistema es completamente reversible (es decir, que todo el litio insertado en la descarga es extraído en la carga y no se altera la estructura cristalina de manera permanente ni se modifica la composición de la solución), el trabajo eléctrico global será la diferencia entre las componentes cinéticas de ambos procesos.

Por otra parte, en la recuperación de LiCl, este se transfiere desde la salmuera hacia la solución de recuperación. Dado que en ambas soluciones la actividad de LiCl es distinta, dicho traslado tiene asociado un cambio entrópico, por lo que el trabajo eléctrico asociado a las etapas de carga y descarga en la recuperación de LiCl no sólo difieren en la componente cinética sino también en la termodinámica. Más aún, si la actividad de LiCl en la salmuera es mayor a la que tiene en la solución de recuperación, dicho cambio entrópico podrá ser utilizado como fuerza impulsora ara el traslado espontáneo de LiCl desde un sistema al otro. Esto puede condensarse en la expresión (4.9) para el trabajo eléctrico asociado a trasladar LiCl desde salmuera a una solución de recuperación.

$$W_{el} = \Delta W_{mix} + \int_c \eta\, dq - \int_d \eta\, dq \quad (4.9)$$

ΔW_{mix} representa la diferencia entrópica entre ambas soluciones y puede ser estimado mediante la ecuación (4.10)[13], que surge de calcular el cambio en la energía libre de Gibbs asociado a transferir **n** moles de una especie **i** desde un sistema **A** a un sistema **B** en condiciones isotérmicas y asumiendo idealidad de las soluciones. En (4.10), C_i es la concentración de la especie en cada sistema y los subíndices I y F corresponden a la condición inicial y final de cada uno de ellos, respectivamente.

$$W_{mix} = \frac{\Delta G_{i\,A,B}}{RT} \cong \Delta n_i \, Ln\left(\frac{C_{i,B_F}}{e \,.\, C_{i,A_I}}\right) \qquad (4.10)$$

Cuando se transfiere más de una especie entre los dos sistemas, el cambio total en la energía de libre de Gibbs será la suma de los cambios asociados a la transferencia de cada una de ellas.

$$\Delta G_{A,B} = \sum_i \Delta G_{i\,A,B} \qquad (4.11)$$

En el contexto de nuestro método de recuperación de LiCl, estimaremos el W_{mix} a partir del cambio en la energía libre de Gibbs asociado a la transferencia de iones Li^+ y Cl^- desde la salmuera (sistema A) a la solución de recuperación (sistema B).

Trabajo eléctrico asociado a las etapas electroquímicas de la recuperación de LiCl desde soluciones acuosas

Se llevaron a cabo ciclos de carga y descarga galvanostática en LiCl 0,1 M y salmuera natural de una celda conteniendo un electrodo de tinta de LMO y un contraelectrodo de polipirrol de mayor capacidad (reflejado en la variación de potencial siendo esta de apenas $\Delta E_{ppy} \approx 0{,}1$ V). Se monitoreó en el tiempo el potencial de ambos electrodos respecto a una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M). Los resultados se encuentran graficados en la Figura 4.9.

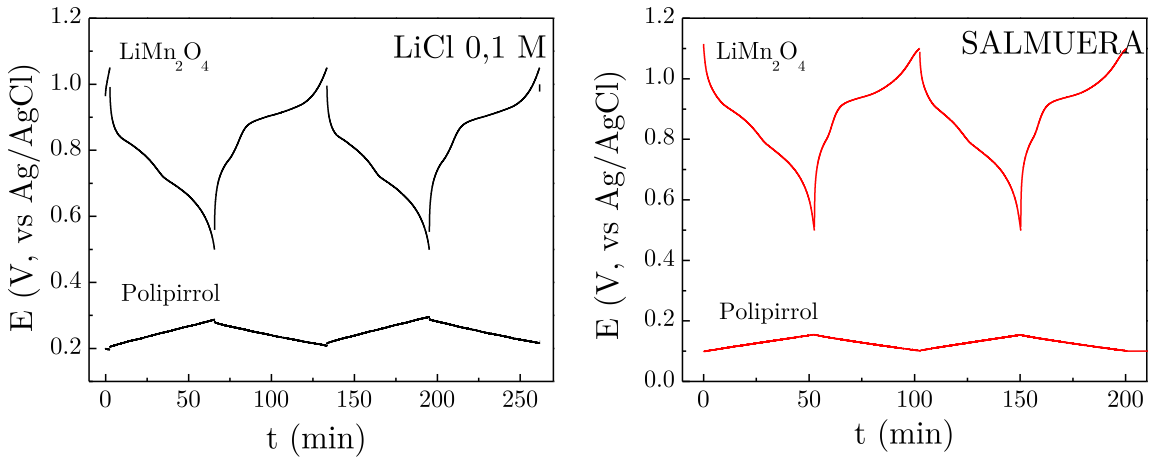


Figura 4.9. Curvas potenciométricas correspondientes a dos ciclos de carga y descarga galvanostática (i = +/- 0,5 mA/cm^2) de una celda conteniendo un electrodo de $LiMn_2O_4$ y un contraelectrodo de polipirrol, llevados a cabo en LiCl 0,1 M (izquierda) y salmuera natural (derecha). El potencial de ambos electrodos fue monitoreado contra una referencia de Ag/AgCl.

A partir de la Figura 4.9 se calculó el voltaje total de la celda y se ilustró un ciclo de carga/descarga en cada uno de los electrolitos utilizados (Figura 4.10). En ningún caso el voltaje total fue mayor a 1 V, siendo superior para la carga y descarga en salmuera. Por otra parte, en salmuera la capacidad de ambos procesos fue menor que en LiCl, aspecto que será explorado y discutido en los capítulos 5 y 6.

El trabajo eléctrico total asociado al ciclo en cada uno de los electrolitos fue obtenido a partir de la integral circular de estas gráficas. En ambos casos, la curva de carga se sitúa por encima de la curva de descarga, lo que anticipa un consumo neto de energía ($W_{global} > 0$). Sin embargo, al combinar una etapa de carga en LiCl 0,1M y con una de descarga en salmuera natural (Figura 4.10), se ve que la curva de descarga se encuentra por encima de la correspondiente al proceso de carga, indicando un $W_{global} < 0$. Es importante remarcar que esto no es general sino que depende de las condiciones experimentales, dado que el trabajo eléctrico no es una función de estado y su magnitud depende del camino por el cual se lleva al sistema desde su estado inicial a un estado final. Por ejemplo, si se hubiese trabajado a una mayor densidad de corriente, el sobrepotencial en ambos casos hubiese desplazado las curvas (la de carga hacia mayores potenciales y la de descarga hacia menores potenciales) incluso logrando revertir su posición relativa y dando como resultado un $W_{global} > 0$. De haber trabajado con una solución de recuperación más concentrada, se hubiese observado el mismo efecto.

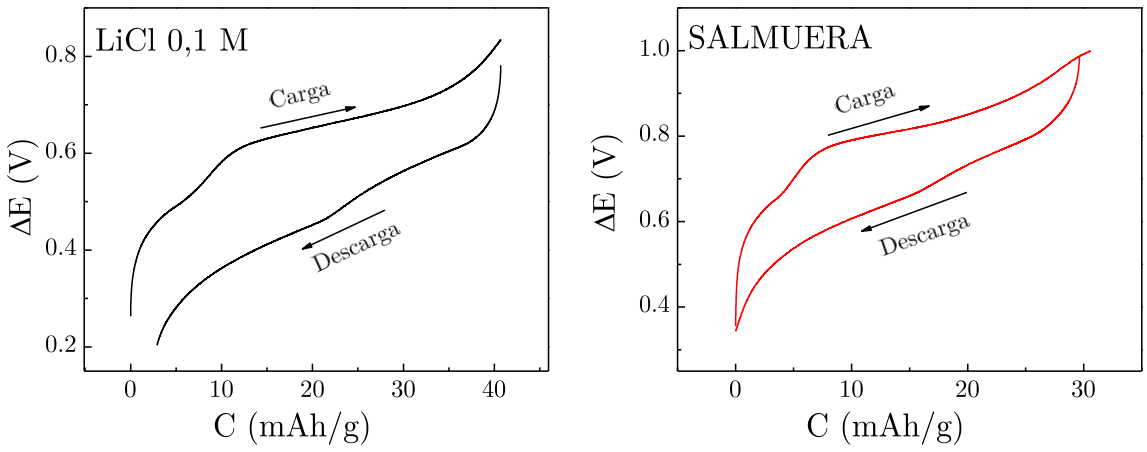


Figura 4.10. Potencial de celda en función de la capacidad del electrodo de $LiMn_2O_4$ para un ciclo de carga y descarga galvanostática (i = +/- 0,5 mA/cm^2) en LiCl 0,1 M (izquierda) y salmuera natural (derecha).

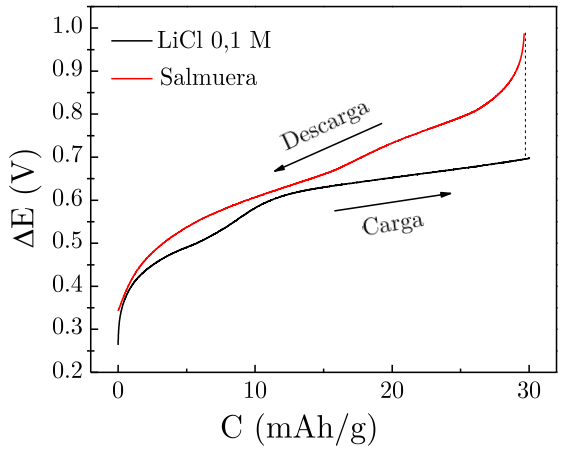


Figura 4.11. Potencial de celda en función de la capacidad del electrodo de $LiMn_2O_4$ para un ciclo de carga en LiCl 0,1 M (i = 0,5 mA/cm^2) y descarga en salmuera (i = - 0,5 mA/cm^2).

En la Tabla 4.1 se resumen los valores experimentales de trabajo eléctrico (en kJ/mol de LiCl transferido) obtenidos a partir de la integral circular de las Figuras 4.10 y 4.11 normalizados por la cantidad de LiCl transferida calculada a partir de la carga máxima en cada ciclo (W_{exp}). Se incluye, además, el valor teórico calculado según (4.10) y (4.11), (W_{mix}). En el experimento se utilizó un electrodo con un contenido de litio estimado en 0,015 m moles y el LiCl fue transferido desde 6 ml de salmuera a 6 ml de LiCl 0,1 M.

Inserción/Extracción	W_{mix} (kJ/mol)	W_{exp} (kJ/mol)
LiCl 0,1M / LiCl 0,1 M	0	5,2
Salmuera / Salmuera	0	3,3
Salmuera/ LiCl 0,1 M	-10,1	-1,3

Tabla 4.1. Trabajo eléctrico asociado a un ciclo de carga (extracción) y descarga (inserción) realizado en los electrolitos indicados. Los valores W_{exp} y W_{mix} corresponden, respectivamente, al trabajo determinado experimentalmente a partir de las Figuras 4.10 y 4.11 y al calculado según las ecuaciones (4.10) y (4.11).

Como se anticipó, el ciclo de carga y descarga o bien en salmuera o bien en LiCl, tuvo asociado un consumo neto de energía debido, principalmente, al sobrepotencial. El trabajo determinado para el ciclo en salmuera resultó menor que para el ciclo en LiCl 0,1 M dada la enorme concentración salina de la salmuera que implica una menor resistencia de celda. En contraste y como se pudo anticipar, el ciclo de descarga de la celda en salmuera seguido de carga en LiCl 0,1 M a la corriente utilizada resultó espontáneo en las condiciones

experimentales utilizadas, con un trabajo eléctrico entregado por el sistema de -1,3 kJ por mol de LiCl transferido. Esto evidencia que, en determinadas condiciones, es posible la transferencia espontánea de LiCl desde la salmuera hacia la solución de recuperación. Es de nuestro interés, en primer lugar, efectuar dicho proceso y luego, evaluar el límite termodinámico a partir del cual deja de ser espontáneo.

Por otra parte, es importante recordar que en este análisis sólo se han tenido en cuenta las etapas electroquímicas del proceso, sin hacer mención de las mecánicas de cambio de solución y lavado de la celda. Estas etapas consumen energía y deben ser tenidas en cuenta si se busca una mejor estimación del costo energético global del proceso.

Descarga contra una resistencia de la celda LMO-Polipirrol

El trabajo eléctrico asociado a la recuperación de LiCl mediante el método electroquímico propuesto, dependerá del balance entre la energía consumida durante la carga en la solución de recuperación y la provista por el sistema durante la descarga en salmuera. En lo presentado hasta ahora, ambos procesos fueron siempre realizados a corriente o potencial constante. En esta sección, nos centraremos en el estudio de la energía entregada por el sistema durante la etapa de descarga en soluciones acuosas de LiCl y salmuera natural, pero sin control potenciostático o galvanostático.

La descarga espontánea de la celda LMO-Polipirrol consiste en la reducción de iones Mn^{IV} a Mn^{III} en el LMO y consecuente intercalación de Li^+ en el seno de su estructura cristalina; que ocurre simultáneamente a la captura capacitiva de iones Cl^- en el contraelectrodo de polipirrol. Hemos llevado a cabo este proceso en distintas soluciones acuosas de Li^+ (incluyendo salmuera natural), cerrando el circuito y midiendo la corriente generada a partir de la caída de tensión en una resistencia de 10 kΩ. El valor de la resistencia fue elegido en base a experiencias previas por ser el más adecuado para nuestro sistema, en términos de la caída de tensión medida y el tiempo requerido para la descarga. El esquema del dispositivo experimental utilizado se muestra en la Figura 4.12.

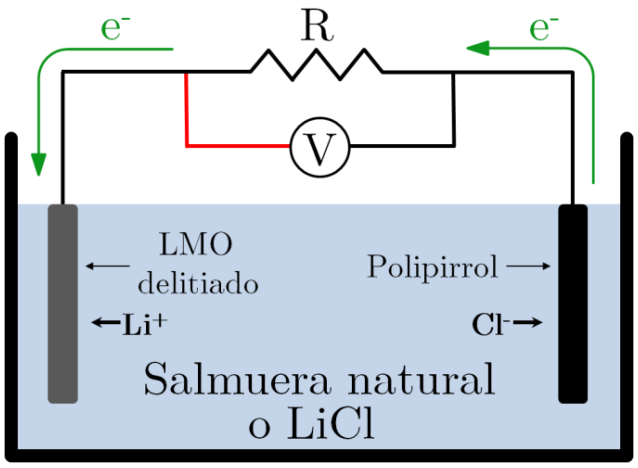


Figura 4.12. Esquema de la descarga contra una resistencia de la celda conteniendo un electrodo de LMO delitiado ($Li_xMn_2O_4$ con x→0) y otro de polipirrol.

Previo a cada descarga, se efectuó la carga galvanostática del electrodo de Pt-$LiMn_2O_4$ (cuyo contenido total de $LiMn_2O_4$ depositado se estimó de 0,2 mg). En todos los casos, la capacidad total rondó los 144 mAh/g (contra una capacidad teórica del LMO de 148 mAh/g).

La Figura 4.12 muestra, para cada experiencia, la evolución temporal de la corriente en la celda a la izquierda (calculada a partir de la caída de tensión en la resistencia y la ley de Ohm) y, a la derecha, la caída de tensión medida en la resistencia en función de la carga circulada.

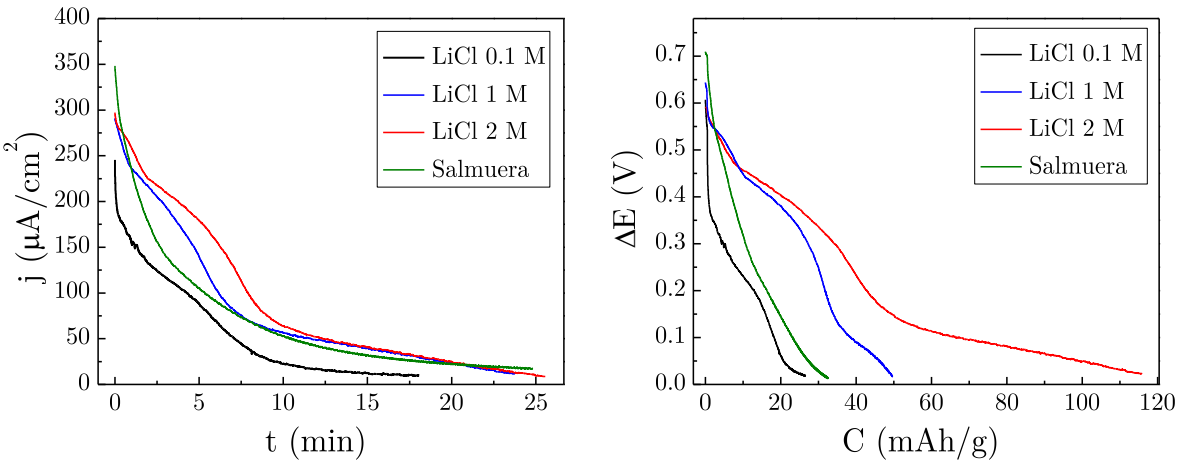


Figura 4.13. IZQUIERDA: Evolución temporal de la corriente circulada por la celda del esquema 4.12 durante la descarga contra una resistencia de 10 kΩ en soluciones de LiCl 0,1; 1; y 2 M y en salmuera natural. DERECHA: Caída de tensión en la resistencia en función de la capacidad del electrodo de $LiMn_2O_4$ para las distintas experiencias.

Las caídas de tensión medidas son evidencia de la captura espontánea de iones Li^+ y Cl^- en los correspondientes electrodos de la celda desde todas las soluciones empleadas, incluyendo la salmuera natural. Durante los primeros 10 minutos de descarga, la corriente fue más grande a mayor contenido de Li^+ en el electrolito. Luego, las curvas correspondientes a salmuera, LiCl 1 M y LiCl 2 M, aproximadamente colapsaron en una sola, cayendo a cero. La corriente durante la descarga en LiCl 0,1 M fue inferior al resto en todo momento del proceso.

La fuerza impulsora del proceso de inserción de iones Li^+ en el seno del óxido radica en la diferencia de potencial químico de iones Li^+ entre el sólido y la solución. Partiendo de un electrodo completamente delitiado, dicha diferencia es mayor cuanto más concentrada sea la solución de LiCl, lo que explica la tendencia en la corriente observada durante los primeros 10 minutos de descarga. A tiempos mayores, el colapso de curvas es indicio de que la fuerza impulsora va disminuyendo al punto que la velocidad del proceso pasa a ser independiente de la solución estando limitada solamente por la difusión de iones a través del sólido. Por tanto, la corriente que se observa a tiempos largos es de tipo difusional, teniendo en cuenta que la distancia difusional recorrida por los iones Li^+ dentro del sólido es mayor al inicio de la descarga y disminuye con la raíz cuadrada del tiempo ($\Delta x = D^{1/2}\ t^{1/2}$). Cabe aclarar que, dado el volumen de solución utilizado, el contenido de iones Li^+ en solución fue, en todos los casos, mucho mayor que en el electrodo, por lo que el experimento no modificó apreciablemente la composición de la solución y la disminución de la fuerza impulsora estuvo únicamente dada por el aumento del contenido de litio en el sólido.

En la Tabla 4.2 se detalla el rendimiento del proceso en términos del porcentaje de la capacidad del proceso de carga que representa la capacidad máxima alcanzada en cada descarga.

Electrolito	% de capacidad máxima
LiCl 0,1M	18,0 %
LiCl 1 M	34,7 %
LiCl 2 M	81,9 %
Salmuera ($[Li^+] \approx 0{,}2$ M)	22,2 %

Tabla 4.2. Porcentaje de capacidad máxima obtenida durante la descarga respecto de la capacidad de carga (144 mAh/g), calculada según $(Q_{descarga}/Q_{carga})*100$ a partir de las experiencias de la Figura 4.13.

Nuestros resultados muestran que la cantidad de Li^+ que logró ser recuperado durante la descarga espontánea respecto al LiCl extraído previamente en la carga del electrodo (144 mAh/g), sigue la tendencia de la fuerza impulsora: a mayor concentración de iones litio en el electrolito, más grandes resultaron estos valores. La magnitud de la fuerza impulsora fue controlante de la velocidad de descarga (reflejada en la corriente) durante los primeros 10 minutos y la carga circulada en ese lapso de tiempo estuvo entre el 65% y el 75% de la carga total, lo cual explica la tendencia observada. Desde ya que estos valores se verían modificados al cambiar la resistencia utilizada para la descarga, puesto que una resistencia menor daría valores de corrientes más elevados a tiempos muy cortos pero se alcanzaría la corriente difusional más rápidamente. También dependen de la ventana de tiempo en la que se observó el experimento. En todos los casos, dicha ventana fue distinta, puesto que se esperó que la caída de tensión (y, en consecuencia, la corriente) sea inferior a 10 mV en todos los casos. Por lo tanto, aunque la corriente disminuyó desde cientos de μA hasta unos 5 μA, nunca se hizo nula. De haberse esperado suficiente tiempo (para que los iones difundan en el sólido y se distribuyan homogéneamente en él), debería haberse observado una litiación (descarga) total del electrodo; el problema es que la difusión en el sólido puede hacer que "suficiente tiempo" sea un tiempo extremadamente largo.

Estos resultados comprueban que nuestro sistema puede capturar LiCl desde salmuera natural generando una corriente eléctrica, la cual es mayor cuando más alta es la concentración de iones litio en la solución y mayor es el estado de carga del electrodo (menor el contenido de litio en el sólido). A continuación, deseamos utilizar dicha corriente eléctrica para realizar el proceso inverso, la carga en la solución de recuperación, que consume energía.

Bomba entrópica para la recuperación de LiCl a partir de salmuera natural

Hemos mostrado que es posible obtener trabajo eléctrico de la diferencia entrópica entre la salmuera y la solución de recuperación. Hemos también corroborado la descarga espontánea del sistema LMO/polipirrol en salmuera natural y otras soluciones acuosas de LiCl. El paso siguiente en nuestro estudio, consiste en realizar el traslado espontáneo de LiCl desde la salmuera hasta la

solución de recuperación, con la diferencia entrópica entre ambas soluciones (dada por la distinta actividad de LiCl) como única fuerza impulsora

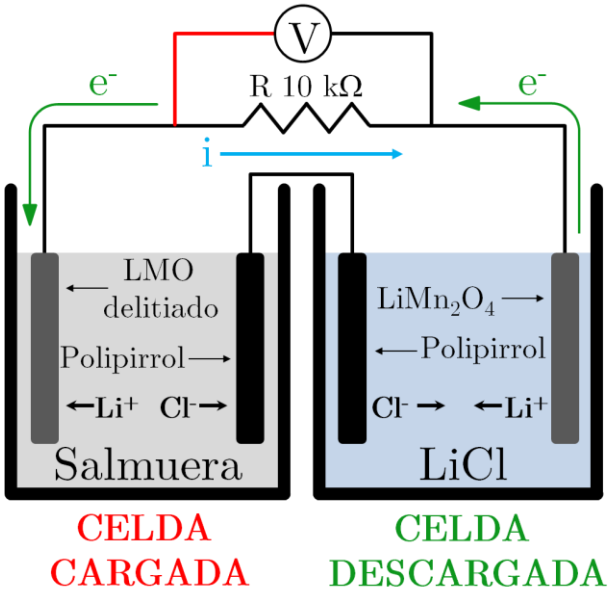


Figura 4.14. Bomba entrópica para la recuperación de LiCl: la corriente generada en la celda cargada se redirige a la celda descargada.

Para ello, hemos dirigido la corriente generada durante la descarga de una celda hacia otra análoga, pero descargada en un esquema experimental como el que se describe en la Figura 4.14.

El sistema fue confeccionado de modo que el polipirrol no limite el proceso de interés, siendo mayor la capacidad de estos electrodos que la de los electrodos de LMO (ver sección experimental de este capítulo). La celda cargada fue conectada con otra descargada mediante una resistencia de alta precisión de 10 kΩ, acorde al esquema de la Figura 4.14 y ambas fueron llenadas con distintos electrolitos. Con un multímetro de alta impedancia conectado a ambos lados de la resistencia, se registró en el tiempo la caída de tensión al cerrar el circuito, la cual fue traducida en una corriente eléctrica mediante la ley de Ohm.

La Figura 4.15 muestra la evolución temporal de la corriente eléctrica que circuló entre las dos celdas (izquierda) y la caída de tensión medida en función de la carga circulada (derecha) para tres experiencias realizadas utilizando diferentes electrolitos en cada celda. Las curvas de color negro corresponden a la transferencia de LiCl desde LiCl 2M (en la celda cargada) a LiCl 0,1M (en la celda descargada), las curvas de color rojo a la transferencia desde LiCl 2M (en la celda cargada) a 1M (en la celda descargada) y la curva azul a la

transferencia desde salmuera (en la celda cargada) a LiCl 0,1 M (en la celda descargada). En simultáneo, se registró la evolución del potencial del electrodo inicialmente descargado contra una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) (Figura 4.16).

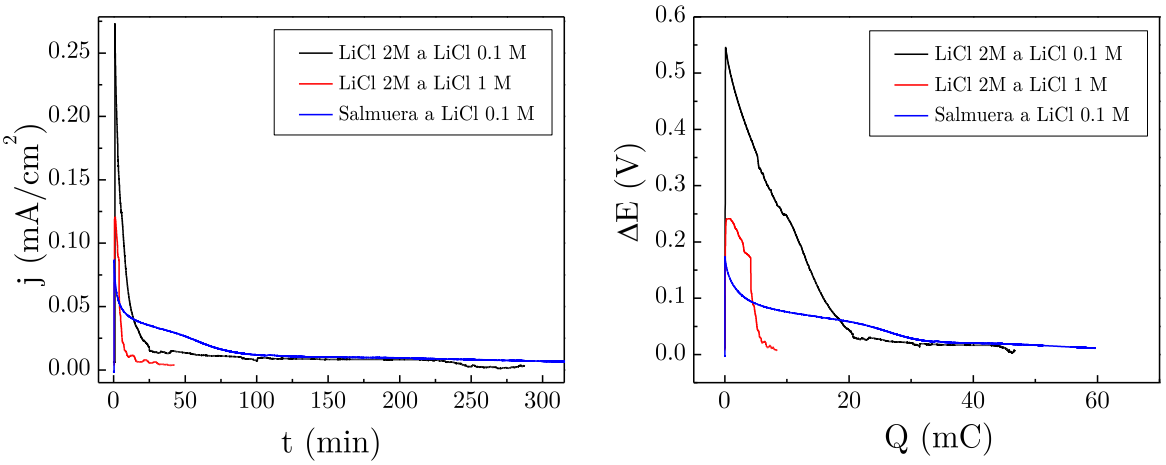


Figura 4.15. IZQUIERDA: Evolución temporal de la corriente circulada por la resistencia de 10 kΩ del esquema 4.14 durante la descarga en LiCl 2M y la carga en LiCl 0,1 M (curva negra), la descarga en LiCl 2M y la carga en LiCl 1M (curva roja), la descarga en salmuera y la carga en LiCl 0,1 M (curva azul). DERECHA: Caída de tensión en la resistencia en función de la capacidad del electrodo de $LiMn_2O_4$ para las distintas experiencias.

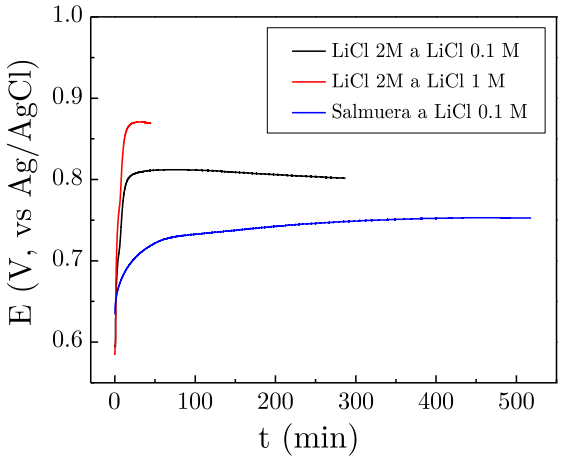


Figura 4.16. IZQUIERDA: Evolución temporal del potencial del electrodo de $LiMn_2O_4$ en la celda descargada durante la carga en LiCl 0,1 M a partir de la descarga en LiCl 2 M (curva negra), la carga en LiCl 1 M a partir de la descarga en LiCl 2 M (curva roja) y la carga en LiCl 0,1 M a partir de la descarga en salmuera (curva azul).

La circulación de una corriente eléctrica entre ambas celdas, muestra al sistema funcionando como una bomba entrópica capaz de trasladar espontáneamente LiCl desde una celda a la otra. Esta corriente disminuyó en el

tiempo ocasionando un aumento en el potencial del electrodo de $LiMn_2O_4$ de la celda inicialmente descargada, lo que refleja una disminución en su contenido de Li^+. Debe observarse que este potencial en el experimento con salmuera no superó los 0,7 V vs. Ag/AgCl, indicando el vaciado parcial de sólo una de las dos subredes de sitios tetraédricos. Esto se atribuye probablemente a limitaciones cinéticas dadas por el bloqueo de sitios de adsorción de Li^+ en la superficie del electrodo, por parte de otros iones presentes en la salmuera (Na^+, K^+, Mg^{2+}, etc.), aspecto que será profundizado en los capítulos siguientes.

Es importante remarcar que el funcionamiento de esta bomba entrópica es posible debido a la selectividad del sistema por LiCl, dado que la única fuerza impulsora para el traslado de LiCl es la diferente actividad que presenta en ambas soluciones.

En la Tabla 4.3 se resumen el trabajo eléctrico obtenido de cada una de estas experiencias (W_{exp}) calculado mediante la ecuación (4.7) y la carga total transferida en cada experiencia hasta que la caída de tensión medida en la resistencia fue menor a 10 mV. Mirando los valores meramente en forma comparativa, puede verse que tanto la cantidad de LiCl transferido entre celdas como el trabajo eléctrico asociado al proceso resultaron proporcionales a la diferencia entrópica entre sistemas.

	W_{exp} (kJ/mol)	Carga total transferida
LiCl 2M a LiCl 0,1 M	-8,9	47 mC
LiCl 2M a LiCl 1 M	-1,7	8 mC
Salmuera a LiCl 0,1 M	-4,3	59 mC

Tabla 4.3. Trabajo eléctrico (W_{exp}) y carga total transferida en cada una de las experiencias de la figura 4.15

Este experimento se asemeja un trabajo muy reciente reportado por Yuan *et. al.*[26], en el que se propuso un método de extracción de litio en un sistema de dos electrodos separados por una membrana permeable a aniones, uno de λ-MnO_2 en contacto son salmuera y otro $LiMn_2O_4$, en contacto con solución de recuperación. Los iones litio del $LiMn_2O_4$ son liberados a la solución de recuperación a la vez que ocurre la migración de aniones Cl^- desde el otro compartimento. De ese modo, la concentración de LiCl en el compartimento del

$LiMn_2O_4$ aumenta, mientras que en el electrodo λ-MnO_2 se intercalan iones litio desde la salmuera, disminuyendo la concentración de LiCl. Como en nuestro experimento, el resultado global de este método es el traslado de LiCl desde la salmuera hacia la solución de recuperación. Este proceso tiene la ventaja de no utilizar un contraelectrodo, aunque de haber una alta caída óhmica en la membrana la corriente iónica podría verse limitada significativamente. Actualmente, en nuestro grupo de trabajo estamos ensayando esta configuración.

Límite termodinámico para la concentración de LiCl en la solución de recuperación. Actividad de LiCl en salmuera natural

Cuando ocurre la inserción de Li^+ desde salmuera natural en un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ (x→ 0; y captura capacitiva de Cl^- por parte del contraelectrodo de polipirrol), se genera una corriente eléctrica que puede ser dirigida hacia una celda descargada de $LiMn_2O_4$ permitiendo la liberación de iones Li^+ y Cl^- en la correspondiente solución de recuperación. Hemos mostrado que la diferencia entrópica entre la solución de recuperación y la salmuera (dada por la distinta actividad de LiCl en ambas), permite la transferencia espontánea de LiCl entre ambos sistemas. A su vez, como producto de nuestro método deseamos obtener una solución de LiCl tan concentrada como sea posible, por lo que cabe preguntarnos cuál es la concentración máxima alcanzable en la solución de recuperación cuando la única fuerza impulsora del proceso es la entropía de mezcla entre ambos electrolitos. Sabemos que el traslado de LiCl será espontáneo siempre que ocurra desde una celda donde su actividad es mayor a una celda donde es menor y no habrá circulación de corriente cuando la actividad de Li^+ en ambas celdas sea la misma. Por lo tanto, dado que la celda cargada es la que contiene salmuera, basta con determinar la actividad de Li^+ en la salmuera natural para dar respuesta a nuestro interrogante.

Es posible determinar la actividad de LiCl en salmuera natural utilizando una celda de concentración sin transporte que conste de dos hemi celdas; cada una conteniendo un electrodo sensible a la actividad de iones Li^+ en solución, que en un caso se encuentre en contacto con salmuera natural y en el otro, con una solución acuosa de LiCl de actividad conocida. Si los dos electrodos

sensibles a Li^+ son idénticos, cuando la actividad de iones Li^+ en ambos compartimentos sea distinta se medirá en la celda una diferencia de tensión de la forma:

$$\Delta E = -\Delta G/F = (RT/F)^* \text{ Ln } (a_{LiCl,\ Sal} / a_{LiCl,\ Rec}) \qquad (4.12)$$

siendo $a_{LiCl,\ Sal}$ y $a_{LiCl,\ Rec}$ la actividad de LiCl en la salmuera y en la solución de recuperación, respectivamente. Si la actividad de LiCl en ambos compartimentos es igual, la diferencia de potencial entre ambos electrodos sensibles a Li^+ será nula.

Electrodos de $Li_XMn_2O_4$ sensibles a iones Li^+

De lo antedicho se desprende que para llevar a cabo el experimento propuesto es preciso contar con dos electrodos iguales, de rápida respuesta y cuyo potencial dependa solamente de la actividad de Li^+ en solución.

Al comienzo de este capítulo, se mostró que los electrodos de $LiMn_2O_4$ y $Li_xMn_2O_4$ ($x \rightarrow 0$) responden selectivamente a la actividad de LiCl en solución debido al intercambio reversible:

$$LiMn_2O_4\ (s) \rightleftarrows Li_{1-x}Mn_2O_4\ (s) + x\ Li^+\ (ac) + x\ e^-$$

Sin embargo, si este intercambio ocurre en una fase cristalina homogénea, el potencial de electrodo estará dado no sólo por la actividad de Li^+ en solución sino también por la composición en el sólido. Esto puede ser racionalizado en términos de la regla de las fases, que permite calcular los grados de libertad termodinámicos de un sistema (G.L) en base a su número de componentes (C), número de fases (F) y número de restricciones (R), según:

$$G.L = C - F + 2 - R$$

En este caso, el sistema de dos componentes relacionados mediante una ecuación química correspondiente al intercambio reversible de iones Li^+ en una fase homogénea tiene 2 grados de libertad: la actividad de Li^+ en solución y la composición (1-x) del sólido $Li_{1-x}Mn_2O_4$. Entonces, la determinación sería posible si se pudiera tener dos electrodos que tengan exactamente la misma composición

en el sólido y que ésta no se modifique en contacto con el electrolito. Sin embargo, dicha situación es hipotética, dado que no es posible tener un electrodo de $Li_{1-x}Mn_2O_4$ en equilibrio (de composición fija) con un electrolito conteniendo iones Li^+.

En contraste, la coexistencia de dos fases cristalinas de un sólido capaz de intercambiar reversiblemente iones Li^+ con la solución, reduce el número de grados de libertad del sistema a uno solo. Mediante la síntesis controlada de la fase tetragonal $Li_2Mn_2O_4$ [27], hemos preparado una mezcla equimolar de las dos fases cristalinas $LiMn_2O_4$ y $Li_2Mn_2O_4$, a la que se hará referencia como $Li_{1,5}Mn_2O_4$. En la interfase del electrodo de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ ocurre el intercambio reversible de iones Li^+ desde la solución hacia la fase $LiMn_2O_4$ generando $Li_2Mn_2O_4$ o viceversa.

$$LiMn_2O_4\ (s) + Li^+\ (ac) + e^- \rightleftarrows Li_2Mn_2O_4\ (s)$$

Este sistema presenta tres componentes distribuidos en tres fases distintas, relacionados por una ecuación química; lo cual se traduce en un solo grado de libertad termodinámico que corresponde a la concentración/actividad de Li^+ en solución. Debido a su rápida respuesta, este electrodo ha sido empleado como referencia en estudios realizados utilizando electrolitos no acuosos conteniendo iones Li^+[28–30].

La Figura 4.17 muestra el potencial de un electrodo de tinta de $Li_{1,5}Mn_2O_4$ medido con un multímetro de alta impedancia contra una referencia de Ag/AgCl (KCl 3M) en soluciones de LiCl de distinta actividad.

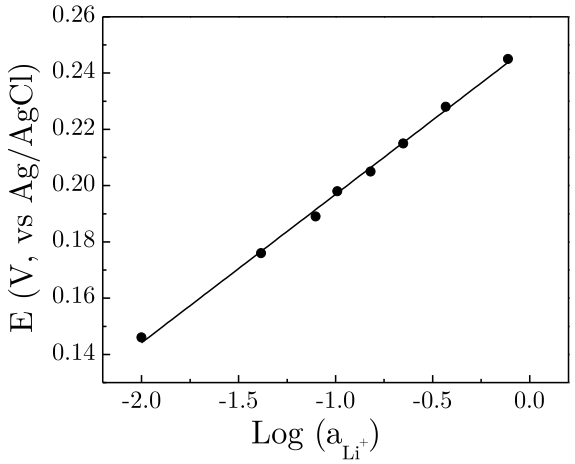


Figura 4.17. curva de calibración de un electrodo de tinta de $Li_{1,5}Mn_2O_4$ en soluciones de LiCl de distinta actividad[22,23].

Del ajuste lineal de los puntos experimentales se obtuvo una ordenada al origen de 249 mV y una pendiente de 53,4 mV; mostrando que la respuesta Nernstiana de este electrodo observada en electrolitos orgánicos se reproduce en medio acuoso. Su respuesta selectiva frente a iones Li^+ y su potencial únicamente dependiente de la actividad de este ion en solución, hacen que resulte adecuado para la determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural mediante la metodología explicada previamente.

Determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural

La celda de concentración empleada en la determinación de la actividad de LiCl en la salmuera se esquematiza en la Figura 4.18. En ella, cada hemicelda contiene un electrodo de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ en contacto o bien con salmuera natural, o bien con una solución de LiCl.

Los compartimentos se encuentran separados por una chapa de Ag anodizada a ambos lados con AgCl que funciona como puente de electrones, siendo capaz de liberar iones Cl^- a la solución o capturarlos desde ella según ocurra la inserción o liberación de iones Li^+ desde o hacia la solución, respectivamente.

$$Ag\ (s) + Cl^-\ (ac) \rightleftarrows AgCl\ (s) + e^-$$

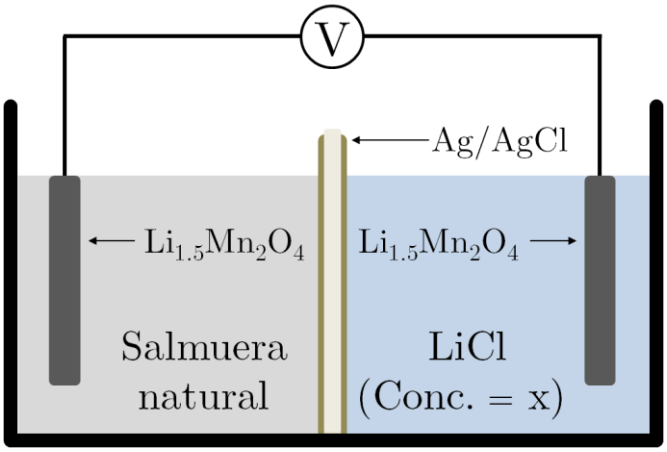


Figura 4.18. Esquema de la celda de concentración utilizada para la determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural.

Se colocó salmuera en una de las hemiceldas y en la otra, soluciones de LiCl de distinta molaridad. Se trabajó con dos salmueras provenientes del Salar

Olaroz (Jujuy, Argentina) de distinta composición, que serán referidas como "salmuera natural" y "salmuera concentrada"; cuyas composiciones se encuentran detalladas en el capítulo 2.

Cerrando el circuito con un multímetro de alta impedancia, se midió la diferencia de tensión entre ambos electrodos reversibles a Li^+ (previamente cortocircuitados en LiCl 0,1 M durante 48 hs de modo de igualar su potencial electroquímico) para cada concentración de LiCl empleada. Los resultados se ilustran en la Figura 4.19. La diferencia de potencial entre ambos electrodos reversibles a Li^+ comenzó siendo positiva y disminuyó al aumentar la concentración de la solución de LiCl. El valor de interés en nuestro estudio es la concentración de LiCl para la cual dicha diferencia se anula, que resultó de 0,77 M para la experiencia con salmuera concentrada y a 1,34 M para la experiencia con salmuera natural. Estas concentraciones constituyen el límite termodinámico para la recuperación espontánea de LiCl desde la correspondiente salmuera natural cuando la única fuerza impulsora del sistema es la diferencia de actividades de LiCl entre celdas.

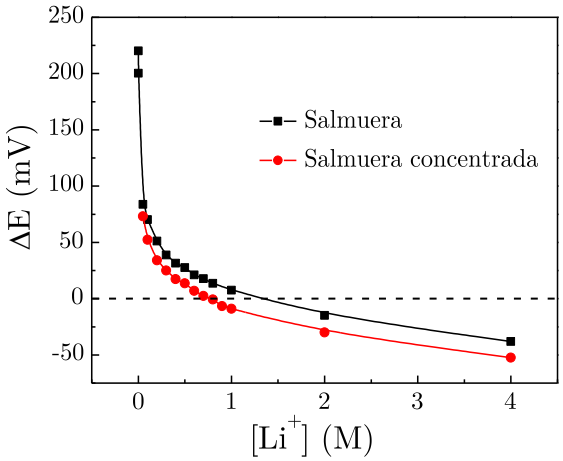


Figura 4.19. Diferencia de potencial entre ambos electrodos sensibles a iones Li^+ en la celda de la Figura 4.18, uno de ellos en contacto con salmuera (curva negra) o con salmuera concentrada (curva roja) y el otro en contacto con soluciones de LiCl de distinta molaridad.

Por consiguiente, si se quiere utilizar la energía provista por la captura de LiCl desde salmuera natural en una celda para lograr la liberación de LiCl en otra celda hacia una solución de recuperación, la concentración de esta última no puede superar dichos valores. De hacerlo, no circulará corriente. Dado que estos valores se encuentran muy por debajo de la solubilidad del LiCl en soluciones acuosas (≈ 15 M) y que para el método de recuperación es deseable

concentrar la solución de recuperación tanto como sea posible, es preciso el suministro de energía al sistema a fin de incrementar la concentración de la solución de LiCl por encima del límite hallado.

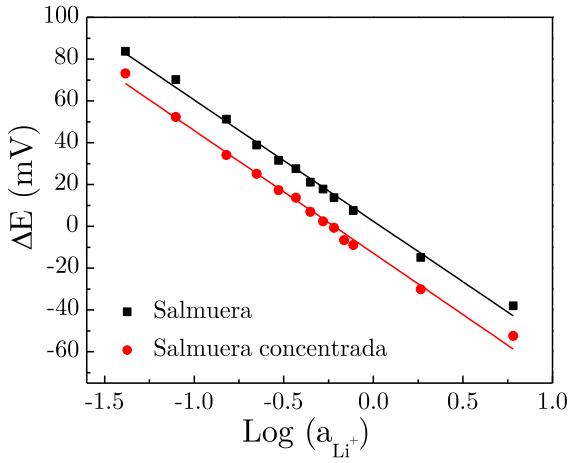


Figura 4.20. Diferencia de potencial entre ambos electrodos sensibles a iones Li^+ en la celda de la Figura 4.18, representada contra el logaritmo de la actividad de LiCl[22,23] en uno de los compartimentos, manteniendo el otro lleno con salmuera (curva negra) o con salmuera concentrada (curva roja).

En la Figura 4.20 se encuentran representadas las diferencias de potencial medidas contra el logaritmo de la actividad de LiCl. En cada caso, los puntos experimentales fueron ajustados con una recta cuya pendiente resultó -58,0 mV para la salmuera natural y -58,7 mV para la salmuera concentrada, en excelente correspondencia con lo predicho por la ecuación (4.12). Es posible estimar la actividad de Li^+ en las dos salmueras empleadas como el valor de actividad para el cual la caída de tensión entre ambos electrodos es cero. Ésta resultó 1,13 para la salmuera natural y 0,61 para la salmuera concentrada.

Los resultados anteriores se resumen a continuación en la Tabla 4.4.

	$[Li^+]$ (M)	a_{LiCl}	$[Li^+]$ máxima (M)
Salmuera	0,18	1,13	1,34
Salmuera concentrada	0,74	0,61	0,77

Tabla 4.4. Resumen de resultados de la sección: Actividad de LiCl en las salmueras utilizadas y concentración máxima en la solución de recuperación. Además se incluye la concentración de iones litio en cada salmuera, determinada por ICP.

La enorme fuerza iónica de la salmuera natural dada por una alta concentración total de sales (cercana a 6 M) es la responsable de la amplia diferencia observada entre la concentración de Li^+ (0,18 M) y su actividad (1,13). En soluciones iónicas tan concentradas, el número promedio de moléculas de agua disponibles para solvatar cada ion está muy por debajo de los números de solvatación típicos en electrolitos convencionales de concentraciones hasta 1 m[31]. Por esta razón, los cationes Li^+ en la salmuera poseen aniones Cl^- en su esfera de solvatación. En esta situación las interacciones catión - anión resultan más pronunciadas que las interacciones ion - solvente dando lugar a la formación de pares iónicos, lo que deviene en propiedades fisicoquímicas inusuales, efecto que se conoce como *"salting out"* [32-34].

A pesar de que su concentración de Li^+ sea un 75% mayor, la actividad de LiCl en la salmuera concentrada resultó casi la mitad que la determinada en salmuera natural. La diferencia sustancial entre ambas salmueras reside en su fuerza iónica dada por la concentración total de sales; la cual es cercana a 2 M en la salmuera concentrada y marcadamente inferior a la de la salmuera natural. Esta diferencia también es la responsable de que la brecha entre la concentración de Li^+ y su actividad no resulte tan grande para la salmuera concentrada.

Por otra parte, la actividad de LiCl en salmuera concentrada resultó menor que su concentración indicando un coeficiente de actividad ($\gamma_{\pm}$) inferior a la unidad, contrario a lo determinado en salmuera natural. Esta tendencia es compatible con la dependencia de la fuerza iónica reportada para el coeficiente de actividad de LiCl en soluciones acuosas[35].

4. 3 Conclusiones

En este capítulo se han abordado algunos aspectos energéticos y termodinámicos de la intercalación de iones Li^+ en el LMO y del método de recuperación de LiCl desde salmuera natural desarrollado en nuestro laboratorio.

Tanto las voltamperometrías cíclicas como las curvas potenciométricas de carga y descarga de electrodos de $Li_xMn_2O_4$ $(0 < x \leq 1)$ sugieren un proceso de inserción y extracción de iones en la matriz del óxido en dos etapas, lo cual

puede ser comprendido en términos del mecanismo de intercalación de iones en este material. La forma de las curvas galvanostáticas de carga y descarga, muestran que el potencial de electrodo se ve afectado tanto por la composición en el sólido como por la concentración de iones litio en el electrolito. Hemos discutido ambas dependencias por separado.

El perfil de potencial vs. composición de este óxido es complejo, debido a la interacción de iones litio intercalados en la red, por lo que no es posible su descripción precisa en términos de un llenado netamente entrópico de los sitios en la red cristalina. Para comprender el mecanismo, se piensa a la red de tipo diamante que forman los sitios tetraédricos 8a en la espinela, como dos subredes FCC inter penetradas. Los dos procesos evidenciados en las CV y las cronopotenciometrías del óxido corresponden al llenado secuencial de cada una de las subredes conforme aumenta el contenido de litio en la estructura, dado que la repulsión electrostática entre iones litio en la estructura dirige el proceso de intercalación dando lugar a transiciones de orden/desorden, que otorgan la forma característica de las curvas galvanostáticas de carga y descarga.

Hemos estudiado la dependencia del potencial de electrodo con la actividad de iones litio en solución a partir de medidas de potencial a circuito abierto en soluciones de LiCl de distinta concentración a composición del sólido constante, mostrando que el electrodo responde de manera Nernstiana y selectiva a iones litio en solución. A partir de los potenciales de media onda de una serie de voltamperometrías cíclicas en soluciones de LiCl de distinta concentración hemos podido también estimar los potenciales formales de los dos procesos mencionados, arribando a valores que se encuentran en buena concordancia con los reportados en bibliografía tanto para medio orgánico como acuoso.

En una segunda parte de este capítulo, nos adentramos en el estudio de algunos aspectos energéticos y termodinámicos del método de recuperación de LiCl propuesto. Dado que las etapas de captura y liberación de LiCl se llevan a cabo en soluciones en las que la actividad de iones litio es distinta, trasladar LiCl desde la salmuera hacia la solución de recuperación tiene asociado una entropía de mezcla que, según las condiciones, puede representar una ganancia energética.

En este marco, el desafío consistió en explorar en qué medida es posible trasladar LiCl de una solución a la otra sin entregar energía al sistema. Por tal razón, hemos corroborado la espontaneidad de la etapa de descarga de la celda

LMO-Polipirrol en contacto con salmuera natural. Para ello hemos realizado la descarga de la celda contra una resistencia, logrando la captura espontánea de LiCl en los correspondientes electrodos con generación de una corriente eléctrica. Posteriormente, dirigiendo dicha corriente hacia otra celda análoga, pero descargada, hemos mostrado al sistema funcionando como una "bomba entrópica", capaz de trasladar LiCl de una celda a la otra.

Finalmente, mediante medidas de potencial a circuito abierto en una celda de concentración con electrodos de $Li_{1,5}Mn_2O_4$ reversibles a iones litio, hemos logrado estimar la concentración máxima en la solución de recuperación a partir de la cual el traslado de LiCl entre celdas deja de ser espontáneo. Si bien los valores hallados son del orden de 1M, resultan bajos comparados con la solubilidad del LiCl en agua (15 M). Dado que para el método de extracción de LiCl es deseable alcanzar una concentración de solución de recuperación tan alta como sea posible, es necesario el suministro de energía al sistema en pos de concentrar la solución de recuperación por encima del límite hallado. A partir de estas mediciones también hemos estimado la actividad de LiCl en las dos salmueras naturales utilizadas, encontrando una brecha significativa entre estas y la concentración de iones litio, causada por la enorme fuerza iónica de la salmuera, responsable de un fuerte efecto de *"salting out"*.

4. 4 Experimental

En las experiencias se utilizaron o bien electrodos de Pt-$LiMn_2O_4$ preparados por descomposición térmica de soluciones de $LiNO_3$ y $Mn(NO_3)_2$ o bien electrodos obtenidos revistiendo sustratos planos de acero inoxidable 316 o Pt con una tinta 80% p/p de $LiMn_2O_4$ (Sigma Aldrich, grado de batería), 10% de PVDF (Sigma Aldrich) y 10% de carbón Vulcan X-72 (Cabot Corp.) suspendido en N -metilpirrolidona (Sigma Aldrich), a los que se hará referencia como "electrodos de tinta de LMO". Ambos fueron preparados acorde a lo descripto en el capítulo 2.

El electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($x \rightarrow 0$) empleado en las mediciones de potencial a circuito abierto, fue preparado electroquímicamente mediante GITT con pulsos de corriente de i=0,05 mA/cm^2 de 20'' de duración seguidos de 20'' de

relajación a circuito abierto. Luego de alcanzado el potencial de corte (1,05 V vs Ag/AgCl) el electrodo fue sumergido en LiCl 5.10^{-5} M durante 48 hs.

Según se indique en cada caso, las experiencias electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de tres electrodos utilizando un contraelectrodo de polipirrol y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) o en una celda de dos electrodos, con la referencia cortocircuitada al electrodo de polipirrol. Los potenciales en el presente capítulo se encuentran citados con respecto a dicha referencia, salvo en los casos en los que era de interés medir el voltaje total de la celda.

El potencial y/o corriente fueron controlados mediante un potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Autolab, Ecochemie, Holanda) equipado con el software Nova 1.10.

Como electrolitos fueron utilizadas soluciones de LiCl, NaCl (ambos Sigma Aldrich) y dos salmueras naturales nombradas "salmuera natural" y "salmuera concentrada", de diferente composición provenientes del Salar de Olaroz (Jujuy, Argentina). La composición de ambas se encuentra detallada en el capítulo 2.

Descarga contra una resistencia de la celda LMO-Polipirrol

Estos experimentos fueron realizados en una celda de teflón de 6 ml (Figura 4.21), en la que el electrodo de trabajo se conecta por la parte superior exponiendo un área de 0,2 cm^2 hacia la solución.

La carga del electrodo se realizó a una densidad de corriente j= 0,250 mA/cm^2 y en una solución acuosa de LiCl 0,1 M. Para la descarga se utilizaron resistencias de alta precisión de 1, 10 y 50 kΩ. La caída de tensión en la resistencia fue medida con un multímetro de alta impedancia conectado como canal externo a un potenciostato, el cual fue utilizado solamente para registrar la evolución del potencial medido, sin ejercer control potenciostático o galvanostático sobre el sistema.



Figura 4.21. Celda de LMO-Polipirrol empleada en los experimentos de descarga espontánea.

Bomba entrópica para la recuperación de LiCl a partir de salmuera natural

Se trabajó con dos celdas interconectadas como se muestra en la Figura 4.22 a continuación. A la derecha, se muestra la celda cargada conteniendo un electrodo de tinta de LMO sobre malla de Pt y un contraelectrodo de polipirrol electropolimerizado también sobre malla de Pt, ambos en contacto con 6 ml de salmuera natural o 6 ml de LiCl 2M. A la izquierda, la celda descargada de tinta de $LiMn_2O_4$ sobre malla de Pt y su respectivo contraelectrodo análogo al de la celda cargada, ambos en contacto con LiCl 0,1 M o LiCl 1 M como soluciones de recuperación.

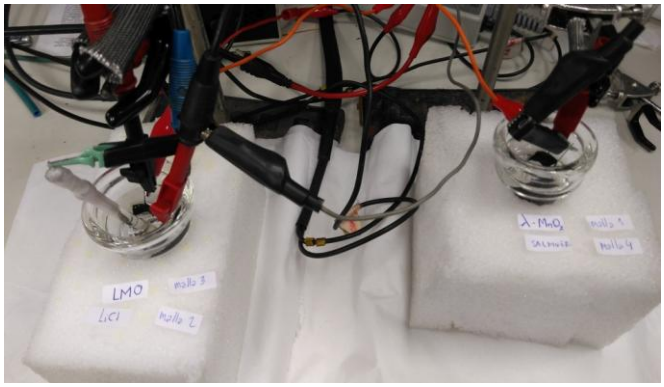


Figura 4.22. Celdas empleadas en los experimentos de bomba entrópica para la recuperación de LiCl desde salmuera natural.

Se utilizaron electrodos de tinta de $LiMn_2O_4$ y polipirrol, ambos depositados sobre malla de Pt, cuyas características se resumen en la Tabla 4.5.

	Masa de $LiMn_2O_4$	Capacidad de $LiMn_2O_4$*	Masa de polipirrol	Capacidad de polipirrol**
Celda cargada	8,28 mg	4,41 C	45,1 mg	5,11 C
Celda descargada	8,07 mg	4,30 C	38,2 mg	4,33 C

Tabla 4.5. *La capacidad de $LiMn_2O_4$ expresada en C fue calculada en base a la masa de óxido depositada en el electrodo. **La capacidad del polipirrol expresada en C fue calculada en base a una capacidad faradaica de C_F= 227 F/g determinada experimentalmente y un voltaje promedio de operación de la celda de E = 0,5 V según $C_Q = C_F$ x ΔE.

La carga del electrodo utilizado en la celda cargada se realizó mediante titulación galvanostática intermitente (GITT) (Figura 4.23), siendo la capacidad total de 650 mC, que corresponde solamente a la extracción del 15% del Li^+ total depositado sobre el electrodo. Si bien la tinta de LMO permite la confección de electrodos masivos con gran cantidad de óxido, la mayor dificultad que esta presenta es la segregación de partículas de óxido en cúmulos que quedan eléctricamente desconectados del resto. Esto puede verse en la micrografía SEM del electrodo (capítulo 2) y se traduce en una capacidad experimental inferior a la teórica según la cantidad de material en el electrodo. Se atribuye la pequeña fracción de Li^+ extraído a este factor y no a una delitiación deficiente limitada por la difusión de iones en el sólido, ya que en el proceso se utilizó una densidad de corriente baja.

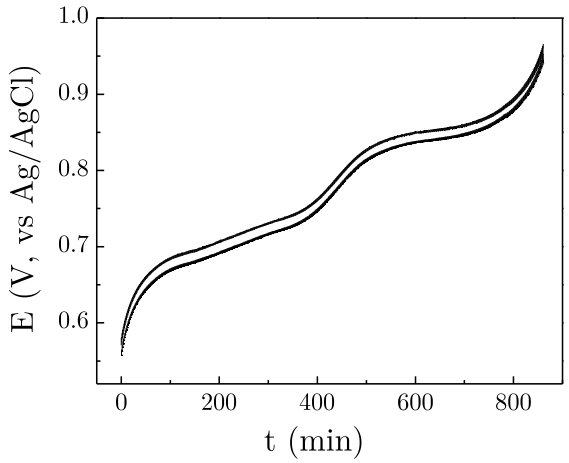


Figura 4.23. GITT de carga del electrodo preparado de $LiMn_2O_4$. Pulso de corriente de i= 0,05 mA/cm^2) durante 20'' seguido 40'' de circuito abierto. Potencial de corte: 0.95V.

Las conexiones se realizaron acorde a lo descripto en la Figura 4.14. A ambos lados de la resistencia de 10 kΩ empleada se conectaron las terminales de un multímetro de alta impedancia con el cual, acoplado a un potenciostato como canal externo, se registró la caída de tensión durante cada experiencia. Paralelamente, el electrodo de trabajo de la celda descargada fue conectado al potenciostato conjuntamente con un electrodo de referencia de Ag/AgCl. De ese modo, sin circulación de corriente, fue posible registrar el potencial del electrodo contra dicha referencia sin circulación de corriente durante su respectivo proceso de carga.

Límite termodinámico para la concentración de LiCl en la solución de recuperación. Actividad de LiCl en salmuera natural

Electrodos de $L_{1.5}Mn_2O_4$ sensibles a iones Li^+

Lo que se refiere como $L_{1.5}Mn_2O_4$ es la mezcla equimolar de los óxidos $LiMn_2O_4$ y $Li_2Mn_2O_4$. Este último fue sintetizado mediante el método reportado por J. M. Tarascon y D. Guyomard[27]. El método consiste en la reducción química de $LiMn_2O_4$ mediante LiI según:

$$2\ LiI\ (s) + 2\ LiMn_2O_4\ (s) \rightarrow I_2\ (g) + 2\ Li_2Mn_2O_4\ (s)$$

En un mortero, se mezclaron íntimamente cantidades equimolares de LiI y $LiMn_2O_4$ (ambos Sigma Aldrich) dando una masa total de 3,15 g. La mezcla fue colocada en un balón esmerilado de 100 ml que fue situado en un baño de arena a 150°C y a su vez conectado a una línea evacuada hasta una presión de 1.10^{-3} mbar. Los vapores de I_2 generados durante la reacción fueron recogidos en un dedo frío sumergido en N_2 líquido El sistema se dejó reaccionar hasta que no se observó cristalización de I_2 en el dedo frío, siendo requerido un tiempo total de aproximadamente 48hs, aunque el sistema fue abierto en 4 oportunidades para homogeneizar la mezcla de reacción. Una vez terminada la síntesis, el sólido amarronado correspondiente a $Li_2Mn_2O_4$ fue lavado con acetonitrilo a fin de remover el LiI remanente.

Los electrodos de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ fueron preparados revistiendo chapas de Pt de 2cm x 1cm con una tinta de composición 80% p/p mezcla equimolar de los óxidos $LiMn_2O_4$ y $Li_2Mn_2O_4$, 10% de Carbon Vulcan X-72 (Cabot Corp.) y 10% de PVDF, todo suspendido en N-metilpirrolidona (Sigma Aldrich).

Determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural

La celda utilizada en la determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural se muestra en la Figura 4.24.

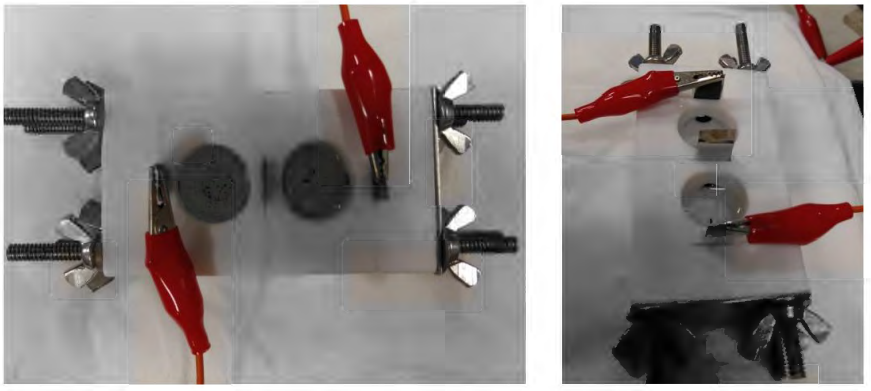


Figura 4.24. Celda de concentración sin transporte utilizada en la determinación de la actividad de LiCl en salmueras naturales.

Esta consiste en dos compartimentos separados por una chapa de Ag/AgCl Cada hemicelda contiene un electrodo de tinta de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ conectado por la parte superior que expone hacia la solución un área geométrica de 0,2 cm^2.

Anodizado de la chapa de Ag con AgCl. Se utilizó una chapa de Ag de 2cm x 1cm. Previo al anodizado, la chapa fue lijada suavemente con lija de grano 1200 y limpiada por inmersión en una solución 50% NH_3 (c) y 50 % H_2O_2 (30% v/v) durante 2 minutos. Luego, fue enjuagada con abundante agua miliQ y colocada en una celda conteniendo una solución de HCl 2M. En la celda fue situado un electrodo de acero inoxidable de geometría cilíndrica, dispuesto de modo que rodee la chapa de Ag. Entre ambos electrodos se circuló una corriente de 4 mA durante 2hs lográndose un depósito homogéneo de AgCl sobre ambas caras. La chapa fue enjuagada con agua miliQ y guardada en un frasco color caramelo conteniendo KCl 3M.

Medición de potenciales de equilibrio para la determinación de la actividad de LiCl en salmuera natural. La diferencia de potencial a circuito abierto entre ambos electrodos de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ fue medida con un multímetro de alta impedancia. Las soluciones de LiCl fueron colocadas en la correspondiente hemicelda en orden de concentración creciente. Antes de cada medida, tanto la superficie del electrodo de $Li_{1.5}Mn_2O_4$ como la de la cara de la chapa de Ag/AgCl en contacto con LiCl fueron enjuagadas varias veces con la solución correspondiente. Una vez llena la hemicelda, se esperó el tiempo necesario para que el sistema se equilibre hasta arrojar una diferencia de potencial constante en el tiempo.

4. 5 Referencias

1. Kharton, V. V. *Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications. Solid State Electrochemistry I: Fundamentals, Materials and their Applications* (Wiley-VCH, 2009).

2. Missoni, L. L., Marchini, F., del Pozo, M. & Calvo, E. J. A $LiMn_2O_4$ -Polypyrrole System for the Extraction of LiCl from Natural Brine. *J. Electrochem. Soc.* **163,** A1898–A1902 (2016).

3. A. Rougier, K.A. Striebel, S.J. Wen, E.C. Cyclic Voltammetry of Pulsed Laser Deposited $Li_xMn_2O_4$ Thin Films. *J. Electrochem. Soc.* **145,** 2975 (1998).

4. Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* **18,** 461–472 (1983).

5. Thackeray, M. M., Johnson, P. J., de Picciotto, L. A., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$. *Mater. Res. Bull.* **19,** 179–187 (1984).

6. Gao, Y., Reimers, J. N. & Dahn, J. R. Changes in the voltage profile of $Li/Li_{(1+x)}Mn_{(2-x)}O_4$ cells as a function of x. *Phys. Rev. B* **54,** 3878–3883 (1996).

7. Dahn, J. R., Mckinnon, W. R. & Soc, J. E. Thermodynamics of Lithium Intercalation from High Resolution Electrochemical Measurements Thermodynamics of Lithium Intercalation from High Resolution Electrochemical Measurements. **131,** 1823–1828 (1984).

8. Pyun, S.-I. & Kim, S.-W. Lithium transport through $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ electrode involving the ordering of lithium ion by numerical analysis of current transient. *J. Power Sources* **97**–

98, 371–376 (2001).

9. Pyun, S.-I. & Kim, S.-W. Thermodynamic Approach to Electrochemical Lithium Intercalation into $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ Electrode Prepared by Sol-Gel Method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **341,** 155–162 (2000).

10. Kanoh, H. Equilibrium Potentials of Spinel-Type Manganese Oxide in Aqueous Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **140,** 3162 (1993).

11. La Mantia, F., Pasta, M., Deshazer, H. D., Logan, B. E. & Cui, Y. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference. *Nano Lett.* **11,** 1810–1813 (2011).

12. Pasta, M., Wessells, C. D., Cui, Y. & La Mantia, F. A desalination battery. *Nano Lett.* **12,** 839–843 (2012).

13. Pasta, M., Battistel, A. & La Mantia, F. Batteries for lithium recovery from brines. *Energy Environ. Sci.* **5,** 9487 (2012).

14. Trócoli, R., Battistel, A. & La Mantia, F. Nickel Hexacyanoferrate as Suitable Alternative to Ag for Electrochemical Lithium Recovery. *ChemSusChem* **8,** 2514–2519 (2015).

15. Palagonia, M. S., Brogioli, D. & Mantia, F. La. Influence of Hydrodynamics on the Lithium Recovery Efficiency in an Electrochemical Ion Pumping Separation Process. *J. Electrochem. Soc.* **164,** E586–E595 (2017).

16. Trócoli, R., Erinmwingbovo, C. & La Mantia, F. Optimized Lithium Recovery from Brines by using an Electrochemical Ion-Pumping Process Based on λ-MnO_2 and Nickel Hexacyanoferrate. *ChemElectroChem* **4,** 143–149 (2017).

17. Tye, F. L. Manganese dioxide electrode—X. A theoretical treatment based on the concept of two solid solutions in the range γ-MnO_2 to δMnOOH. *Electrochim. Acta* **30,** 17–23 (1985).

18. Schoch, K. F. The CRC Handbook Of Solid State Electrochemistry (Book Review). *IEEE Electr. Insul. Mag.* **14,** 49–49 (1998).

19. Ouyang, C. Y. *et al.* Ab initio molecular-dynamics studies on $Li_xMn_2O_4$ as cathode material for lithium secondary batteries. *Europhys. Lett.* **67,** 28–34 (2004).

20. Jayalakshmi, M., Rao, M. M. & Scholz, F. Electrochemical behavior of solid lithium manganate ($LiMn_2O_4$) in aqueous neutral electrolyte solutions. *Langmuir* **19,** 8403–8408 (2003).

21. Hunter, J. C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ-MnO_2. *J. Solid State Chem.* **39,** 142–147 (1981).

22. Patil, K. R., Tripathi, A. D., Pathak, G. & Katti, S. S. Thermodynamic Properties of Aqueous Electrolyte Solutions. Vapor Pressure of Aqueous Solutions of LiCI, LiBr, and LiI 1. *J. Chem. Eng. Data* **35,** 166–168 (1990).

23. Robinson, R. A. & Sinclair, D. A. The Activity Coefficients of the Alkali Chlorides and

of Lithium Iodide in Aqueous Solution from Vapor Pressure Measurements. *J. Am. Chem. Soc.* **56,** 1830–1835 (1934).

24. Pourbaix, M. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (English edition).* (Pergamon Press, 1966).

25. Trocoli, R., Bidhendi, G. K. & La Mantia, F. Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: A comparison between salt capturing and selective exchange. *J. Phys. Condens. Matter* **28,** 114005 (2016).

26. Zhao, M. Y. *et al.* Study on lithium extraction from brines based on $LiMn_2O_4/Li_{1-x}Mn_2O_4$ by electrochemical method. *Electrochim. Acta* **252,** 350–361 (2017).

27. Tarascon, J. M. Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $Li_{(1+x)}Mn_2O_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **138,** 2864 (1991).

28. Lodge, A. W., Lacey, M. J., Fitt, M., Garcia-Araez, N. & Owen, J. R. Critical appraisal on the role of catalysts for the oxygen reduction reaction in lithium-oxygen batteries. *Electrochim. Acta* **140,** 168–173 (2014).

29. Marchini, F., Herrera, S. E., Calvo, E. J. & Williams, F. J. Surface studies of lithium-oxygen redox reactions over HOPG. *Surf. Sci.* **646,** (2016).

30. Marchini, F. *et al.* Surface Study of Lithium-Air Battery Oxygen Cathodes in Different Solvent-Electrolyte pairs. *Langmuir* **31,** (2015).

31. Hinton, J. F. & Amis, E. S. Solvtion number of ions. *Chem. Rev.* **71,** 627–674 (1971).

32. Suo, L. *et al.* 'Water-in-salt' electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science (80).* **350,** 938–943 (2015).

33. Coustan, L., Shul, G. & Bélanger, D. Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes in water-in-salt electrolyte. *Electrochem. commun.* **77,** 89–92 (2017).

34. Yamada, Y. *et al.* Hydrate-melt electrolytes for high-energy-density aqueous batteries. *Nat. Energy* **1,** 1–9 (2016).

35. Taghikhani, V., Modarress, H. & Vera, J. H. Individual anionic activity coefficients in aqueous electrolyte solutions of LiCl and LiBr. *Fluid Phase Equilib.* **166,** 67–77 (1999).

Capítulo 5

Aspectos superficiales y estructurales

5.1 Introducción

El $LiMn_2O_4$ cristaliza en una estructura tipo espinela con fórmula general $A[B_2]O_4$ y es una fase estable entre el λ-MnO_2 y el $Li_2Mn_2O_4$, desde donde los iones Li^+ pueden ser reversiblemente extraídos e insertados, ya sea química o electroquímicamente[1,2]. Los cambios en la estructura cristalina del óxido al ocurrir este proceso han sido vastamente estudiados en medio no acuoso desde principios de los años '80[3,4], debido al potencial uso del $LiMn_2O_4$ como cátodo de baterías Litio-ion. Desde ese entonces, es bien sabido que el intercambio de iones Li^+ entre electrodos de $LiMn_2O_4$ y distintos electrolitos ocurre de manera reversible y topotáctica[5,6]. Estudios posteriores de difracción de rayos X (DRX) in situ demostraron que en esta contracción/expansión isotrópica de la red cristalina, el parámetro de celda no puede ser modificado de manera continua conjuntamente con el estado de carga del electrodo, puesto que durante el proceso de descarga de λ-MnO_2 a $LiMn_2O_4$ tienen lugar dos transiciones de fase entre tres estructuras cúbicas distintas[7,8].

La superficie de electrodos de $LiMn_2O_4$ en contacto con distintos electrolitos comenzó a ser objeto de estudio recién una década después que su estructura cristalina[9]. El uso incipiente de este óxido como componente en baterías de Litio-ion y la consecuente relevancia que ganaron las interfases como zonas críticas de en los dispositivos electroquímicos, demandó la caracterización de la superficie de electrodos de $LiMn_2O_4$ y el estudio de los procesos que ocurren en ella[10]. En medio no acuoso, la carga y descarga de una batería de Litio-ion conlleva a la formación de una capa superficial sobre ambos electrodos (*Surface Electrolyte Interface*, abreviado SEI) debido a la descomposición tanto

del electrolito como del material electrodo, dando lugar a una química superficial compleja[9,11].

Uno de los principales puntos en contra del $LiMn_2O_4$ siempre ha sido la importante pérdida de capacidad que sufre al efectuar ciclos de carga y descarga, observada tanto en medio orgánico como acuoso[1]. Estudios de estructurales y de superficie permitieron comprender mejor el origen de este fenómeno, hoy atribuido a múltiples factores; tales como la transición de fase cúbica a tetragonal debido a la distorsión de Jahn-Teller en electrodos sobredescargados, la alta tendencia del Mn^{III} a dismutar en ciertos electrolitos no acuosos a Mn^{IV} y Mn^{2+} soluble, la pérdida de cristalinidad y la falta de homogeneidad del material, entre otros[12–15].

El comportamiento del $LiMn_2O_4$ en electrolitos acuosos no ha sido tan extensamente explorado como en solventes apróticos. Sin embargo, el reciente empleo de compuestos de intercalación para la recuperación de iones desde soluciones acuosas impulsó numerosos estudios sobre $LiMn_2O_4$ en este medio[16–21]. El uso de electrodos de $LiMn_2O_4$ para la recuperación selectiva de LiCl desde salmueras naturales requiere un enfoque alternativo en el estudio de los aspectos mencionados. En primer lugar, es preciso explorar cómo responden tanto la estructura cristalina del material como su superficie al insertar o extraer iones Li^+ desde o hacia electrolitos acuosos y determinar el grado reversibilidad de los cambios observados. Por otra parte, al trabajar con salmueras naturales que contienen enormes cantidades de iones Na^+, se vuelve crucial evaluar la selectividad del óxido para la inserción de iones Li^+. Si bien en medio orgánico es posible la intercalación electroquímica de iones Na^+ en estructuras huésped de tipo espinela λ-MnO_2, esto ocurre con un cambio de fase irreversible de espinela cúbica a una estructura de simetría tetragonal[22].

En el presente capítulo, se aborda un estudio realizado mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X y UV (XPS y UPS, respectivamente) y técnicas electroquímicas, sobre electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en contacto con electrolitos acuosos conteniendo iones litio[23,24]. Esto también fue realizado en presencia de iones Na^+, a fin de estudiar su potencial inserción y adsorción en el seno y la superficie del electrodo, respectivamente.

5.2 Resultados y discusión

5.2.1 Caracterización de la estructura cristalina y la superficie de electrodos de $LiMn_2O_4$

Estructura cristalina

El $LiMn_2O_4$ cristaliza en una estructura de tipo espinela de fórmula general $A[B_2]X_4$ que corresponde al grupo espacial F3dm. La misma puede describirse como un arreglo cúbico compacto de aniones oxo (O^{2-}) ubicados en las posiciones cristalográficas 32e, con cationes $Mn^{III,IV}$ en sitios octaédricos 16d y cationes Li^+ ocupando las posiciones 8a de coordinación tetraédrica[1,2,4,25]. La representación poliédrica de la red cristalina se muestra en la Figura 5. 1[26].

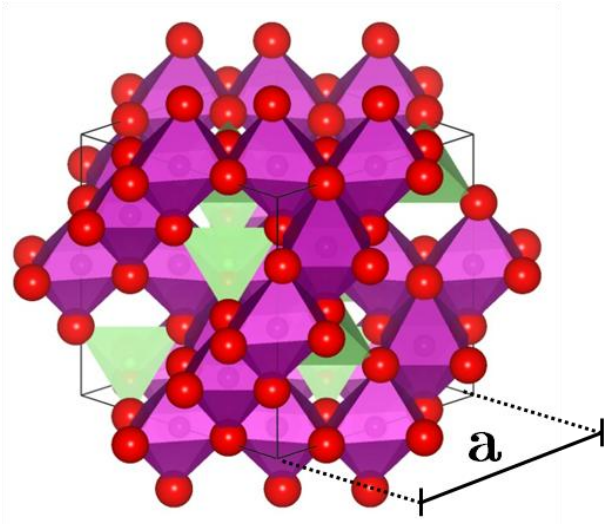


Figura 5. 1 - Representación poliédrica de la celda unidad (parámetro de red **a**) correspondiente a la estructura cristalina de $LiMn_2O_4$. Los iones representados corresponden a O^{2-} (rojo), Mn^{3+} y Mn^{4+}(violeta) y Li^+ (verde).

La Figura 5.2 corresponde al patrón de difracción de rayos X de un electrodo de tinta de LMO con óxido obtenido por método cerámico, preparado según lo descripto en el capítulo 2. Todas las reflexiones que se observan fueron indexadas acorde al grupo espacial F3dm correspondiente, confirmando la presencia de una única fase cristalina sin impurezas residuales observables.

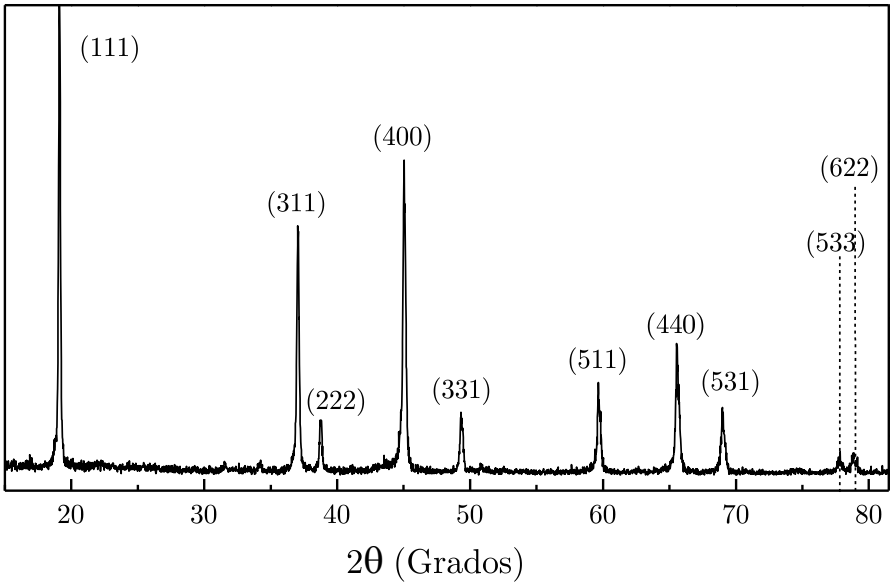


Figura 5.2. Patrón de difracción de rayos X en el rango 2θ de 15° a 81° (Cu-Kα) de un electrodo de tinta de LMO (composición % p/p : 80% LMO, 10% carbón Vulcan y 10% PVDF).

A partir de la ley de Bragg y teniendo en cuenta la simetría cúbica de la celda unidad, es posible calcular el parámetro de red **a** conociendo la posición 2θ de una reflexión correspondiente a la familia de planos de Miller de índice (hkl) (ecuación 5.1).

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\, sen\ \theta} \quad (5.1)$$

A partir de la posición de la reflexión correspondiente a los planos (111) en el patrón de difracción de la Figura 5.2, hemos calculado un parámetro de celda unidad a = 8,24 Å, lo que corresponde a un volumen de celda de 559,5 $Å^3$

Superficie

La superficie de electrodos de LMO fue caracterizada mediante espectroscopías fotoelectrónicas de rayos X y UV (XPS y UPS, respectivamente).

Composición superficial: espectroscopía XPS. La Figura 5.3 muestra todas las regiones del espectro XPS de un electrodo de Pt-LMO obtenido mediante la técnica PLD (*Pulsed laser deposition*).

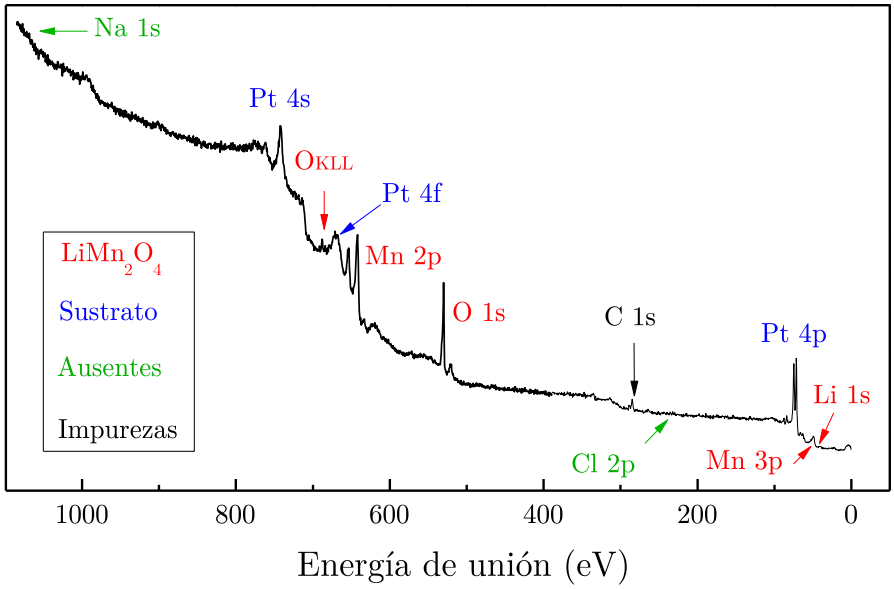


Figura 5.3. Espectro de XPS de todas las regiones (Mg-Kα) de un electrodo de LMO policristalino depositado por PLD en sustrato de Pt.

Todas las señales que se observan (a excepción de una pequeña fracción de C 1s debido a impurezas lógicas producto de la manipulación mínima de la muestra) provienen o bien del $LiMn_2O_4$, o bien del sustrato de Pt. Se menciona la ausencia inicial de Na 1s y Cl 2p dado que será relevante para la discusión desarrollada en la última sección de este capítulo.

Para estudiar los cambios en la composición superficial de electrodos de LMO conforme se modifica su estado de carga (y en consecuencia, su contenido de litio) en distintos electrolitos acuosos, hubiese sido lógico monitorear la evolución de la señal en la región de fotoemisión del Li 1s, provenientes de iones Li^+ sobre la superficie del electrodo. Desafortunadamente, dicha señal se solapa con la línea de fotoemisión Mn 3p y además posee un factor de sensibilidad unas 250 veces menor, debido a la pequeña sección eficaz de fotoionización para el electrón 1s del Li. Dado que el Mn presenta varias líneas de fotoemisión de sensibilidad apreciable y que la fracción de iones litio en la espinela se modifica a expensas de un cambio en las poblaciones relativas de Mn^{III} y Mn^{IV}, hemos utilizado la relación Mn^{III}/Mn^{IV} como figura de mérito que refleja el estado de carga de la superficie, en vez de la señal correspondiente a iones litio.

Resulta muy frecuente encontrar en bibliografía estudios realizados mediante XPS de manganeso superficial en los que se sigue la señal Mn 2p debido a su alta sensibilidad[27]. Sin embargo, cuando la superficie contiene Mn en

distintos estados de oxidación, esta señal se vuelve muy compleja por el múltiple desdoblamiento de las líneas de niveles internos y el pequeño desplazamiento químico que las separa. El estado de oxidación del Mn en óxidos de valencia mixtos también suele estudiarse mediante XPS siguiendo la señal Mn 3s. Esta línea de fotoemisión se desdobla en dos componentes correspondientes a una configuración electrónica de alto espín y otra de bajo espín, cuya diferencia en energía de unión puede correlacionarse con el contenido relativo de iones Mn^{III} y Mn^{IV}. No obstante, el ancho de la componente de bajo espín presenta una marcada dependencia de la población relativa de ambos iones, lo que dificulta la determinación precisa de la diferencia de energía de unión entre ambas[28]. De manera alternativa, en nuestros estudios utilizando XPS hemos optado trabajar con línea de fotoemisión correspondiente al Mn 3p. Resulta ventajoso que la posición en energía de unión de esta señal se ve sensiblemente afectada por el estado de oxidación del ion superficial desde el cual se produce la fotoemisión. Por otra parte, la separación entre las componentes $3p_{3/2}$ y $3p_{1/2}$ es muy pequeña, de modo que el doblete 3p puede ser ajustado a un singulete ancho Gaussiano-Lorenziano (70:30), simplificando el análisis de los datos experimentales[27].

En la Figura 5.4 se exhibe el espectro XPS en las regiones de fotoemisión Mn 3p y Li 1s de un electrodo virgen de Pt-LMO luego de ser calentado a 500°C en el sistema de ultra alto vacío (UHV) del XPS. La señal centrada en 53,9 eV ha sido observada en estudios anteriores y asignada a la línea de fotoemisión Li 1s en el entorno químico de la espinela[29].

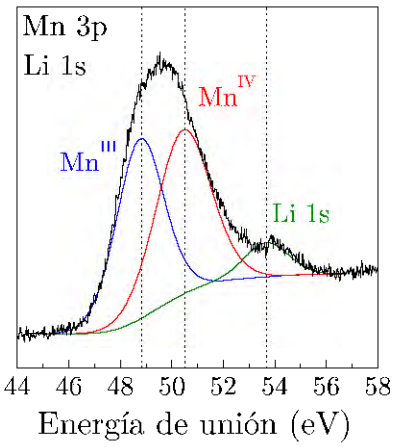


Figura 5.4. Espectro XPS de un electrodo de Pt-LMO luego de su confección en las regiones de fotoemisión de niveles internos Mn 3p y Li 1s.

La notable segregación de Li^+ en la superficie fue observada en todos nuestros electrodos de LMO inspeccionados por XPS después del tratamiento térmico en UHV y concuerda con lo reportado en bibliografía. La señal centrada en 49,6 eV corresponde al nivel interno de fotoemisión Mn 3p y fue ajustada con dos componentes, una centrada en 48,4 eV y atribuida a Mn^{III} y la otra a 50,3 eV asignada a Mn^{IV} [27,29,30], indicando un contenido superficial de 49% de Mn^{III} y 51% de Mn^{IV}, estrechamente de acuerdo con la relación 1:1 esperada según la estequiometria $LiMn_2O_4$.

La Figura 5.5 correspondiente al espectro XPS en la región del O 1s exhibe dos señales; una de ellas centrada en 529,6 eV asignada a aniones O^{2-} en el entorno químico del LMO y otra de menor intensidad en 531,8 eV, debido a la formación concomitante de especies de O-Li (Li_2O, Li_2O_2) luego de calentar el electrodo en atmósfera de oxígeno durante su preparación en la cámara de PLD (*pulsed laser deposition*)[31,32]. Dicha señal también se observa luego de poner el electrodo en contacto con medio acuoso debido a la adsorción agua o aniones hidróxido.

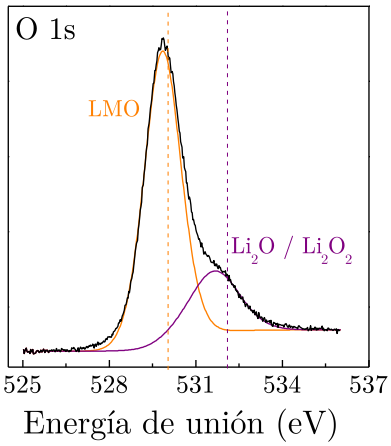


Figura 5.5. Espectro XPS de un electrodo de Pt-LMO luego de su confección en la región de fotoemisión del nivel interno O 1s.

Estructura electrónica: espectroscopía UPS. La Figura 5.6 ilustra el diagrama de orbitales moleculares (OM) de un ion Mn^{III} en entorno octaédrico de ligandos O^{2-} $(MnO_6)^+$, tal como ocurre en la espinela $LiMn_2O_4$. Esta situación implica una ruptura de la degeneración energética de los orbitales 3d del Mn^{III} y un desdoblamiento en dos grupos, según la magnitud de la repulsión electrostática (dado por la simetría de los orbitales de frontera) entre las nubes electrónicas del ión central y de los ligandos. Según la teoría de campo cristalino, la energía

de aquellos orbitales del ion central que apunten espacialmente hacia los ligandos (en el caso de un ion Mn^{n+} son los orbitales $3d_{z^2}$ y $3d_{x^2-y^2}$), se incrementará respecto a la situación de degeneración. Necesariamente, debido a que la energía del sistema se conserva, los orbitales que no estén direccionados hacia los ligandos ($3d_{xz}$, $3d_{yz}$ y $3d_{xy}$), se verán estabilizados. Los orbitales que se estabilizan son base de la representación irreducible T_{2g} del grupo de simetría puntual octaédrico y son llamados t_{2g}, mientras que el grupo de orbitales que se desestabiliza es llamado e_g. La interacción entre los estados de Mn 3d con los correspondientes a los ligandos en un ambiente octaédrico, dará lugar a OM ligantes (llamados σe_g y πt_{2g}) y antiligantes (denominados $\sigma^* e_g$ y $\pi^* t_{2g}$).

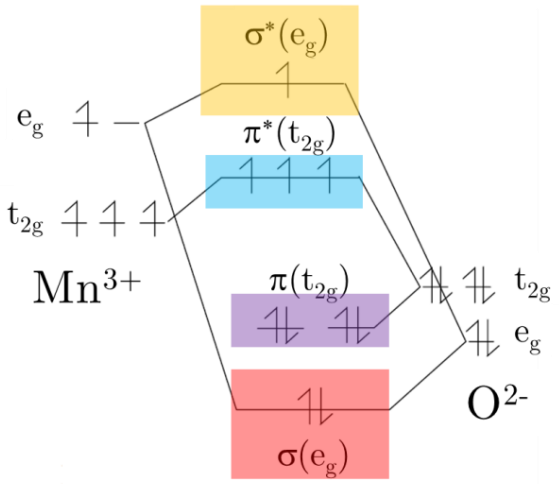


Figura 5.6. Diagrama de OM para un complejo $(MnO_6)^+$ de geometría octaédrica. Notar que la configuración electrónica del ion Mn^{III} es [Ar] $3d^4$.

Los OM ligantes son mayormente de carácter similar a los O^{2-} y se encuentran totalmente llenos, mientras que los antiligantes tienen principalmente carácter Mn 3d y se encuentran poblados parcialmente. Los ligandos O^{2-} cuentan con orbitales llenos de tipo *p* y simetría t_{2g}. La interacción entre estos y los de simetría t_{2g} del metal se conoce como "efecto π–donor" y produce una desestabilización energética del orbital t_{2g} respecto a un orbital 3d de simetría t_{2g} con carácter no ligante.

El diagrama de la Figura 5.6 brinda una primera aproximación para racionalizar la estructura electrónica del LMO (entendida como un arreglo periódico de unidades $(MnO_6)^{n+}$ con iones Li^+ en sitios intersticiales) y permite interpretar el espectro UPS de la Figura 5.7. Extender este diagrama a un sólido

cristalino, implica tener en cuenta que los OM serán en el sólido bandas ligantes (σe_g y πt_{2g}) y antiligantes ($\sigma^* e_g$ y $\pi^* t_{2g}$), señaladas en 5.6 con recuadros de color.

El espectro UPS de un electrodo de Pt-LMO obtenido por PLD se muestra en la Figura 5.7. Vale la pena comentar hemos encontrado sólo un reporte bibliográfico del espectro UPS de este compuesto [32]. Sucede que, para el estudio mediante UPS la estructura electrónica de un material, es preciso contar con una muestra de alta pureza cuya superficie se encuentre atómicamente limpia, en la cual en contenido superficial de impurezas se encuentre muy por debajo de la monocapa. Nuestros electrodos policristalinos de LMO preparados mediante PLD son de alta calidad y cumplen con estos requisitos, haciendo posible el estudio de la estructura electrónica del LMO con esta técnica.

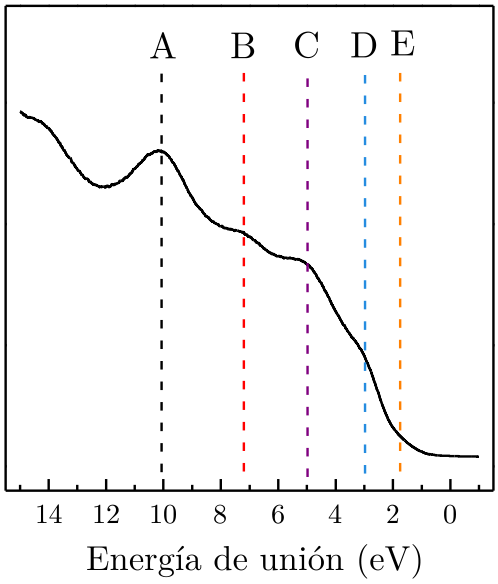


Figura 5.7. Espectro UPS (He I) de un electrodo de Pt-LMO obtenido por PLD luego de ser preparado.

El espectro obtenido resultó muy similar al encontrado en bibliografía y presenta 5 bandas nombradas como **A, B, C, D y E**. Las nombradas como **B, C, D y E**, pudieron ser identificadas e indexadas acorde al esquema en 5.6, según se indica en la Figura. Por otra parte, el origen de la señal nombrada como **A** ha sido objeto de un extenso debate sin conclusión precisa[33]. A efecto de nuestro sistema, la hemos asignado a fotoelectrones provenientes de átomos de O en especies de Li-O sobre la superficie, dado que ha sido observada en estudios previos conjuntamente con la presencia de óxidos y peróxidos de Li^+ y

Na^+ sobre la superficie de distintos compuestos de intercalación (especialmente en V_2O_5)[34].

5.2.2 Superficie y estructura del $LiMn_2O_4$ en el intercambio reversible de Li^+ con soluciones acuosas

Reversibilidad de carga y descarga

Inserción de iones litio y reversibilidad de cambios en la estructura cristalina

Hemos estudiado la reversibilidad de los cambios en la estructura cristalina del LMO al realizar sucesivos ciclos de inserción y extracción de iones Li^+ en electrodos de tinta de LMO mediante DRX. Para este fin, hemos utilizado electrodos de tinta debido, principalmente, a que la profundidad de penetración de los rayos X dentro de la muestra está en el orden de los μm, por lo que se requiere una cantidad considerable de material para evitar ver picos de difracción provenientes del sustrato (Pt, acero inoxidable). Por otra parte, contar con una mayor cantidad de óxido favorece la intensidad de las señales de DRX, aunque la baja conductividad eléctrica del LMO hace que no sea posible trabajar con un electrodo masivo de este material puro. La tinta no presenta este problema debido a la íntima mezcla del óxido con carbón Vulcan. Adicionalmente, el único componente cristalino de la tinta es el LMO, por lo que no se observa difracción debida a las otras especies.

La desventaja de estos electrodos masivos es que para lograr ver cambios significativos en la composición del seno del electrodo, es preciso que la carga y la descarga se lleven a cabo muy lentamente debido a la lenta difusión de iones Li^+ en el sólido. Por esta razón, hemos litiado y delitiado el electrodo mediante titulación galvanostática intermitente (GITT). La Figura 5.8 muestra GITTs de carga y descarga del electrodo utilizado en nuestro estudio. El potencial fue restringido a valores entre 0,5 V y 1,1 V vs Ag/AgCl (KCl 3M). Las curvas de titulación presentan la misma forma de las curvas galvanostáticas obtenidas

mediante cronopotenciometría, con los dos plateau característicos que, en este caso, tienen lugar a 0,75 V y 0,9 V. Es importante aclarar que, debido a limitaciones cinéticas, la composición λ-MnO_2 estrictamente nunca se alcanza. Cada vez que hagamos referencia a un electrodo completamente cargado, nos referiremos a $Li_xMn_2O_4$ con x tendiendo a 0.

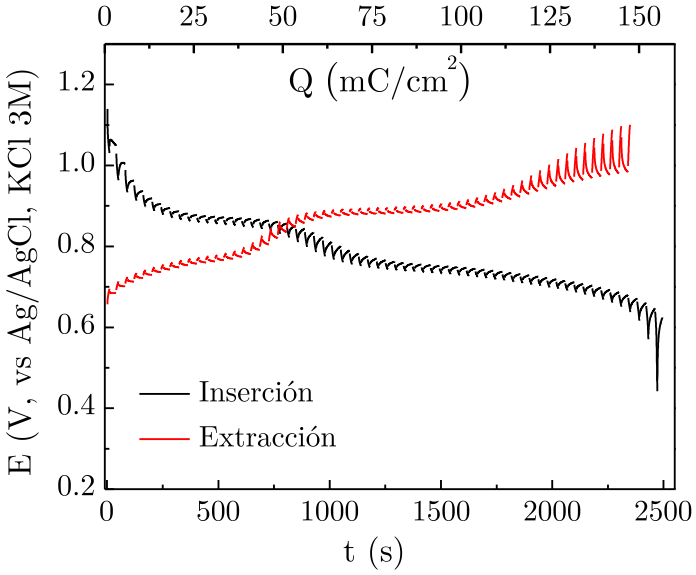


Figura 5.8. GITTs de carga (rojo) y descarga (negro) sobre un electrodo de tinta de LMO. Pulso de corriente de 0,5 mA/cm² durante 10s seguido de una relajación a circuito abierto de 30s.

La Figura 5.9 exhibe el patrón de difracción de rayos X del electrodo luego de una etapa de inserción de iones litio (negro) y luego de una etapa de extracción (rojo). Todas las reflexiones observadas en el patrón de difracción obtenido posterior al proceso de descarga (inserción) coinciden en posición 2θ con las de la Figura 5.2, indexadas según el grupo espacial F3dm para la espinela $LiMn_2O_4$. El patrón en rojo corresponde a la estructura delitiada y presenta las mismas reflexiones que las observadas en el patrón de $LiMn_2O_4$ pero desplazadas hacia mayores ángulos, siendo este desplazamiento más grande cuanto mayor es el orden de la reflexión.

Debido a que las reflexiones son inherentes al grupo espacial de la estructura cristalina y su posición en 2θ se relaciona con el parámetro de celda (ecuación 5.1), los corrimientos observados hacia mayores ángulos luego del proceso de carga son reflejo de la contracción isotrópica de la red al remover

electroquímicamente iones Li^+. En otras palabras, al liberar hacia la solución el litio inserto en la estructura, ésta se contrae pero conserva su simetría.

El recuadro de la Figura 5.9 muestra la ampliación de la reflexión correspondiente a los planos (111) en ambos patrones de difracción, donde puede verse que luego del proceso de carga, el pico inicialmente centrado en 18,6° sufre un corrimiento hasta 19,1°. A partir de estos valores y de la ecuación 5.1 se calculó un parámetro de red de 8,25 Å para la estructura litiada (en congruencia con el valor calculado a partir del patrón de difracción de la Figura 5.2) y de 8,07 Å para la estructura delitiada, indicando una disminución en el volumen de la celda unidad del 6,7 %.

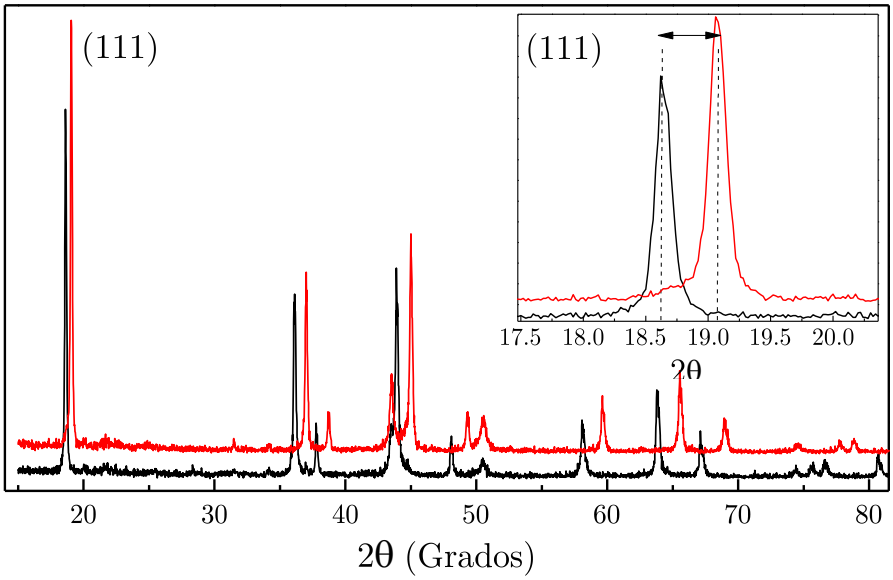


Figura 5.9. Patrones de DRX en el rango 2θ de 15° a 81° (Cu-Kα) de un electrodo de tinta de LMO luego de una etapa completa de extracción de Li^+ (rojo) y luego de una etapa completa de inserción de Li^+ (negro) realizadas mediante GITT. En el recuadro, se muestra una ampliación de la zona entre 17,5° y 20,4°, donde aparece la reflexión (111) en ambos patrones.

En la Figura 5.10 se exhiben patrones de difracción de rayos X *ex situ* de un electrodo de tinta de LMO en la región correspondiente al pico de difracción (511). Los distintos picos corresponden a etapas sucesivas de inserción y extracción de iones litio en la espinela en contacto con LiCl 0,1 M y salmuera natural. Se eligió mostrar la reflexión (511) debido a que presenta un corrimiento fácilmente apreciable a simple vista y posee intensidad aceptable para el análisis. El corrimiento de la reflexión (511) luego de ambos procesos de inserción, constituye la evidencia estructural de que es posible intercalar iones

Li^+ en la matriz cristalina del LMO tanto desde una solución de LiCl como desde salmuera natural, preservando la simetría del cristal. Por otra parte, la alternancia observada en la posición del pico de difracción denota la reversibilidad de los cambios en la estructura cristalina al litiar y delitiar el electrodo.

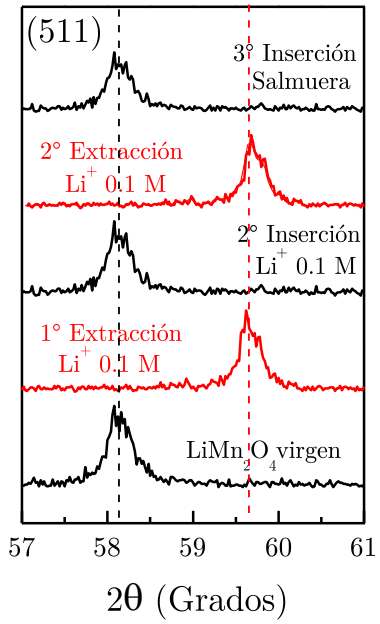


Figura 5.10 Patrones de DRX en el rango 2θ de 57° a 61° (Cu–Kα) medidos sobre un electrodo de tinta de LMO antes ($LiMn_2O_4$ virgen) y después luego de sucesivas etapas completas de extracción (rojo) e inserción (negro) de Li^+ realizadas mediante GITT en distintos electrolitos, según se indica en la figura.

Sin embargo, puede apreciarse en la Figura 5.10 que los picos sufren una pérdida de intensidad a expensas de un leve ensanchamiento conforme se aumenta el número de ciclos de carga y descarga. Este efecto es mucho más notable en la Figura 5.11, en la cual se compara el patrón de DRX de un electrodo de tinta de LMO recién preparado con el patrón de difracción del mismo electrodo luego de 55 ciclos de carga y descarga, ambos tomados con el mismo tiempo de integración. El ensanchamiento de picos y la disminución de intensidad observados en el patrón rojo, indica cambios en la estructura cristalina (en particular, dominios cristalinos más pequeños) que tienen lugar durante cargas y descargas sucesivas del electrodo. La pérdida de cristalinidad fue previamente observada y reportada para LMO en medio orgánico y es considerada uno de los factores que da el origen a pérdida de capacidad irreversible[35,36,37]. Estos cambios en la red cristalina que ocurren al cargar y

descargar el electrodo, podrían ser la razón principal de la pérdida de capacidad observada durante los primeros 20 ciclos en la Figura 3.10, aunque dicha afirmación requiere un mayor estudio.

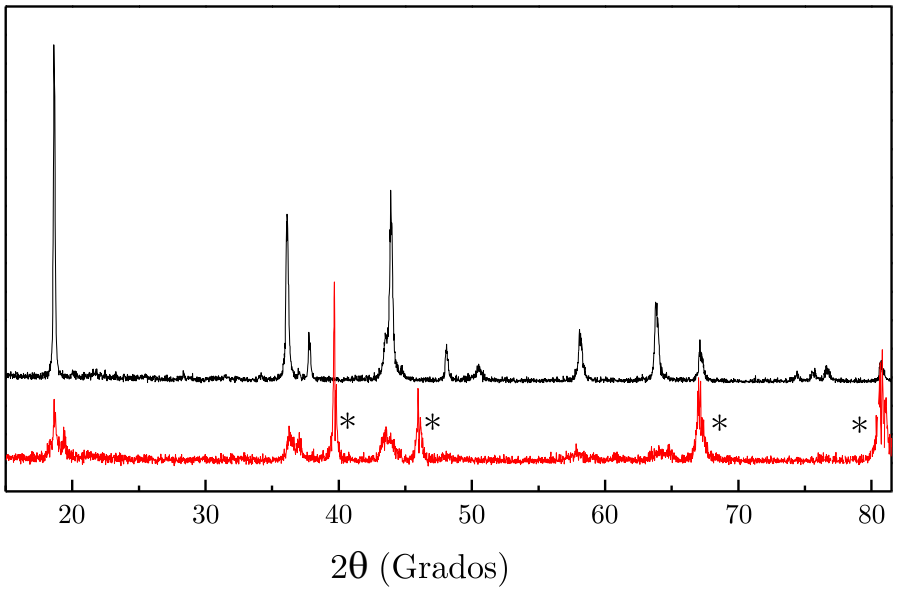


Figura 5.11 Patrones de DRX en el rango 2 de 15° a 81° (Cu-Kα) de un electrodo de tinta de LMO sobre sustrato de Pt recién preparado (negro) y luego de 55 ciclos de carga y descarga (rojo). Los asteriscos indican picos provenientes del sustrato de Pt.

Composición superficial luego de la carga y descarga

Mediante XPS y UPS, hemos estudiado los cambios que ocurren en la superficie del LMO luego de etapas sucesivas de inserción y extracción de iones litio. Para ello, empleamos electrodos policristalinos de Pt-LMO obtenidos por PLD o por calcinación de soluciones de sus precursores. Una de las razones por las que se optó por estos electrodos y no con los de tinta de LMO empleados en los estudios por DRX, es que su composición resulta más simple, ya que no contienen polímero aglutinante (PVDF), carbón, ni posibles trazas de solvente (N-metil pirrolidona); minimizando así la probabilidad de interferencias en el espectro XPS. Esto es importante puesto que, si bien las regiones del espectro que son de nuestro interés se encuentran bastante diferenciadas de aquellas donde se esperan las otras líneas de fotoemisión posibles según la composición del electrodo, XPS es una técnica altamente sensible y capaz de revelar la presencia de pequeñas cantidades de componentes foráneos sobre la superficie. Adicionalmente, contar con una baja cantidad de material activo (film

policristalino de alrededor de 2μm de espesor) permite una rápida carga y descarga del electrodo sin pérdida de sensibilidad, ya que el espesor de óxido sensado por XPS y UPS no supera los 3 nm[38].

El electrodo de LMO se cargó y descargó a potencial constante, polarizándolo hasta que la corriente cayó por debajo del 1% del valor inicial (en todos los casos el tiempo requerido osciló entre 40 minutos y 1 hora). Los potenciales de polarización se encuentran indicados con líneas de puntos en la Figura 5.12 y corresponden 0,6 V para el proceso de inserción y 1,1 V para el de extracción de iones litio.

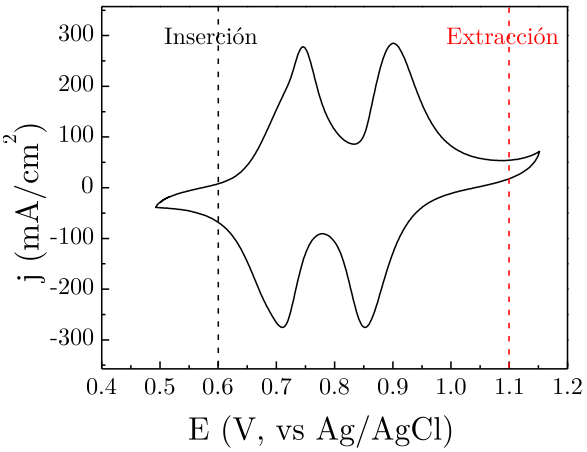


Figura 5.12. Voltamperometría cíclica de un electrodo de LMO depositado por PLD en LiCl 0,1 M a 2 mV/S. En líneas de puntos se encuentran señalados los potenciales de polarización para la carga y descarga potenciostática: 0,6 V para la descarga y 1,1V para el proceso de carga.

En la Figura 5.13 se muestra la región Mn 3p de distintos espectros XPS medidos del electrodo, luego de etapas completas de litiación y delitiación en LiCl 0,1 M. Las señales observadas en dicha región fueron ajustadas con dos componentes, atribuidas a la presencia de iones Mn^{III} (48,4 eV) y Mn^{IV} (50,3 eV) sobre la superficie. El espectro del electrodo recién preparado (Inicial) indica que se partió de una relación superficial Mn^{III}/Mn^{IV} cercana a la unidad, congruente con la relación que tienen estos iones en el seno de la estructura $LiMn_2O_4$. Luego de la polarización anódica del electrodo a 1,1 V (1° ext.), el contenido de Mn^{IV} superficial se incrementó a expensas de la oxidación casi total de Mn^{III}, quedando sólo un 6% del Mn superficial correspondiente a Mn^{III}. La subsiguiente polarización del electrodo a 0,6 V (Ins.) restauró la componente de Mn^{III} hasta un 46% del Mn superficial total y la posterior carga potenciostática a 1,1 V (2° ext.) logró oxidar totalmente el Mn^{III} superficial dejando expuesto solamente

Mn^{IV}. En resumen, los procesos de delitiación dejaron sobre la superficie del electrodo únicamente Mn^{IV}, mientras que posterior a efectuar la inserción de litio, fueron encontradas cantidades iguales de Mn^{IV} y Mn^{III}. Se observó, además, reversibilidad en el consumo y restauración del Mn^{III} en superficie, conforme se efectúan procesos de carga y descarga del electrodo, respectivamente.

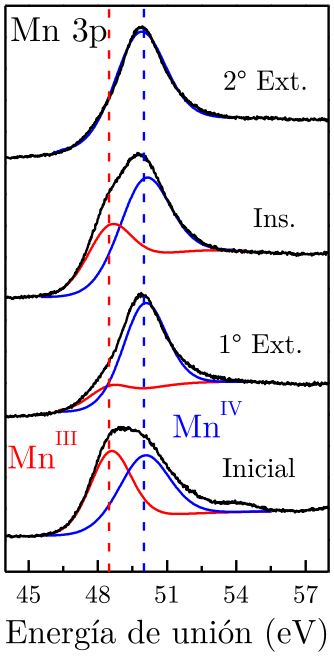


Figura 5.13. Espectros XPS en la región de la señal Mn 3p medidos sobre un electrodo de Pt-LMO. De abajo hacia arriba los espectros corresponden a: electrodo recién preparado (inicial), electrodo inicialmente descargado luego de la polarización a 1,1 V en solución de Li^+= 0,1 M (1° Ext.), electrodo inicialmente cargado luego de polarización a 0,6 V en solución de Li^+ = 0,1 M (Ins.), electrodo inicialmente descargado luego de polarización a 1,1 V en solución de Li^+= 0,1 M (2° Ext.).

La carga y la descarga del electrodo implican la oxidorreducción del Mn con consecuente entrada y salida de Li^+ de la estructura. Como puede verse en el diagrama de la Figura 5.6, oxidar el $LiMn_2O_4$ o reducir el $Li_xMn_2O_4$ $(x \rightarrow 0)$ implica la remoción o inyección de electrones en la banda $\sigma^*(e_g)$, respectivamente, causando la oxidación de Mn^{III} a Mn^{IV} o viceversa, según corresponda. Por esta razón es de esperar que la única diferencia entre los espectros UPS de la Figura 5.14 correspondientes al electrodo de Pt-LMO completamente descargado (negro) y al mismo electrodo en el extremo cargado (rojo), sea la densidad electrónica en la región de la banda $\sigma^*(e_g)$.

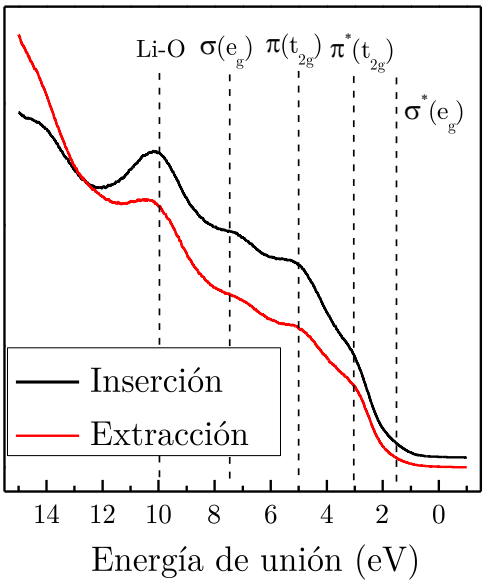


Figura 5.14. Espectros UPS (He I) del electrodo de Pt-LMO luego de un proceso de extracción potenciostática de iones litio (rojo) y luego de un proceso de inserción (negro), ambos en solución de LiCl 0,1 M.

Dado que esto no puede apreciarse a simple vista comparando ambos espectros, la región entre 0 y 4 eV se encuentra ampliada en la Figura 5.15. Adicionalmente, se muestra recuadrado el resultado de sustraer el espectro de extracción (electrodo cargado) al espectro de inserción (electrodo descargado).

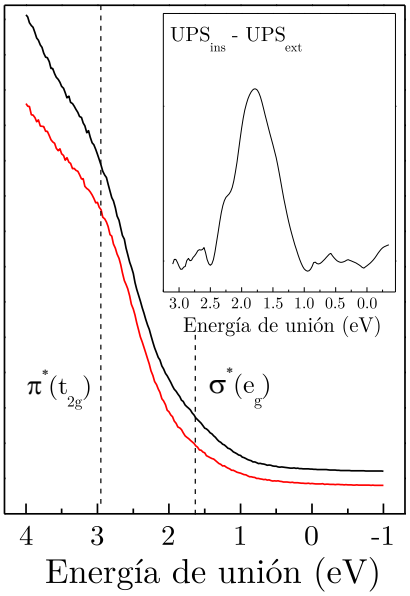


Figura 5.15. Ampliación de los espectros UPS de la Figura 5.13 en la región 0 a 4 eV, correspondiente a la zona de bandas provenientes de orbitales d del Mn. El recuadro en la Figura muestra el resultado de sustraer ambos espectros (inserción – extracción).

En la figura puede verse claramente la aparición de densidad electrónica en la banda $\sigma^*(e_g)$ dando evidencia directa de la presencia de Mn^{III} sobre la superficie del electrodo posterior a la inserción de iones Li^+.

Efecto del potencial de electrodo sobre la estructura cristalina y la composición superficial

Estructura cristalina y estado de carga

En la sección anterior, se presentó un estudio de los cambios estructurales y de composición superficial en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ al llevarlos sucesivas veces a los extremos de composición $x \rightarrow 0$ y $x=1$. En esta sección, se extiende dicho análisis a estados de carga intermedios.

La extracción o inserción topotáctica de iones litio desde la estructura de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$), ocurre con la contracción o expansión isotrópica de la red cristalina, reteniendo la simetría cúbica original. Sin embargo, al efectuar estos procesos, la red experimenta una serie de transiciones de fase de primer orden entre diferentes estructuras cúbicas dependiendo de su contenido de iones Li^+[7,39]. Estudios previos de Rayos X *in situ* realizados en medio orgánico, demostraron que se producen dos transiciones entre tres fases cúbicas. Se encontró que el sistema presenta una sola fase cuando $x = 1$, pero rápidamente una segunda fase emerge y coexiste con la primera en el rango de composiciones $0{,}65 < x < 1$. Luego, la primer fase desaparece y la segunda fase es única para $0{,}55 < x < 0{,}65$. Avanzando en la descarga, se detectó la aparición de una tercera fase en coexistencia con la segunda en el rango de composiciones $0{,}27 < x < 0{,}55$. Para composiciones $0 < x < 0{,}27$ el sistema resultó nuevamente homogéneo y la tercera fase cristalina detectada corresponde a la estructura de $Li_xMn_2O_4$ con $x \rightarrow 0$ [7].

Como se mencionó, los cambios estructurales debidos a la extracción/inserción topotáctica de litio desde/hacia la red cristalina del $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) se evidencian a partir del corrimiento en los picos de DRX debido a la contracción o expansión de la celda unitaria. La Figura 5.16 muestra el patrón de DRX *ex situ* en la región 2θ de 57° a 61° (Cu-Kα), donde aparece el pico de difracción (511). Los picos corresponden a un electrodo de tinta de $Li_xMn_2O_4$ con composiciones $x = 1$, $x = 0{,}5$ y $x \rightarrow 0$, alcanzadas mediante GITT.

Acorde a lo esperado, cuanto menor es el contenido de litio en la espinela, el pico aparece desplazado hacia mayores valores de 2θ, indicando una disminución en el tamaño de celda unidad conforme se aumenta el estado de carga.

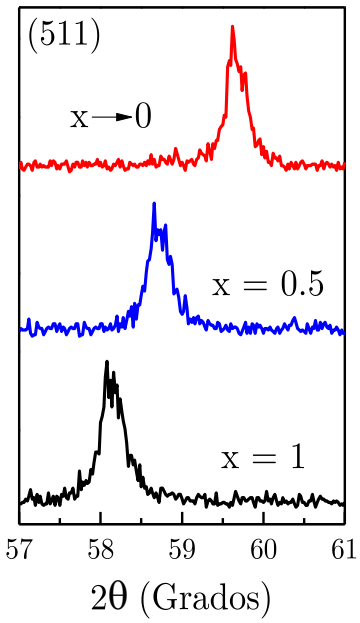


Figura 5.16. Patrones de DRX en el rango 2Θ de 57° a 61° (Cu–Kα) medidos sobre un electrodo de tinta de LMO en distintos estados de carga alcanzados mediante GITT en LiCl 0,1 M (pulso de corriente de 0,5 mA/cm^2 durante 10 segundos, seguido de una relajación a circuito abierto de 30 segundos) con potenciales de corte de 0,6 V para x=1; 0,85 V para x=0,5; y 1,1 V para $x \to 0$.

Nuevamente, mediante la ecuación 5.1 y la posición 2θ del pico de difracción (511), se calculó el parámetro de celda en cada caso, resultando 8,24 Å para la estructura totalmente litiada (Fase I, x = 1), 8,16 Å para la espinela con contenido parcial de litio (Fase II, x = 0,5) y 8,04 Å para la fase $Li_xMn_2O_4$ con $x \to 0$, (Fase III, $x \to 0$). Estos valores están en estrecha coincidencia con los informados para las tres fases cúbicas observadas en electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en electrolitos orgánicos y pueden asignarse a las tres fases cúbicas mencionadas previamente[7,26,35]. Las transiciones de fase de primer orden que tienen lugar durante la carga y la descarga del electrodo implican una discontinuidad en el parámetro de red, de modo que no es posible variarlo de manera continua en todo el intervalo de composiciones del electrodo.

Si el electrodo presenta una sola fase cristalina homogénea, al efectuar la carga o descarga galvanostática se produce un cambio en la energía libre del sólido reflejado en la variación (aumento durante la extracción, disminución

durante la inserción) del potencial del electrodo. En cambio, si se tiene coexistencia de dos fases cristalinas diferentes, acorde a la regla de las fases que dicta los grados de libertad termodinámicos del sistema, se espera que el potencial permanezca constante a medida que la composición cambia, dando lugar a un plateau en las curvas galvanostáticas de carga y descarga. Esto se observa en la Figura 5.17 para los rangos de composición 0,95 < x <0,63 (en la carga coexisten las fases nombradas I y II) y 0,41 < x <0,19 (en la carga coexisten las fases nombradas II y III).

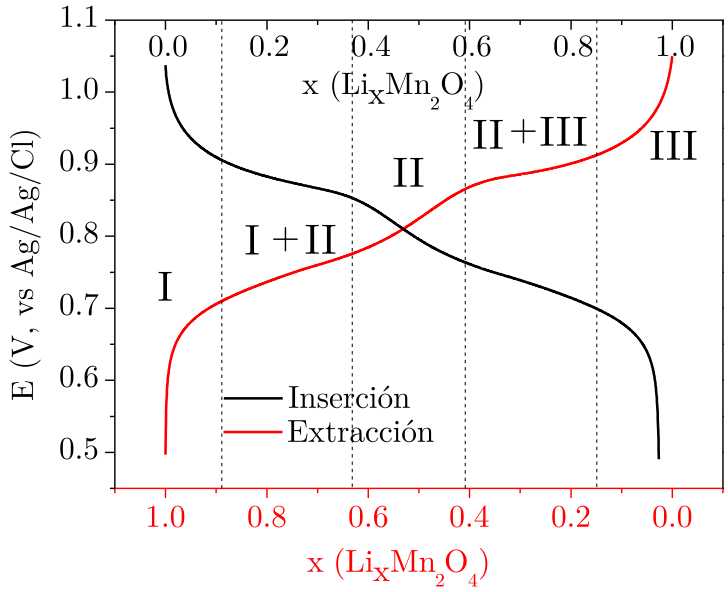


Figura 5.17. Curvas de carga (rojo) y descarga (negro) galvanostática sobre un electrodo de Pt-LMO a ± 500 µA en LiCl 0,1 M. En el gráfico se indican, para la carga, los intervalos de composición asignados a cada una de las fases cúbicas nombradas I (a=8,24 Å), II (a=8,16 Å) y III (a=8,04 Å).

Composición superficial y estado de carga

El cambio en el contenido de Li^+ en la espinela $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) es consecuencia de la reducción de Mn^{IV} a Mn^{III} en todo el cristal. Al estudiar los extremos de composición, hemos encontrado que la superficie expone iguales cantidades de Mn^{III} y Mn^{IV} para x=1 y sólo Mn^{IV} cuando $x \to 0$. Hemos realizado mediciones de XPS para determinar si existe correlación entre la composición superficial (en términos del contenido de Mn^{IV} y Mn^{III}) y el potencial de electrodo.

La Figura 5.18 (izquierda) muestra los espectros XPS en la región del Mn 3p de electrodos Pt-$Li_xMn_2O_4$ después de 1 h de polarización a diferentes potenciales (0,6 V, 0,75 V, 0,85 V y 1,1 V que corresponden a valores de composición x = 1, 0,7, 0,4 y x→0; respectivamente) en soluciones de LiCl 0,1 M. Para el electrodo inicial, completamente descargado (x = 1), se determinó una composición superficial con un 49% de Mn^{III} y un 51% de Mn^{IV}. La polarización del electrodo a potenciales crecientes, dio como resultado una disminución continua de la componente asignada a Mn^{III} en la señal XPS de Mn 3p hasta su desaparición total en el extremo x→0. Este agotamiento se produjo a expensas del incremento de Mn^{IV}, que aumentó linealmente con el potencial del electrodo, como se muestra en la Figura 5.18 (derecha).

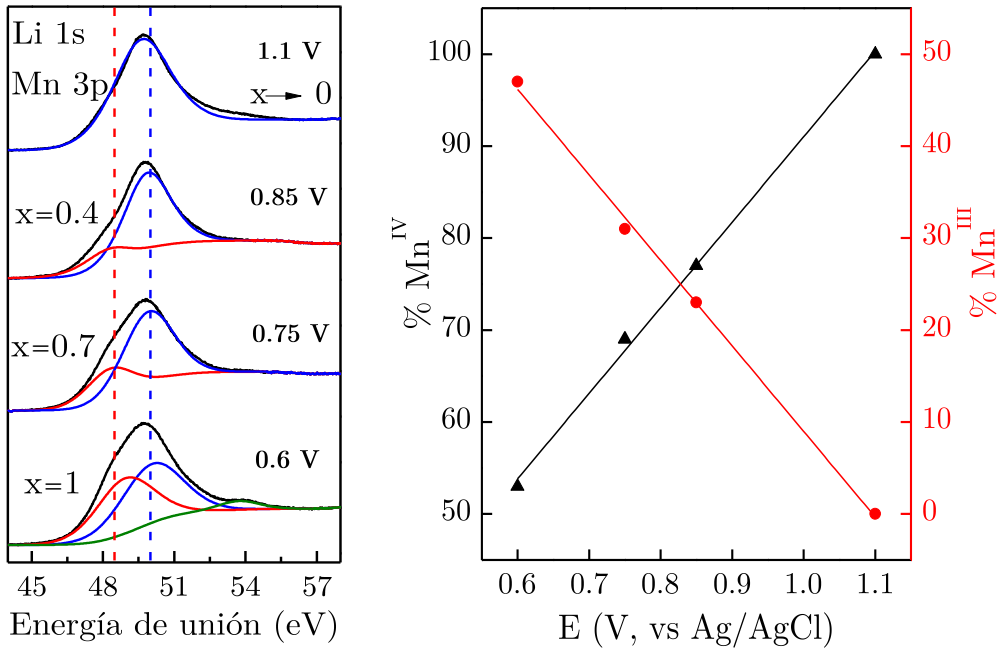


Figura 5.18. IZQUIERDA: Espectros XPS en las regiones de Mn 3p y Li 1s medidos sobre un electrodo de Pt-$Li_xMn_2O_4$ a diferentes estados de carga (representados con el valor de x) alcanzados mediante control potenciostático a los potenciales indicados. La señal de Mn 3p fue ajustada a dos componentes atribuidos a Mn^{III} (rojo) y Mn^{IV} (azul) DERECHA: % de Mn^{IV} superficial vs. potencial aplicado.

Estos resultados muestran que la proporción relativa de Mn^{III} y Mn^{IV} se puede controlar con el potencial del electrodo y que no hay segregación preferencial de ninguna de estas dos especies en la superficie. Por otra parte, no se observa acumulación de Mn^{III} en superficie, lo cual permite descartar la sobrelitiación de la misma.

La presencia de iones Mn^{III} en la superficie del electrodo en contacto con soluciones acuosas representa un potencial problema. Cuando se emplean electrolitos no acuosos, se forma una capa superficial de productos de descomposición (SEI) del electrodo y electrolito[9,11]. Si bien este film es aislante eléctrico, permite la conducción iónica de Li^+ y protege a la superficie impidiendo que el Mn^{III} entre en contacto con el electrolito, previniendo así su dismutación en Mn^{IV} y Mn^{II} soluble. Por esta razón, la SEI constituye un componente esencial para el funcionamiento exitoso de las baterías de Litio-ion. Sin embargo, nuestras medidas XPS no detectan formación de una capa superficial al ciclar electrodos de LMO en medio acuoso. Por lo tanto, las superficies ricas en Mn^{III} en contacto con un electrolito acuoso podrían dar como resultado la pérdida no deseada de manganeso del electrodo según la reacción[36]:

$$LiMn_2O_4 \rightarrow LiMnO_3 + MnO$$

La fase $LiMnO_3$ fue detectada por DRX en experiencias realizadas en electrolitos orgánicos[36].

Por esta razón, hemos medido por espectroscopía de emisión atómica con ICP el contenido de Mn en una solución de LiCl 0,1 M en la que se efectuaron los 55 ciclos de carga y descarga de un electrodo de LMO con una duración total de 72 horas (Figura 3.10), encontrando que solamente el 0,17% del Mn total presente inicialmente en el electrodo se pierde en la solución. Este número es muy inferior al 16% de pérdida de la capacidad inicial del electrodo observada en los 55 ciclos, lo que nos permite concluir que su origen no es la dismutación de Mn^{III} superficial.

5.2.3 Selectividad estructural y superficial frente a iones Na^+

Intercalación de iones Na^+ en LMO

Aun en salmueras naturales con alto contenido de litio, la concentración de este ion llega a ser hasta 25 veces más baja que la de los iones sodio presentes en ella. Por esta razón, a la hora de proponer la extracción selectiva de LiCl

desde salmueras naturales por inserción de iones Li^+ en electrodos de LMO, la coinserción de Na^+ en la estructura del óxido es un aspecto muy importante a ser considerado.

En el marco del modelo de empaquetamiento de esferas para la descripción de sólidos cristalinos, un sólido iónico puede racionalizarse como un empaquetamiento de aniones con cationes en los sitios intersticiales de dicha estructura. Mediante este modelo, es posible predecir la coordinación que tendrá un catión en una dada red cristalina a partir de la relación de radios iónicos entre catión y anión r_{c^+}/ r_{a^-} y la geometría del sitio a considerar. De ese modo, para una relación de radios r_{c^+}/ r_{a^-} entre 0,22 y 0,42 se predice una coordinación tetraédrica, mientras que cuando relación de radios está entre 0,42 y 0,73 se espera que la coordinación resulte octaédrica. Utilizando este criterio, la relación de radios para iones Li^+ resulta $r_{Li^+}/ r_{O^{2-}} = 0{,}41$, congruente con su ocupación de los sitios tetraédricos 8a de la espinela. Sin embargo, el cociente análogo calculado para iones Na^+ es de $r_{Na^+}/ r_{O^{2-}} = 0{,}72$. Si bien este modelo es muy sencillo y tiene numerosas limitaciones (especialmente cuando los sólidos a describir se apartan significativamente de un modelo netamente iónico), en una primera aproximación se esperaría que, debido a su gran tamaño, la inserción de Na^+ tenga lugar en sitios octaédricos y no en los sitios tetraédricos 8a donde se inserta el Li^+. Nos hemos propuesto verificar esta hipótesis intentando intercalar iones Na^+ al polarizar un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ con x→0 a 0,6 V durante 1 hora en NaCl 0,1 M. Posteriormente, hemos buscado cambios en la estructura cristalina mediante DRX como confirmación de la inserción.

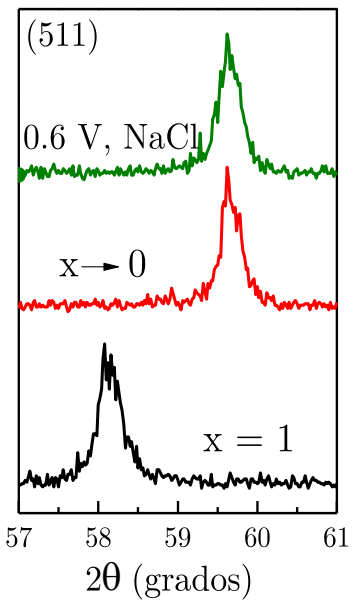


Figura 5.19. Patrones de DRX en el rango 2 de 57° a 61° (Cu-Kα) medidos sobre un electrodo de tinta de LMO luego de haber sido completamente descargado (x=1), completamente cargado (x→0) y polarizado durante 1 hora a 0,6 V en NaCl 0,1 M.

La posición del pico de difracción (511) en la Figura 5.19 no mostró ninguna modificación respecto patrón de DRX de la estructura delitiada, lo que indica que la polarización catódica del electrodo en NaCl no modificó la red cristalina. Esto nos lleva a inferir que no es posible intercalar iones Na^+ en el seno del cristal al potencial de inserción de Li^+. También hemos obtenido evidencia electroquímica de este hecho. La Figura 5.20 muestra sucesivas voltamperometrías cíclicas realizadas en una solución de NaCl 1 M sobre un electrodo de Pt-LMO inmediatamente luego de su preparación.

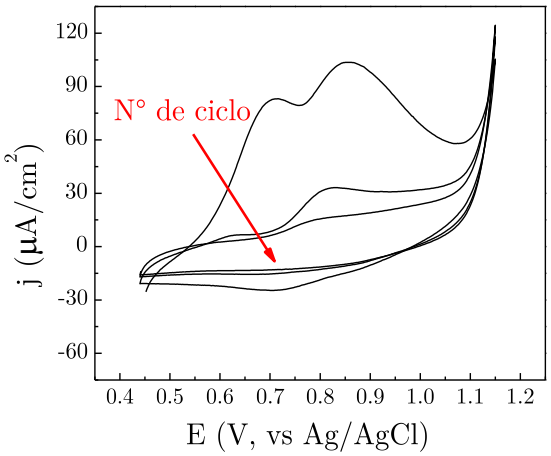


Figura 5.20. Voltamperometrías cíclicas sucesivas (3 ciclos) sobre un electrodo de Pt-$LiMn_2O_4$ en NaCl 1M. Velocidad de barrido: 2 mV/s.

Los dos picos anódicos típicos del LMO en la ventana de potencial barrida pueden ser observados solamente durante el primer ciclo, indicando la oxidación de Mn^{III} a Mn^{IV} y consecuente extracción de litio de la red cristalina. Ya para el ciclo 2, estos aparecen desplazados hacia potenciales menores y disminuidos en intensidad, desapareciendo por completo en el ciclo 3. Se observa, además, un pequeño pico en la rama catódica alrededor de 0,70 V luego del primer ciclo, que desaparece a partir del ciclo 2. Estos resultados sugieren que la mayor parte del contenido de litio de la espinela que se extrajo durante el primer ciclo se alejó del electrodo difundiendo hacia el seno de la solución sin posibilidad de reinsertarse. Sin embargo, la fracción que permaneció adsorbida en la doble capa pudo ser reinsertada dentro del cristal durante el proceso de reducción, generando el pico catódico. La ausencia de actividad redox para los iones Mn^{III} y Mn^{IV} en el óxido después del ciclo 2 que da lugar a una voltamperometría cíclica plana, constituye otra evidencia de que los iones Na^+ en solución no pueden

insertarse en la estructura cristalina del LMO entre 0,4 V y 1,15 V vs. Ag/AgCl (KCl 3M).

Sin embargo, cuando se amplía la ventana de potencial de la voltamperometría cíclica por el extremo catódico, esto no resulta así. La Figura 5.21 exhibe sendas CVs de un electrodo de LMO realizadas en NaCl 0,1 M (rojo) y LiCl 0,1M (negro) barriendo una ventana de potencial desde -0,8 V hasta 1,1 V vs Ag/AgCl. La voltamperometría en LiCl 0,1 M es similar a la presentada en la Figura 3.3, en la que pueden apreciar tres pares de picos; los dos pares a 0,78 V / 0,91 V y 0,93 V/ 1,01 V que se corresponden con la entrada y salida de iones Li^+ de los sitios tetraédricos 8a de la estructura cristalina del $LiMn_2O_4$ y el par a -0,08 V / -0,34 V atribuido intercalación de iones Li^+ en los sitios octaédricos 16c debido a la formación de dominios de la fase tetragonal $Li_{1+x}Mn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$). En contraste, la CV en NaCl presenta sólo un par de picos a -0,137 V y 0,1 V, atribuido a la inserción de Na^+ en sitios octaédricos por generación de $LiNa_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$)[40,41]. La intercalación de Na^+ en sitios octaédricos también podía ser anticipada mediante el criterio de relación de radios $r_{Na^+}/\ r_{O^{2-}} = 0{,}72$ en el marco del modelo de empaquetamiento compacto para la descripción de sólidos cristalinos, discutido previamente.

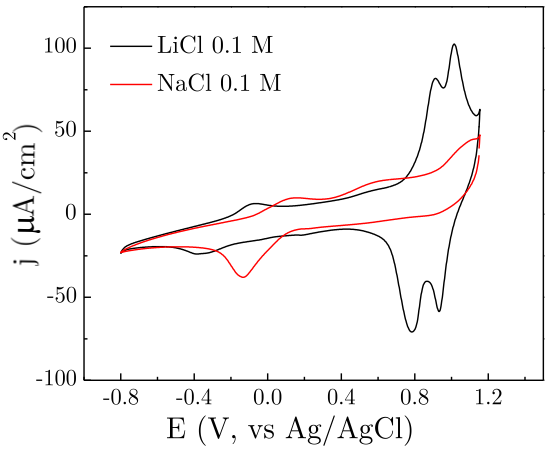


Figura 5.21. Voltamperometrías cíclicas sobre un electrodo de Pt-LMO realizadas en LiCl 0,1M (negro) y NaCl 0,1 M (rojo) a una velocidad de barrido de 2 mV/s.

Adsorción de iones Na^+ en LMO

Si bien los iones Na^+ no se intercalan en el seno de la estructura cristalina del LMO al potencial de inserción de Li^+, es de interés evaluar el efecto que

tienen sobre la superficie del electrodo. Para ello, hemos estudiado la composición superficial del electrodo de Pt-LMO en presencia de iones Li^+ y Na^+. La Figura 5.22 corresponde al espectro XPS en la región del Mn 3p luego de procesos completos de carga y descarga del electrodo en LiCl 0,1 M conteniendo distintas concentraciones de NaCl.

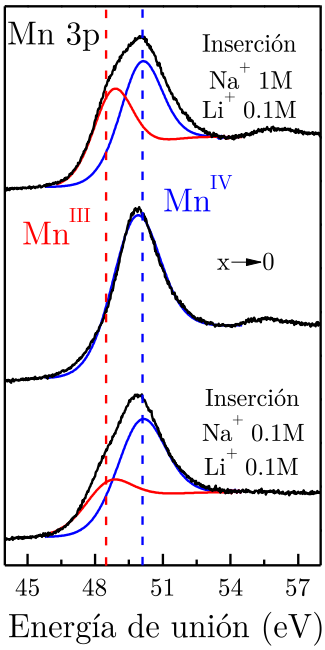


Figura 5.22. Espectros XPS en la región de la señal Mn 3p medidos sobre un electrodo de Pt-LMO. De abajo hacia arriba los espectros corresponden a: electrodo inicialmente cargado luego de polarización a 0,6 V en solución de Li^+, Na^+ = 0,1 M, electrodo inicialmente descargado luego de la polarización a 1,1 V en solución de Li^+= 0,1 M (al que se refiere como x→1), electrodo inicialmente cargado luego de polarización a 0,6 V en solución de Li^+= 0,1 M y Na^+ = 1 M.

En presencia de Na^+, la respuesta de la superficie en términos de las cantidades relativas de Mn^{III} y Mn^{IV} es la misma que la observada al realizar la carga y descarga en LiCl 0,1 M (Figura 5.13): luego de la carga del electrodo la superficie expone hacia la solución sólo Mn^{IV} mientras que luego de la descarga expone partes iguales de Mn^{III} y Mn^{IV}, congruente con la salida y entrada de iones Li^+ desde y hacia la estructura cristalina, respectivamente. No obstante, al trabajar con electrolitos conteniendo iones Na^+, hemos observado que una fracción de estos permanece adsorbida sobre la superficie del electrodo incluso luego de haberlo enjuagado. La Figura 5.23 muestra la señal del espectro XPS del electrodo en la región Na 1s posterior a etapas de descarga potenciostática realizada en distintos electrolitos, según se indica en la Figura. El espectro

posterior a la descarga realizada en Li^+ 0,1 M fue tomado como medida "blanco", cuya ausencia de señal indica que inicialmente el electrodo no contenía iones Na^+ en su superficie.

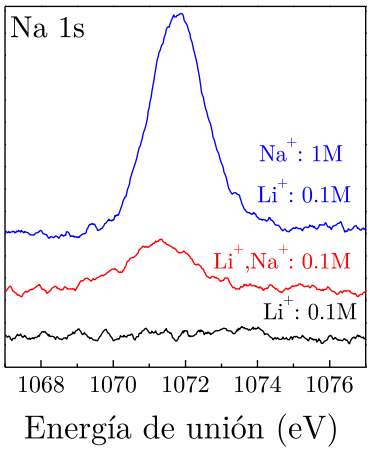


Figura 5.23. Espectros XPS en la región de la señal Na 1s medidos sobre un electrodo de Pt-LMO. De abajo hacia arriba los espectros corresponden a: electrodo inicialmente cargado luego de polarización a 0,6 V en solución de Li^+ = 0,1 M; electrodo inicialmente cargado luego de la polarización a 0,6 V en solución de Li^+, Na^+ = 0,1 M; electrodo inicialmente cargado luego de la polarización a 0,6 V en solución de Li^+ = 0,1 M y Na^+ = 1 M.

Al trabajar en electrolitos conteniendo Na^+, se observó una señal XPS en la región Na 1s proporcional a la concentración de estos iones en solución. En un principio, se pensó en la posibilidad de un enjuague deficiente de la superficie del electrodo, pero esta hipótesis quedó rápidamente descartada debido a la ausencia de contraiones Cl^- adsorbidos.

La Figura 5.24 muestra los espectros XPS en las regiones de Mn 3p (izquierda) y Na 1s (derecha) de la superficie de un electrodo de $Li_xMn_2O_4$ antes y después de 1 hora de polarización en NaCl 0,1 M (y ausencia de Li^+) a 0,6 V. Inicialmente, la superficie del electrodo delitiado expone solo Mn^{IV} y no contiene iones sodio adsorbidos. Después del tratamiento electroquímico, se evidenció adsorción de Na^+ por aparición de señal XPS en la región del Na 1s (nuevamente, con ausencia de Cl^- en la superficie) conjuntamente con la aparición de Mn^{III}. Esto indica que la polarización catódica ocasiona la reducción electroquímica de la superficie y los cationes sodio se adsorben de modo de compensar el defecto de carga positiva sobre ella. Dado que la adsorción de iones Li^+ sobre la superficie del electrodo es el preludio de su posterior intercalación en el sólido, la adsorción competitiva de iones Na^+ es un aspecto muy relevante con potencial efecto en la cinética de los procesos interfaciales.

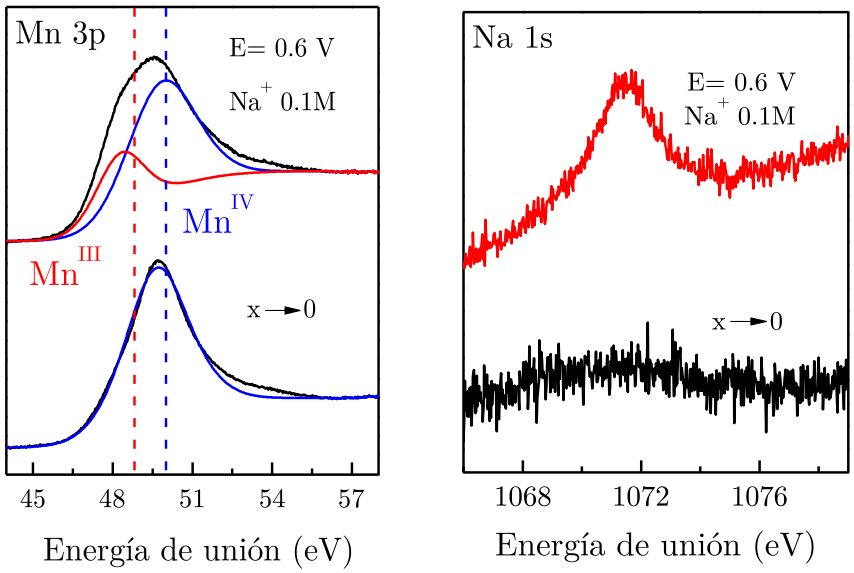


Figura 5.24. Espectros XPS en las regiones Mn 3p (IZQUIERDA) y Na 1s (DERECHA) de un electrodo de Pt-LMO inicialmente cargado antes (espectro de abajo) y después (espectro de arriba) de 1h de polarización catódica a 0,6V en NaCl 0,1M. No se encontró evidencia de átomos de cloro sobre la superficie del electrodo en ninguno de los experimentos.

La Figura 5.25 muestra dos voltamperometrías cíclicas realizadas sobre un electrodo de $LiMn_2O_4$ en LiCl 0,1 M llevadas a cabo antes (línea punteada) y después (línea completa) de ciclar el electrodo en NaCl 0,1 M. La carga calculada a partir de la corriente integrada en la CV después del ciclado en NaCl 0,1 M, mostró una caída en un 50% con respecto a la carga inicial y no pudo recuperarse incluso después de 10 ciclos en LiCl 0,1 M. Adicionalmente, se observa un incremento en la separación entre los máximos de cada par de picos anódicos y catódicos, en línea con una cinética de intercalación más lenta.

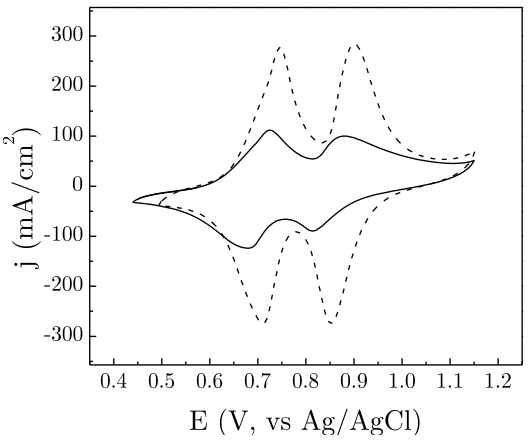


Figura 5.25. Voltamperometrías cíclicas sobre un electrodo de Pt-LMO realizadas en LiCl 0,1M antes y después (línea completa) de haber sido ciclado sucesivas veces en NaCl 0,1 M. Velocidad de barrido: 2 mV/s.

Estos resultados sugieren el bloqueo irreversible de los sitios superficiales de adsorción de litio por parte de iones sodio afectando negativamente la cinética de intercalación de Li^+, aspecto que será explorado y discutido en el siguiente capítulo.

5. 3 Conclusiones

En este capítulo, se presentó un estudio sobre los fenómenos que ocurren tanto en el seno de la estructura cristalina de electrodos de $LiMn_2O_4$ como en su superficie, conforme se efectúa la inserción reversible de iones Li^+ desde electrolitos acuosos. A partir de patrones de difracción de rayos X medidos sobre electrodos $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en distintos estados de carga, se confirmó la inserción de Li^+ desde soluciones acuosas (incluyendo salmuera natural) que ocurre con expansión isotrópica de la red cristalina del LMO. Adicionalmente, se encontró evidencia de las tres fases cristalinas cúbicas de grupo espacial F3dm para electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 < x \leq 1$) en distintos estados de carga, determinándose parámetros de red muy cercanos a los hallados en literatura.

La superficie de los electrodos mostró retención de su composición luego de terminado el tratamiento electroquímico y aun después de ser removido del electrolito para las mediciones ex situ de XPS y UPS en UHV. Se definió el estado de carga superficial en términos de la proporción de Mn^{III} y Mn^{IV} determinados a partir del análisis de la señal XPS Mn 3p y se encontró una enorme correlación entre éste y el potencial de polarización del electrodo. En el extremo descargado, se encontró en superficie aproximadamente la misma cantidad de Mn^{III} y Mn^{IV}, y se observó una disminución continua de la componente asignada a Mn^{III} (con consecuente aumento de la componente Mn^{IV}), conforme se aumentó el estado de carga del electrodo. De ese modo, en el extremo cargado, sólo se observó Mn^{IV} sobre la superficie.

Los espectros de UPS permitieron estudiar la estructura electrónica superficial del LMO. Las bandas observadas fueron asignadas conforme al diagrama de bandas para un arreglo de iones Mn^{n+} en entorno octaédrico de aniones O^{2-}. La aparición de densidad electrónica en la banda nombrada como $\sigma^*(e_g)$ luego de efectuar la descarga del electrodo, constituyó otra vía de confirmación de la presencia de Mn^{III} sobre la superficie.

Las evidencias de Mn^{III} superficial, nos llevaron a evaluar la disolución de LMO en medio acuoso (pH neutro), contemplando una posible dismutación de iones Mn^{III} a Mn^{IV} y la especie soluble Mn^{2+}. Las determinaciones de Mn en solución realizadas mediante espectroscopía de emisión atómica revelaron que sólo el 0,17% del Mn total presente en el electrodo se disolvió luego de 55 ciclos de carga y descarga. Por otra parte, luego de sucesivos ciclos de carga y descarga, la evidencia de XPS y DRX descartó la acumulación de Mn^{III} en superficie y aparición de la fase $Li_2Mn_2O_4$, respectivamente. Por estas razones, hemos descartado la disolución del electrodo y la sobrelitiación como vías principales de la pérdida de capacidad del electrodo observada en la Figura 3.10. Creemos que su origen más bien reside en los cambios estructurales que tienen lugar durante ciclos de carga y descarga del electrodo, evidenciados en el patrón de difracción obtenido luego de 55 ciclos, aunque esta hipótesis requiere mayor estudio.

Cuando se trabajó con electrolitos conteniendo iones Na^+, se pudo ver mediante DRX y voltamperometría cíclica que estos no logran ser insertados en la estructura cristalina del LMO al mismo potencial (en los mismos sitios) de inserción de iones Li^+. No obstante, es posible el intercambio de iones Na entre electrodos de LMO y una solución acuosa de NaCl a potenciales mucho más reductores, que se corresponden con la inserción de iones Na^- en los sitios intersticiales de coordinación octaédrica 16c. Esto evidencia la importancia de trabajar en una ventana de potencial restringida a fin de lograr la extracción selectiva de LiCl desde salmuera natural.

Sin embargo, aún restringiendo la ventana de potencial, la presencia de iones Na^- en solución representa un potencial problema, dado que nuestra evidencia de XPS mostró la adsorción de estos iones sobre la superficie del electrodo. Al trabajar con electrolitos conteniendo únicamente iones Na^+ e intentar realizar la descarga del electrodo, pudo confirmarse que la reducción tiene lugar sólo en la superficie y los iones Na se adsorben en ella de modo de compensar la falta de carga positiva en la reducción de Mn^{IV} a Mn^{III}. Se observó que esto ocasiona una disminución en el número de sitios redox superficiales manifestado en una pérdida de carga al comparar dos voltamperometrías cíclicas realizadas sobre un electrodo en contacto con LiCl 0,1 M antes y después de haber sido ciclado en NaCl 0,1M. Esto constituye un fuerte indicio de la adsorción competitiva de iones Na^+ sobre la superficie del electrodo con bloqueo

parcial de los sitios de adsorción superficiales de iones Li^+. Este escenario, nos lleva directamente a preguntarnos acerca del impacto en la cinética de intercalación de Li^+ que tiene la adsorción de iones Na^+ sobre la superficie del LMO, aspecto que será abordado en el siguiente capítulo.

5. 4 Experimental

Los estudios de composición superficial y estructura electrónica presentados en este capítulo fueron realizados sobre electrodos de $LiMn_2O_4$ policristalino obtenidos mediante la técnica PLD sobre sustrato de acero inoxidable 316 o Pt y electrodos de Pt-$LiMn_2O_4$ preparados por descomposición térmica de soluciones de $LiNO_3$ y $Mn(NO_3)_2$ acorde a lo descripto en el capítulo 2.

Para los estudios estructurales realizados mediante difracción de rayos X (DRX), se utilizaron electrodos obtenidos revistiendo sustratos planos de acero inoxidable 316 o Pt con una tinta 80% p/p de $LiMn_2O_4$ (Sigma Aldrich, grado de batería), 10% de PVDF (Sigma Aldrich) y 10% de carbón Vulcan X-72 (Cabot Corp.) suspendido en N-metilpirrolidona (Sigma Aldrich), a los que se hará referencia como "electrodos de tinta de LMO".

Las experiencias electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de tres electrodos, utilizando un contraelectrodo de polipirrol y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl) (todos los potenciales en el presente capítulo se encuentran citados con respecto a dicha referencia). El potencial y/o corriente fueron controlados mediante un potenciostato Autolab PGSTAT 30 (Autolab, Ecochemie, Holanda) equipado con el software Nova 1.10.

Los distintos estados de carga en los electrodos empleados en estudios de superficie, fueron alcanzados mediante delitiación parcial del $LiMn_2O_4$ aplicando un potencial constante hasta que la corriente cayó por debajo del 1% de su valor inicial. En los electrodos de tinta de LMO, los distintos estados de carga se alcanzaron por delitación parcial de $LiMn_2O_4$ mediante la técnica GITT, aplicando un pulso de corriente constante de 0,5 mA/cm^2 durante 10s y abriendo el circuito durante 30s hasta alcanzar el potencial de corte correspondiente a la composición deseada. Posterior al tratamiento electroquímico, el correspondiente electrodo de $Li_xMn_2O_4$ ($0 \leq x \leq 1$) fue

enjuagado con agua MilliQ, secado con flujo de N_2 puro y posteriormente inspeccionado ex situ ya sea mediante XPS, UPS o DRX.

Las mediciones de XPS se realizaron dentro de una cámara de ultra alto vacío (UHV) con una presión base inferior a $5x10^{-10}$ mbar. La cámara de análisis posee un espectrómetro SPECS, con un analizador de hemiesférico de 150 mm de radio y un detector de nueve canales. Los espectros se adquirieron en sustratos conductores con conexión a tierra a energía de paso constante de 20 eV usando una fuente de Mg-Kα (1253,6 eV) operada a 12,5 kV y 20 mA con un ángulo de detección de 30° con respecto a la normal de la muestra.

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro de polvo SIEMENS D5000, radiación Cu- Kα ($\lambda = 1{,}54056$ Å). Los espectros se registraron en un intervalo de 2θ de 15° a 90° con un paso de 0,02° y un tiempo de recuento de 1s/punto.

5. 5 Referencias

1. Thackeray, M. M., David, W. I. F., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Lithium insertion into manganese spinels. *Mater. Res. Bull.* **18,** 461–472 (1983).

2. Thackeray, M. M., Johnson, P. J., de Picciotto, L. A., Bruce, P. G. & Goodenough, J. B. Electrochemical extraction of lithium from $LiMn_2O_4$. *Mater. Res. Bull.* **19,** 179–187 (1984).

3. David, W. I. F., Thackeray, M. M., De Picciotto, L. A. & Goodenough, J. B. Structure refinement of the spinel-related phases $Li_2Mn_2O_4$ and $Li_{0.2}Mn_2O_4$. *J. Solid State Chem.* **67,** 316–323 (1987).

4. Rossouw, M. *et al.* Structural aspects of lithium-manganese-oxide electrodes for rechargeable lithium batteries. *Mater. Res. Bull.* **25,** 173–182 (1990).

5. Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., Maeda, H. & Abe, M. Topotactic Li^+ insertion to λ-MnO_2 in the aqueous phase. *Langmuir* **5,** 150–157 (1989).

6. Kanoh, H. AC Impedance Analysis for Li^+ Insertion of a Pt-MnO_2 Electrode in an Aqueous Phase. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 2610 (1996).

7. Yang, X. Q. *et al.* In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies of the Phase Transitions in $Li_xMn_2O_4$ Cathode Materials. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2,** 157 (1999).

8. Ohzuku, T., Kitagawa, M. & Hirai, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *J. Electrochem. Soc.* **137,** 769 (1990).

9. Aurbach, D. *et al.* The Study of Surface Phenomena Related to Electrochemical Lithium Intercalation into Li_xMO_y Host Materials (M = Ni, Mn). *J. Electrochem. Soc.* **147,** 1322 (2000).

10. Bruce, P. G. & Cambridge University Press. *Solid State Electrochemistry*. (Cambridge University Press, 1995).

11. Edström, K., Gustafsson, T. & Thomas, J. O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochim. Acta* **50,** 397–403 (2004).

12. Mishra, S. & Ceder, G. Structural stability of lithium manganese oxides. *Phys. Rev. B* **59,** 6120–6130 (1999).

13. Berg, H., Go, K., Nola, B. & Thomas, J. O. Electronic structure and stability of the Li. **4,** 2813–2820 (1999).

14. Dong H, J., Shin, Y. J. & Oh, S. M. Dissolution of Spinel Oxides and Capacily Losses in 4 V. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 2204–2211 (1996).

15. Arora, P. Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **145,** 3647 (1998).

16. Hoshino, T. Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Fusion Eng. Des.* **88,** 2956–2959 (2013).

17. Intaranont, N., Garcia-Araez, N., Hector, A. L., Milton, J. A. & Owen, J. R. Selective lithium extraction from brines by chemical reaction with battery materials. *J. Mater. Chem. A* **2,** 6374–6377 (2014).

18. Lee, J., Yu, S.-H., Kim, C., Sung, Y.-E. & Yoon, J. Highly selective lithium recovery from brine using a λ-MnO_2–Ag battery. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15,** 7690 (2013).

19. Trocoli, R., Bidhendi, G. K. & Mantia, F. La. Lithium recovery by means of electrochemical ion pumping: a comparison between salt capturing and selective exchange. *J. Phys. Condens. Matter* **28,** 114005 (2016).

20. Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. & Katoh, S. Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase. *Sep. Sci. Technol.* **28,** 643–651 (1993).

21. Trócoli, R., Battistel, A. & Mantia, F. La. Selectivity of a Lithium-Recovery Process Based on $LiFePO_4$. *Chem. - A Eur. J.* **20,** 9888–9891 (2014).

22. Tarascon, J. M., Guyomard, D. G., Wilkens, B., Mc Kinnon, W. R. & Barboux, P. Chemical and electrochemical insertion of Na into the spinel λMnO_2 phase. *Solid State Ionics* **57,** 113–120 (1992).

23. Marchini, F., Rubi, D., Del Pozo, M., Williams, F. J. & Calvo, E. J. Surface Chemistry and Lithium-Ion Exchange in $LiMn_2O_4$ for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. *J. Phys. Chem. C* **120,** 15875–15883 (2016).

24. Marchini, F., Calvo, E. J. & Williams, F. J. Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of $LiMn_2O_4$ in aqueous solutions. *Electrochim.*

Acta **(en prensa),** (2017).

25. Thackeray, M. M. Manganese oxides for lithium batteries. *Prog. Solid State Chem.* **25,** 1–71 (1997).

26. Björk, H., Gustafsson, T. & Thomas, J. O. Single-crystal studies of electrochemically delithiated $LiMn_2O_4$. *Electrochem. commun.* **3,** 187–190 (2001).

27. Cerrato, J. M., Hochella, M. F., Knocke, W. R., Dietrich, A. M. & Cromer, T. F. Use of XPS to Identify the Oxidation State of Mn in Solid Surfaces of Filtration Media Oxide Samples from Drinking Water Treatment Plants. *Environ. Sci. Technol.* **44,** 5881–5886 (2010).

28. Kochur, A. G. *et al.* Valence state of the manganese ions in mixed-valence $La_{1-x}Bi\beta Mn_{1+}x\delta O_3\gamma$ ceramics by Mn 2p and Mn 3s X-ray photoelectron spectra. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **185,** 175–183 (2012).

29. Eriksson, T. *et al.* Surface Analysis of $LiMn_2O_4$ Electrodes in Carbonate-Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **149,** A69 (2002).

30. Oku, M., Hirokawa, K. & Ikeda, S. X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **7,** 465–473 (1975).

31. Eriksson, T. $LiMn_2O_4$ as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface.

32. Wu, Q.-H., Thissen, A. & Jaegermann, W. Photoemission Spectroscopy and Electronic Structures of $LiMn_2O_4$. *Spectroscopy* **23,** 2202 (2006).

33. Gao, Y., Reimers, J. N. & Dahn, J. R. Changes in the voltage profile of $Li/Li_{(1+x)}Mn_{(2-x)}O_4$ cells as a function of x. *Phys. Rev. B* **54,** 3878–3883 (1996).

34. Krischok, S., Höfft, O. & Kempter, V. Interaction of alkali atoms with water multilayers adsorbed on TiO_2(110): A study with MIES and UPS. in *Surface Science* **532–535,** 370–376 (North-Holland, 2003).

35. Xia, Y. & Yoshio, M. An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 825 (1996).

36. Cho, J. & Thackeray, M. M. Structural Changes of $LiMn_2O_4$ Spinel Electrodes during Electrochemical Cycling. *J. Electrochem. Soc.* **146,** 3577 (1999).

37. Thackeray, M. M. *et al.* Structural Fatigue in Spinel Electrodes in High Voltage (4 V) $Li/Li_xMn_2O_4$ Cells. *Electrochem. Solid-State Lett.* **1,** 7–9 (1998).

38. Gurban, S. *et al.* Experimental determination of the inelastic mean free path (IMFP) of electrons in selected oxide films applying surface excitation correction. in *Surface and Interface Analysis* **38,** 624–627 (2006).

39. Ohzuku, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *J. Electrochem. Soc.* **137,** 769 (1990).

40. Sauvage, F., Laffont, L., Tarascon, J.-M. & Baudrin, E. Study of the Insertion / Deinsertion Mechanism of Sodium into $Na_{0.44}MnO_2$. *Inorg. Chem.* **46,** 3289–3294 (2007).

41. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135,** 1167–1176 (2013).

Capítulo 6

Aspectos cinéticos

6. 1 Introducción

La cinética de transporte de iones Li^+ en la matriz sólida del $LiMn_2O_4$, así como también en otros óxidos de metales de transición y compuestos carbonáceos, ha sido ampliamente estudiada en medio orgánico debido al uso de estos materiales en baterías de litio – ion y a la demanda imperante de mejorar los tiempos de carga y descarga de estos dispositivos. No obstante, poco es lo dicho sobre cuestiones cinéticas de este material en medio acuoso, motivo que impulsó nuestro trabajo en torno a los aspectos cinéticos de la intercalación de Li^+ en electrodos de $LiMn_2O_4$ orientado hacia la extracción selectiva de LiCl en este medio.

La mayoría de los estudios cinéticos realizados en medio orgánico asumen que la intercalación de Li^+ ocurre con "control difusional" dado por la lenta difusión de iones a través del sólido[1–6], siendo este el paso determinante en la cinética de intercalación. Sin embargo, numerosos trabajos han reportado resultados que no son compatibles con esta hipótesis. Muchos de estos casos, fueron discutidos en términos de un comportamiento anómalo atribuido a causas diversas tales como irregularidad en la geometría del material de electrodo o en el campo eléctrico aplicado[7,8]. Otros se han inclinado por interpretaciones diferentes al considerar que no es la difusión de iones en la matriz del óxido lo que controla la cinética de intercalación sino el proceso de transferencia de carga o, en otros casos, la resistencia interna de la celda[9,10]; sin ahondar demasiado en la razón de este comportamiento.

Los procesos de transferencia de carga e intercambio iónico que tienen lugar en la interfase de electrodos de $LiMn_2O_4$, han sido vastamente caracterizados en medio orgánico mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)[11–14]. Los estudios análogos en medio acuoso son escasos y ciertamente ninguno de ellos utiliza salmuera natural[15,16].

En una primera parte del presente capítulo, se mostrarán y discutirán transitorios de corriente correspondientes a la inserción y extracción de iones litio en

electrodos de Pt-LMO desde LiCl acuoso y salmuera natural. Hemos analizado estos resultados en términos de un modelo de difusión acotada, en línea con una cinética limitada por la difusión de iones a través del sólido que tiene lugar en este medio. Luego, se presentará un estudio sistemático realizado mediante EIS sobre electrodos de $Li_XMn_2O_4$ en contacto con soluciones acuosas de LiCl y salmuera natural[17]. En éste, hemos evaluado el efecto del potencial de electrodo y la concentración de iones de litio en el electrolito sobre el proceso interfacial de transferencia de carga, racionalizando los resultados obtenidos en el marco del modelo de adsorción-intercalación propuesto por Peter Bruce[18].

La evidencia estructural y espectroscópica presentada en el capítulo anterior[19,20], demuestra que los iones sodio presentes en el electrolito no logran insertarse en el seno de la estructura cristalina del LMO pero permanecen adsorbidos sobre su superficie. Esto nos llevó a considerar la posibilidad de un bloqueo parcial de sitios superficiales de adsorción de iones Li^+ con consecuente impacto negativo en la cinética de intercalación. Por esta razón, mediante EIS hemos también hemos estudiado el efecto que tiene la presencia de Na^+ en la interfase de electrodos de LMO sobre la cinética de los procesos interfaciales asociados a la intercalación de Li^+ en este material [17].

6. 2 Resultados y discusión

6.2.1 Transporte de Li^+ en electrodos de $LiMn_2O_4$

Modelo de difusión acotada y coeficiente de difusión de Li^+ en $LiMn_2O_4$

Hasta alcanzar un sitio tetraédrico en la red cristalina del LMO, los iones litio en solución primero difunden a través del electrolito hacia la superficie del electrodo, donde pierden su esfera de hidratación. Luego, se adsorben en sitios superficiales que son, a su vez, puerta de entrada hacia canales tetraédricos en el seno de la espinela. Una vez adsorbidos, los iones finalmente difunden a través del sólido hasta ocupar

un sitio definido en la estructura. De todos estos eventos, la difusión en el sólido resulta ser el más lento y, por lo tanto, controlante de la cinética de intercalación[21].

Se realizaron saltos de potencial de oxidación y reducción (a 1,1 V y 0,6 V vs. Ag/AgCl, KCl 3M, respectivamente) sobre un electrodo de Pt-$LiMn_2O_4$ en contacto con LiCl 0,1M y salmuera natural. En la Figura 6.1 se presentan los transitorios de corriente resultantes de dichas experiencias.

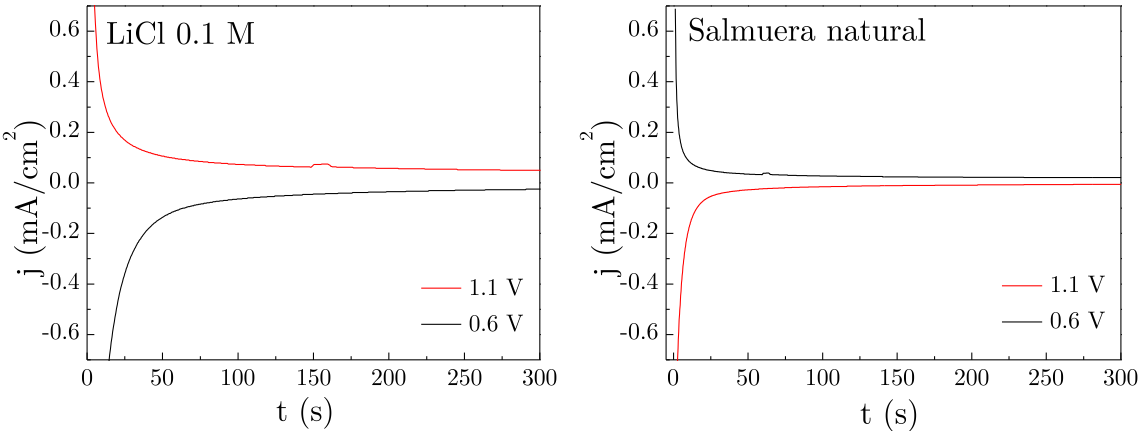


Figura 6.1. Cronoamperometría sobre electrodos de LMO policristalino depositado por PLD en LiCl 0,1 M (IZQUIERDA) y salmuera natural (DERECHA) luego de saltos potenciostáticos a 0,6 V (curva negra) y 1,1 V (curva roja)

La suposición de un transporte de Li^+ en $LiMn_2O_4$ controlado por difusión implica que, al realizar un salto potenciostático apartando el sistema de su situación de equilibrio inicial, la concentración superficial de litio en la interfase entre el electrodo y el electrolito se equilibrará rápidamente. El agotamiento y acumulación instantánea de litio en la superficie del electrodo causada por la difusión de iones en el sólido desde y hacia la interfase, será compensada por la difusión de iones desde y hacia el electrolito, respectivamente (asumiendo que no hay migración de iones a través de la SEI, dada su ausencia confirmada por XPS). Si se supone que el material del electrodo es homogéneo, la fuerza impulsora para el transporte de litio será únicamente su gradiente de concentración a través del electrodo.

Al realizar un análisis de la difusión de iones litio dentro de un cristal de LMO, es importante tener cuenta las dimensiones del mismo. La difusión de iones se denomina "semi infinita" cuando estos difunden en un medio (cristal, film) cuyo espesor (l) es mucho mayor que la distancia difusional característica $(D^*t)^{1/2} << l$ y la concentración de iones litio en el seno de la fase se considera constante; dando lugar a perfiles de concentración de esta especie que penetran "infinitamente" dentro del material. En estas condiciones, la corriente eléctrica límite en el electrodo

(cuando t << $l^2/\widetilde{D}_{Li^+}$) estará dada por la relación de Cottrell (ecuación 6.1), en la que A es el área del electrodo electroquímicamente activa, $\widetilde{D}_{Li^+}$ es el coeficiente de difusión química de Li^+ en el sólido, l es el espesor de penetración y c^l y c^0 representan las concentraciones de Li^+ en la superficie del electrodo antes y después de alcanzar el equilibrio, luego de un salto potenciostático.

$$I(t) = F.A \left(c^1 - c^0 \right) \left(\frac{\widetilde{D}_{Li^+}}{\pi\, t} \right)^{1/2} \qquad (6.1)$$

Para esta situación, la ecuación de Cottrell predice una dependencia lineal I vs $t^{-1/2}$, dando lugar a una recta que pasa por el origen.

La Figura 6.2 muestra la relación de j vs $t^{-1/2}$ para las cronoamperometrías de la Figura 6.1. En línea punteada se extienden las rectas que surgen de las regiones en las que j y $t^{-1/2}$ se relacionan linealmente. Fácilmente puede verse que estas rectas intersecan el eje $t^{-1/2}$ en valores mayores a cero, apartándose de lo que predice la relación de Cottrell.

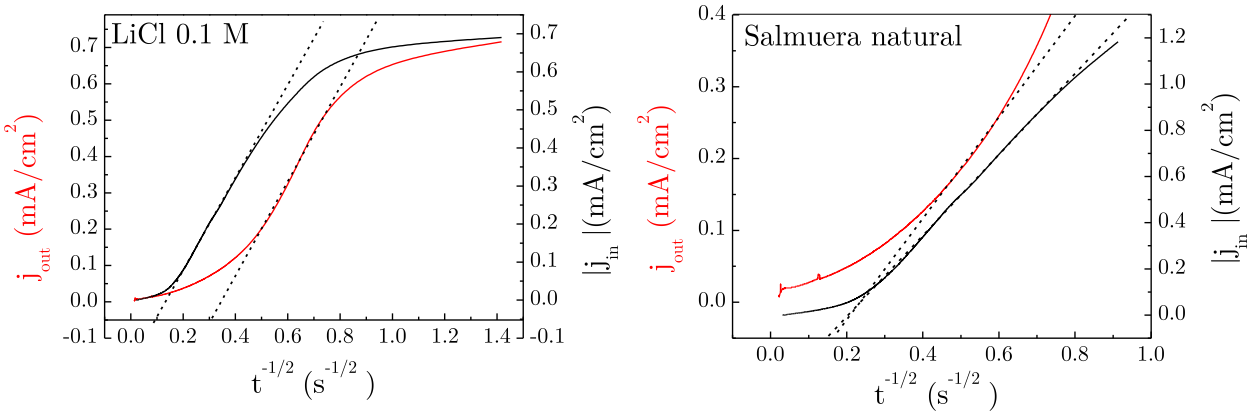


Figura 6.2. Gráfica de Cottrell, j vs $t^{-1/2}$ para los transitorios de la Figura 6.1. j_{in} corresponde al transitorio de descarga mientras que j_{out} al transitorio de carga.

En contraste con el modelo de difusión semi infinita, cuando la difusión ocurre en un cristal lo suficientemente pequeño tal que las distancias difusionales son comparables a las dimensiones del mismo, la concentración de iones litio en el seno del cristal no es constante y los perfiles de concentración que se extienden desde la superficie hacia el seno de la partícula en todas las direcciones del espacio, colapsan en algún punto de su interior.

Van Buren *et. al.* propusieron un modelo para la difusión isotrópica acotada en tres dimensiones [22,23], que puede ser aplicado para describir la difusión de iones litio

en un cristal de LMO de dimensiones nanoscópicas. Este modelo permite estimar el coeficiente de difusión de la especie en cuestión mediante un método sencillo, a partir de los transitorios de corriente en un salto potenciostático. Según el modelo, la línea recta dada por I vs $t^{-1/2}$ interseca al eje de las abscisas en valores específicos relacionados con la geometría de las partículas donde ocurre la difusión [23]. Dicha intersección refleja la interferencia de perfiles difusionales en las tres dimensiones dentro del cristal y se predice la relación:

$$\lambda = \frac{a}{\sqrt{\widetilde{D}_{Li} t}} \qquad (6.2)$$

En la ecuación 6.2, λ es un factor geométrico (que vale 1,77 y 2,26 para geometrías esférica y cúbica, respectivamente), a es la distancia característica en el cristal según su geometría que da cuenta del tamaño del mismo (el radio en una partícula esférica, el lado en una partícula cúbica), $\widetilde{D}_{Li}$ es el coeficiente de difusión química de los iones litio en el cristal y t es el tiempo para el cual i=0, que se obtiene por extrapolación de la porción lineal de I vs $t^{-1/2}$.

La inspección por microscopía SEM de los cristales de LMO en los electrodos utilizados (Figura 2.10) muestra un tamaño promedio de cristalita de 100 nm y una geometría que puede aproximarse como intermedia entre esférica y cúbica. Tomando λ=2 como valor correspondiente a una geometría de cristales entre esférica y cúbica, las intersecciones de las rectas de la Figura 6.2 con el eje $t^{1/2}$ y la dimensión media de los cristales a = 100 nm; se estimó, mediante la ecuación (4.2), un coeficiente de difusión promedio de iones litio en la estructura del LMO de $\widetilde{D}_{Li}$ = 8,4*10^{-10} cm^2/s en LiCl 0,1 M y $\widetilde{D}_{Li}$ = 6,0*10^{-10} cm^2/s en salmuera natural; la diferencia entre ambos valores es parte del error asociado a la determinación. La discrepancia entre la intersección en el eje de abscisas dada por el transitorio de carga y el de descarga (que es más notoria en LiCl), puede ser atribuida a la historia previa del electrodo. Es decir, para un tiempo determinado del salto potenciostático, la corriente catódica de un electrodo parcialmente descargado, resulta menor que la corriente anódica de un electrodo completamente descargado. Por otra parte, la corriente a tiempos muy cortos es mucho menor (y constante) que la esperada según la tendencia lineal. A grandes rasgos, este efecto se explica por la influencia predominante de la caída óhmica entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia a tiempos cortos, que causa una disminución en el sobrepotencial efectivo del electrodo en la etapa inicial del salto[24].

Los coeficientes de difusión de iones Li^+ en LMO determinados a partir de nuestros transitorios, se encuentran en excelente concordancia con los informados en literatura para la inserción/extracción de iones litio desde/hacia electrolitos no acuosos[25,26] y resultan hasta 5 órdenes de magnitud menores que los reportados para la difusión de Li^+ a través de soluciones acuosas de LiCl y agua de mar[27,28]. Nuestros transitorios de corriente pudieron ser analizados en el marco de un modelo de difusión acotada de iones Li^+ en el cristal, lo que va en línea con una cinética de intercalación desde soluciones acuosas controlada por la difusión de iones en el sólido. La discrepancia con ciertos estudios realizados en electrolitos orgánicos y mencionados en la introducción de este capítulo, puede deberse a que en dicho medio se forma, con sucesivas cargas y descargas del electrodo, la mencionada capa de productos de reacción entre el electrodo y el electrolito (SEI, *Surface Electrolyte Interface*) que, si bien es conductora de iones litio, su conductividad eléctrica es muy pobre, aumentando la resistencia interna de la celda.

Limitación difusional y pérdida de capacidad reversible

En esta sección se abordan las consecuencias en la performance electroquímica del material debido a limitaciones cinéticas de intercalación dada por la lenta difusión de iones litio en la red cristalina del electrodo. La Figura 6.3 muestra 5 ciclos de carga y descarga galvanostática realizados sobre electrodos de Pt-LMO en LiCl 0,1 M a distintas densidades de corriente: $\pm$ 2,5 mA/cm^2 (curva negra) y $\pm$ 0,5 mA/cm^2 (curva roja).

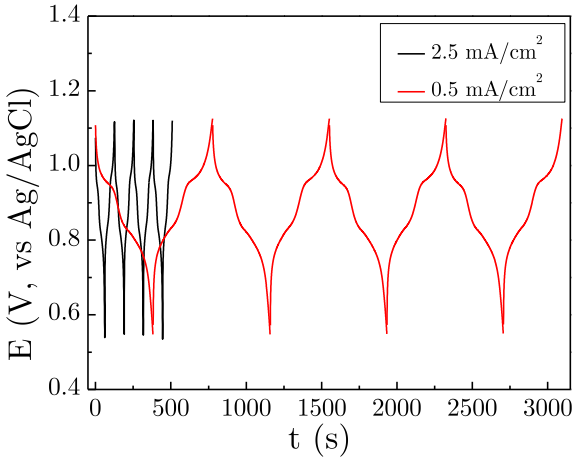


Figura 6.3. Evolución del potencial de un electrodo de Pt-LMO durante los procesos de carga y descarga galvanostática distintas corrientes: $\pm$ 0,5 mA/cm^2 (rojo) y $\pm$ 2,5 mA/cm^2 (negro).

El tiempo total requerido para completar los 5 ciclos a ± 2,5 mA/cm^2 es aproximadamente la sexta parte del tiempo necesario para completarlos a ± 0,5 mA/cm^2. No obstante, el menor tiempo requerido al emplear altas corrientes trae aparejado una significativa pérdida de capacidad.

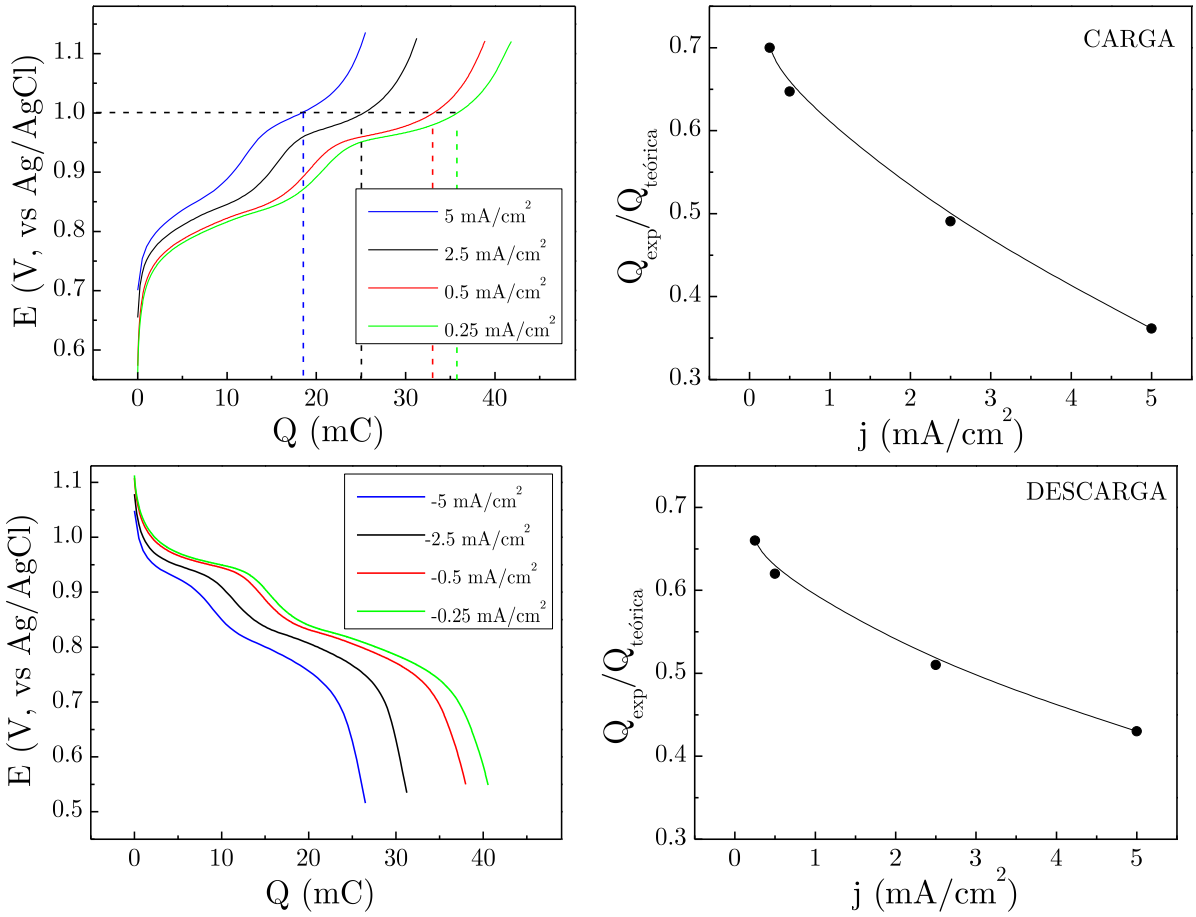


Figura 6.4. IZQUIERDA: Curvas galvanostáticas de carga (arriba) y descarga (abajo) en función de la capacidad de un electrodo de Pt-LMO realizados a distintas corrientes en LiCl 0.1 M. En línea punteada se señala la capacidad del electrodo cuando el potencial del electrodo es 1 V. DERECHA: Relación entre la capacidad experimental y teórica en función de la densidad de corriente de carga y descarga. La capacidad teórica fue calculada en base a la cantidad de material depositado sobre el electrodo.

En la Figura 6.4 se exhiben curvas galvanostáticas de carga y descarga efectuadas a distintas corrientes en función de la carga circulada, junto con la representación de la disminución en la capacidad experimental al aumentar la densidad de corriente. Este comportamiento es común a muchos compuestos de intercalación como el LMO que son típicamente utilizados como materiales de cátodo de baterías de Litio-ion, por lo que es bien conocido en ese contexto[29]. Adicionalmente, puede verse que cuanto mayor es la velocidad de carga, la curva de

potencial se ve desplazada arriba. La relación entre la magnitud de la corriente aplicada y el perfil de potencial de electrodo a lo largo del proceso se atribuye a la caída óhmica debido a que la resistencia de la celda es constante para un dado estado de carga, por lo que aplicar una corriente mayor genera un mayor sobrepotencial[21].

La pérdida de capacidad observada cuanto mayor es la densidad de corriente es un reflejo directo de la limitación en la cinética de intercalación dada por la lenta difusión de iones litio en el sólido. Al fijar un valor de corriente, se establece la velocidad del proceso faradaico de interés. Analizando particularmente el proceso de carga, sucede que a corriente más grande, mayor será el número de electrones por unidad de tiempo que abandonen el electrodo de LMO, incrementando el flujo de iones litio que difunden desde el seno del electrodo hacia su superficie en contacto con el electrolito. Pero este paso resulta más lento que los subsiguientes, limitando la velocidad global del proceso. Cuando la velocidad a la que ocurre el proceso de interés no logra satisfacer el flujo de electrones impuesto externamente, el potencial de electrodo sufre un rápido incremento a fin de encontrar otro proceso faradaico desde el cual extraer electrones: la evolución de O_2 de la espinela u oxidación del electrolito en el extremo anódico y la sobrelitiación del óxido en el extremo catódico, tal como se abordó en el capítulo 3. Por lo tanto, a mayor velocidad de carga, sólo los iones litio más próximos a la interfase electrodo/electrolito lograrán difundir hacia ella y luego hacia la solución. De modo análogo, a mayor corriente de descarga, los iones intercalados no tienen el tiempo suficiente para difundir en el sólido y distribuirse homogéneamente en él. Para ambos casos, puede resumirse que cuanto mayor es el módulo de la corriente fijada, menor es la fracción activa del electrodo, ocurriendo lo que se conoce como "pérdida de capacidad reversible"[21,29].

6.2.2 Procesos de transferencia de carga en la interfase de electrodos de $LiMn_2O_4$ en contacto con electrolitos acuosos y salmuera natural

Efecto del potencial de electrodo y de la concentración de Li^+ en la cinética de transferencia de carga

Se llevó a cabo un estudio sistemático de la intercalación reversible de litio en la interfase de electrodos de Pt-LMO en contacto con distintos electrolitos acuosos (incluyendo salmuera natural) realizado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). La Figura 6.5 exhibe diagramas de Nyquist en el plano complejo para las medidas de impedancia electroquímica de la interfase LMO/electrolito en contacto con soluciones acuosas de LiCl de diferente molaridad y con salmuera natural del salar Olaroz (Jujuy, Argentina). En todos los casos estudiados, los diagramas exhiben un semicírculo achatado a altas frecuencias y una región difusional que fue caracterizada mediante un elemento de ángulo de fase constante (CPE) a bajas frecuencias. Los valores de los distintos elementos de circuito equivalente que surgen del ajuste de estos datos experimentales se resumen en la Tabla A6.1 (ver anexo).

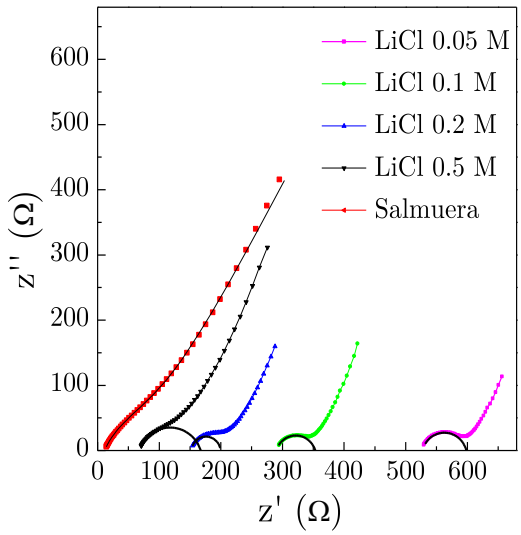


Figura 6.5. Diagramas de Nyquist (frecuencias entre 5 kHz y 0,1 Hz) en el plano complejo para la impedancia electroquímica de electrodos de Pt-LMO polarizados a 0,7 V vs Ag/AgCl en contacto con soluciones acuosas de LiCl de diferentes concentraciones y salmuera natural. Eac = 10mV. Los datos fueron ajustados de acuerdo al circuito de Randles modificado del esquema 6.1.

Es importante destacar la diferencia entre nuestros resultados y los obtenidos en experimentos análogos realizados sobre LMO en contacto con electrolitos no acuosos. En dicho medio, estas gráficas se caracterizan por presentar dos semicírculos[30,31] debido a que los iones litio, además de difundir a través de la solución y de la estructura cristalina, deben atravesar la capa superficial de productos de descomposición del óxido y el electrolito (SEI). Sin embargo, en medio acuoso observa sólo un semicírculo, siendo esto congruente con nuestra evidencia espectroscópica (XPS) de ausencia de SEI[20].

La Figura 6.6.a ilustra el cambio en los parámetros de ajuste R_0 y R_{ct} con la concentración de Li^+ en el electrolito para sendos experimentos sobre un electrodo de Pt-LMO polarizado a 0,70 V y 0,85 V vs Ag/AgCl. El valor de resistencia no compensada del electrolito (R_0) resultó independiente del potencial de polarización del electrodo (Figura 6.6.b), exhibiendo una lógica disminución con la concentración de sal. Por otra parte, se observa una disminución en la R_{ct} al aumentar la concentración de LiCl en solución. La R_{ct} es una medida directa de la constante cinética de intercambio de iones litio en interfase del electrodo, ya que la pequeña perturbación aplicada modula la relación entre Mn^{III} / Mn^{IV} en la superficie. Una disminución de la resistencia de transferencia de carga denota una mejora en la cinética del proceso interfacial. Esto ya había sido anticipado en las voltamperometrías cíclicas de la Figura 4.6 del capítulo 4, donde se advirtió una menor separación entre los picos anódicos y sus contrapartes catódicas, conforme se aumentaba la concentración de litio en el electrolito.

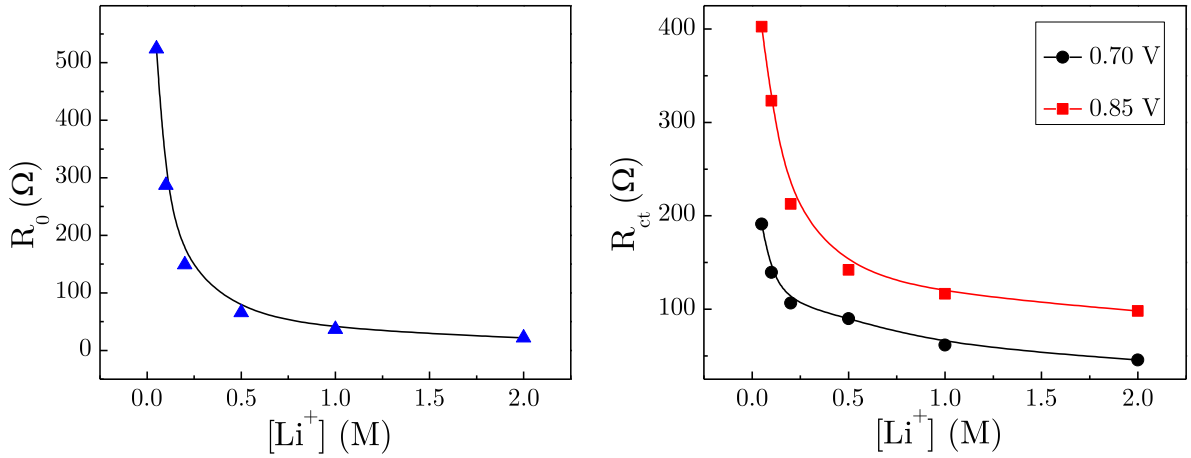


Figura 6.6.a. R_0 (izquierda) y R_{ct} (derecha) vs. $[Li^+]$ determinadas a partir del ajuste al circuito de Randles modificado de las medidas de impedancia electroquímica realizadas en electrodos de Pt-LMO polarizados a 0,7 V y 0,85 V vs Ag/AgCl.

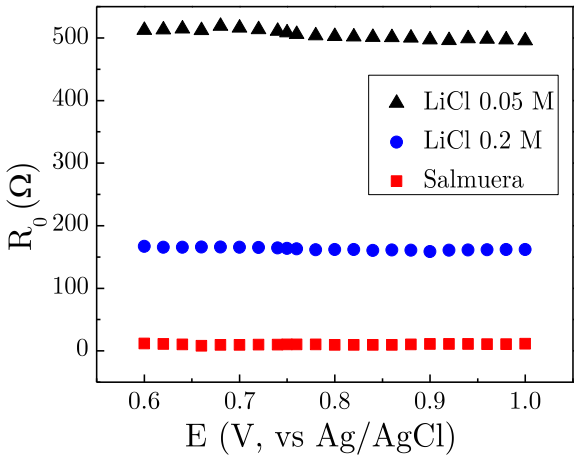


Figura 6.6.b. R_0 vs potencial de polarización del electrodo contra una referencia de Ag/AgCl determinada a partir de medidas experimentales de EIS y el ajuste de los datos al circuito equivalente del esquema 6.1.

En la Figura 6.7 se muestran los diagramas de Nyquist en el plano complejo para la impedancia electroquímica de la interfase LMO/electrolito en contacto LiCl 0,2M (izquierda) y salmuera natural (derecha) proveniente del salar de Olaroz (Jujuy, Argentina) a distintos potenciales de electrodo respecto a una referencia de Ag/AgCl.

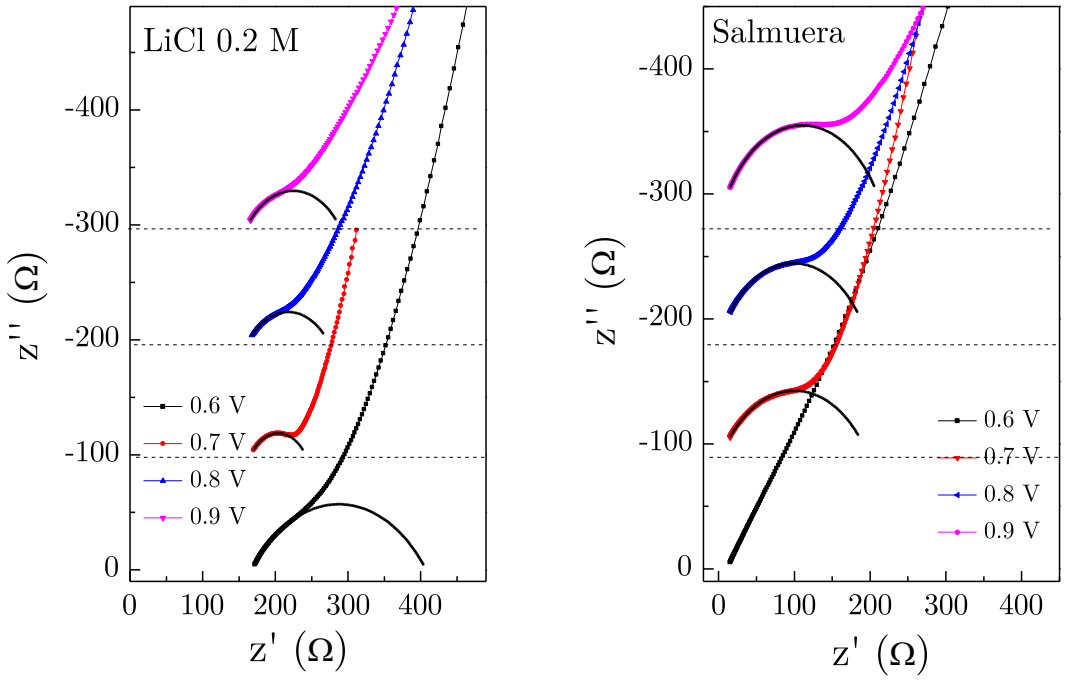


Figura 6.7. Diagramas de Nyquist en el plano complejo para la impedancia electroquímica de electrodos de Pt-LMO en LiCl 0,2 M (izquierda) y salmuera natural (derecha), a diferentes potenciales de polarización de electrodo vs Ag/AgCl. E_{ac} = 10mV. La separación entre gráficas en el eje vertical es de 100 Ω y fue realizada intencionalmente para mejor claridad.

En ella puede verse una significativa incidencia en cinética de transferencia de carga dada por el potencial de polarización del electrodo. El cambio en el diámetro de los semicírculos evidencia una dependencia de la R_{ct} con el potencial del electrodo, el cual define el estado de carga de la superficie dado por la relación de iones Mn^{III} / Mn^{IV} presentes en ella. Esto constituye otra diferencia de nuestro sistema en medio acuoso respecto a lo reportado en medio orgánico, donde no se observan variaciones de la R_{ct} con el potencial de electrodo[18,32].

Hasta ahora, nuestros resultados han mostrado que la resistencia a la transferencia de carga asociada al proceso de intercalación de iones litio en la interfase de la espinela, depende tanto de la concentración de Li^+ en solución como del estado de carga de la superficie del electrodo. Hemos indagado en el efecto de este último factor realizando medidas de impedancia electroquímica a distintos potenciales de polarización del electrodo en contacto con LiCl 0,05M y 0,2 M y salmuera natural. Los valores de R_{ct} que surgieron del ajuste de los datos experimentales obtenidos se resumen en la Figura 6.8.

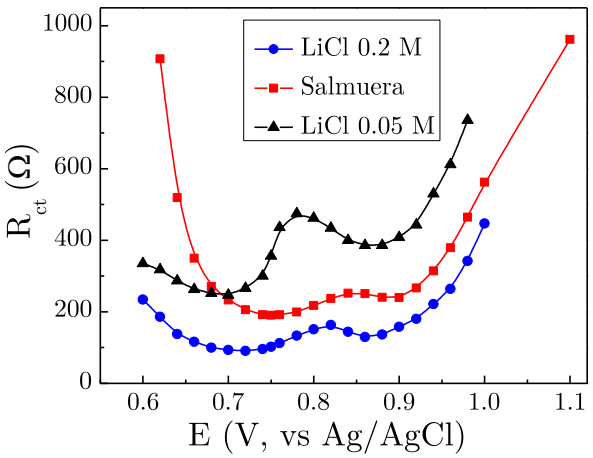


Figura 6.8. R_{ct} asociada al proceso de intercalación determinada a distintos potenciales de electrodo vs Ag/AgCl para electrodos de Pt-LMO en contacto con LiCl 0,05 M, LiCl 0,2 M y salmuera natural del salar Olaroz (Jujuy, Argentina).

En línea con nuestras observaciones previas de una cinética de transferencia de carga favorecida por una alta concentración de Li^+ en solución, se observa que la R_{ct} para la interfase del electrodo en contacto con LiCl 0,05 resultó mayor que para LiCl 0,2 M a todos los potenciales de polarización explorados. Sin embargo, si bien la concentración de Li^+ en la salmuera es aproximadamente 0,2 M, la resistencia a la transferencia de carga determinada en este medio resultó marcadamente mayor que la determinada en LiCl 0,2 M. Esto constituye un primer indicio del impacto

negativo que puede tener la excesiva cantidad de Na^+ presente en la salmuera en la cinética interfacial, aspecto que será profundizado en la siguiente sección.

Para todos los casos, la R_{ct} sigue una misma tendencia presentando dos mínimos a potenciales dependientes de la naturaleza del electrolito. En el panel de la Figura 6.9 se muestran, del lado izquierdo, las curvas de carga y descarga del electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,2 M (arriba) y salmuera natural (abajo). Del lado derecho, se presentan gráficos de R_{ct} conjuntamente con la capacidad diferencial (dQ/dE) en función del potencial de electrodo para ambos electrolitos, siendo esta última obtenida a partir de la derivada dQ/dE de la gráfica Q vs E realizada con los datos experimentales de la cronopotenciometría del proceso de carga en el electrolito correspondiente. Conceptualmente, dQ/dE describe el cambio en la capacidad del electrodo (en términos de la cantidad de Li^+ insertado o extraído) con un incremento de potencial dado.

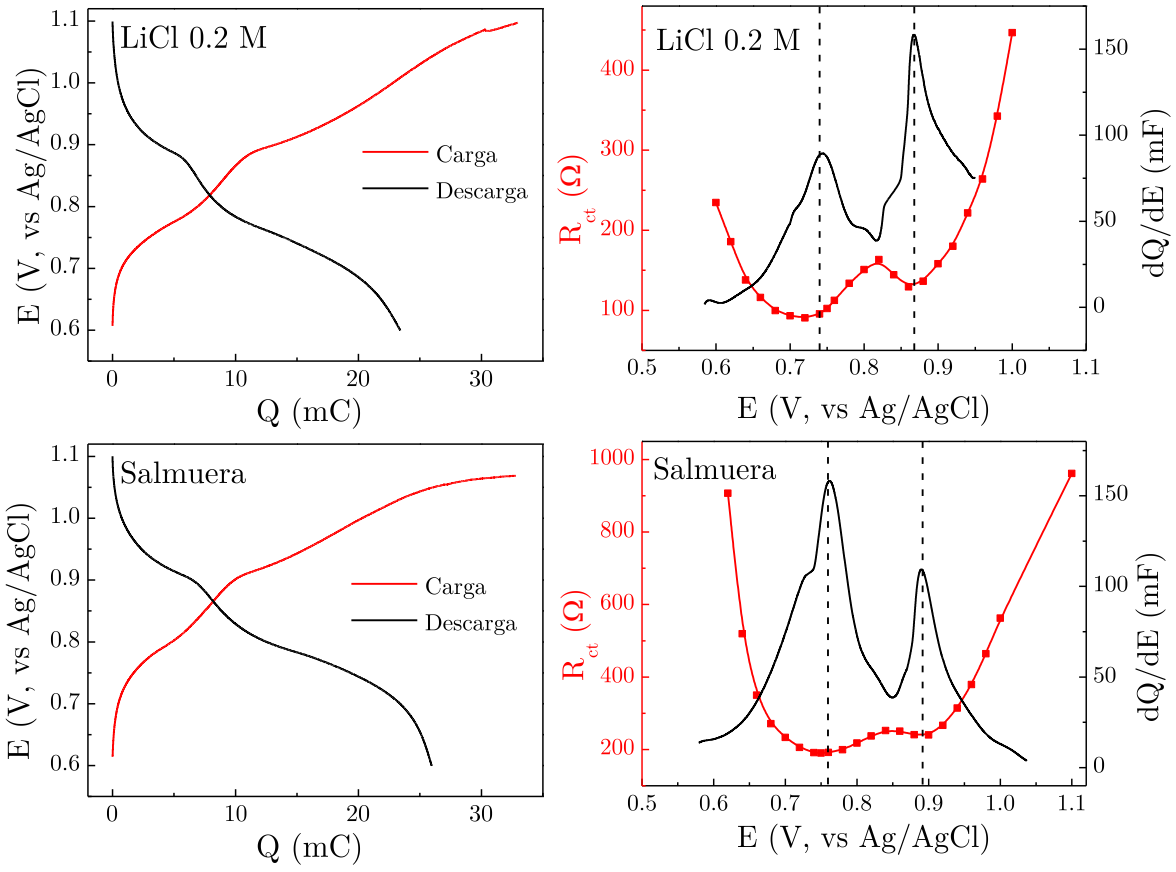


Figura 6.9. IZQUIERDA: Cronopotenciometrías ($\pm$ 0,5 mA/cm^2) de carga (rojo) y descarga (negro), DERECHA: R_{ct} y dQ/dE vs potencial de electrodo sobre electrodos de Pt-LMO en contacto con LiCl 0,2 M y salmuera natural del salar Olaroz (Jujuy, Argentina).

En la Figura 6.9, es notable la coincidencia entre el mínimo de resistencia a la transferencia de carga y el máximo de la capacidad redox diferencial dQ/dE que se observa para ambos electrolitos. Es importante mencionar que sendas curvas potenciométricas a partir de las cuales se obtuvo dQ/dE presentaron, tanto en LiCl 0,2M como en salmuera, una eficiencia de extracción cercana al 70% (estimado por diferencia de pesada del electrodo) comparando la carga del proceso correspondiente con la capacidad teórica del electrodo, obtenida a partir del contenido total de óxido depositado. Por tanto, dichas curvas reflejan un cambio en la composición del cristal. Lo que nuestros resultados revelan es que el máximo en la cinética de transferencia de carga en la interfase (mínimo de R_{ct}) coincide con la máxima capacidad redox reflejada por el seno del cristal, la cual se corresponde con una fracción de ocupación de cada subred de sitios tetraédricos 8a de aproximadamente 50%.

Modelo cinético. Hemos racionalizado estos resultados utilizando el modelo cinético de adsorción-intercalación propuesto por P.G Bruce y M.Y Saidi [18] y posteriormente empleado por Kobayashi *et. al.*[33] y Okumura *et. al.*[32] para describir el intercambio de iones litio en la interfase de electrodos de LMO en electrolitos no acuosos. A partir de medidas de EIS sobre electrodos de Li_xTiS_2 en medio orgánico, Bruce y Saidi han mostrado que el proceso de intercalación puede ser descripto en términos de un modelo de ad-ion el cual propone que la intercalación comienza cuando un ion Li^+ en una porción de solución adyacente al electrodo se de-solvata parcialmente y se adsorbe en la superficie del mismo. En el instante posterior a la adsorción ocurre la incorporación de un electrón en la banda de conducción del sólido. En el caso del LMO, esto ocasiona la reducción de Mn^{IV} a Mn^{III} en la espinela. A continuación, el ion Li^+ parcialmente solvatado difunde en la superficie del electrodo hasta alcanzar un sitio de intercalación (en el caso del LMO, un sitio tetraédrico 8a), donde se de-solvata por completo y luego se inserta en la red cristalina.

En el marco de este modelo, aspiramos a comprender la dependencia de la R_{ct} con el potencial del electrodo y la concentración de iones litio en solución. A fin de arribar a una expresión para este parámetro capaz de explicar nuestros resultados experimentales, hemos planteando un modelo cinético sencillo que contempla 1) la adsorción reversible de iones litio sobre la superficie del electrodo, 2) una transferencia electrónica instantánea y que ocurre inmediatamente luego de la

adsorción de iones ion y 3) una cinética de transferencia de carga regida por Butler – Volmer.

La intercalación reversible de iones Li^+ desde una solución acuosa en la interfase de electrodos de $Li_xMn_2O_4$ se encuentra representada en (6.3), siendo v_d la velocidad del proceso descripto de izquierda a derecha y v_i la velocidad del proceso inverso.

$$(1 - x)\ Li^+ + Li_xMn_2O_4 + (1 - x)\ e^- \rightleftarrows LiMn_2O_4\ ;\ v_d, v_i \quad (0 < x \leq 1) \qquad (6.3)$$

El proceso de intercalación de iones litio comienza con la adsorción de estos en la superficie del electrodo. Por ello, la velocidad del proceso de litiación de la espinela desde la solución acuosa debe ser proporcional a la fracción de sitios superficiales desocupados (1-θ), la concentración máxima de iones litio sobre la superficie del cristal (c_{max}^{sup}) (dada por la totalidad de sitios disponibles determinada por la estructura cristalina y la cara cristalina expuesta hacia la solución) y la concentración de iones litio en electrolito ($[Li^+]$):

$$v_d = k_d\, c_{max}^{sup}(1 - \theta)[Li^+] \qquad (6.4)$$

En contraposición, la velocidad del proceso inverso, será proporcional al número de sitios superficiales ocupados (θ) de todos los sitios disponibles dados por c_{max}^{sup}:

$$v_i = k_i\, c_{max}^{sup}\theta \qquad (6.5)$$

Debido a que la transferencia electrónica es inmediata luego de la adsorción de iones, la corriente neta que circule en el electrodo de LMO estará dada por la suma de ambos procesos:

$$i = n\,F\,[v_d - v_i] = n\,F\ c_{max}^{sup}[k_d\,(1 - \theta)\,[Li^+] - k_i\,\theta] \qquad (6.6)$$

Dado que se asume una cinética de transferencia de carga de tipo Butler - Volmer la ecuación (6.6) puede reescribirse como:

$$i = nF\ c_{max}^{sup}\left[k_0^0\, e^{-(\alpha FE/RT)}(1 - \theta)\,[Li^+] - k_i^0 e^{-\left((1-\alpha)FE/RT\right)}\,\theta\right] \qquad (6.7)$$

En el equilibrio, la velocidad de litiación y delitiación es la misma, de modo que la corriente neta que circula por el electrodo es cero. En estas condiciones, la corriente de intercambio será:

$$i_0 = n\,F\,c_{max}^{sup} k_0^0\,[Li^+]^{1-\alpha}\,(1-\theta)^{1-\alpha}\,\theta^{\alpha} \qquad (6.8)$$

En (6.8), k_0^0 es la constante de velocidad estándar. Considerando un coeficiente $\alpha = 0{,}5$ (que implica una barrera de activación simétrica entre reactivos y productos), la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) asociada al proceso de intercalación de iones litio en la interfase de electrodos de LMO estará dada por:

$$R_{ct} = \frac{RT}{n\,F\,i_0} = \frac{RT}{n^2\,F^2\,c_{max}^{sup} k_0^0\,[Li^+]^{0.5}\,(1-\theta)^{0.5}\,\theta^{0.5}} \qquad (6.9)$$

Esta expresión muestra que la R_{ct} depende tanto de la fracción de sitios superficiales desocupados (1-θ) como de la fracción ocupada θ (lo cual es lógico dado que la R_{ct} mide la velocidad de intercambio), ambos dependientes del potencial del electrodo (que fija la relación Mn^{III}/Mn^{IV} en la superficie, como fue discutido en el capítulo anterior) y de la concentración de litio en solución. Por otro lado, se requieren dos expresiones como la (6.9) para describir la litiación (o delitiación) completa de λ-MnO_2 a $LiMn_2O_4$ (o de $LiMn_2O_4$ a λ-MnO_2), una aplicable a cada sub red de sitios tetraédricos 8a disponibles para iones litio. Además, la expresión (6.9) predice un mínimo en la R_{ct} para una fracción de sitios superficiales ocupados de $\theta = 0{,}5$, lo cual es validado por nuestros resultados experimentales como puede verse en la Figura 6.10, en la que los potenciales para los cuales la R_{ct} es mínima (y por lo tanto la velocidad y, en consecuencia, la corriente son máximas), coinciden con los potenciales de media onda de las voltamperometrías cíclicas del mismo electrodo en el correspondiente electrolito.

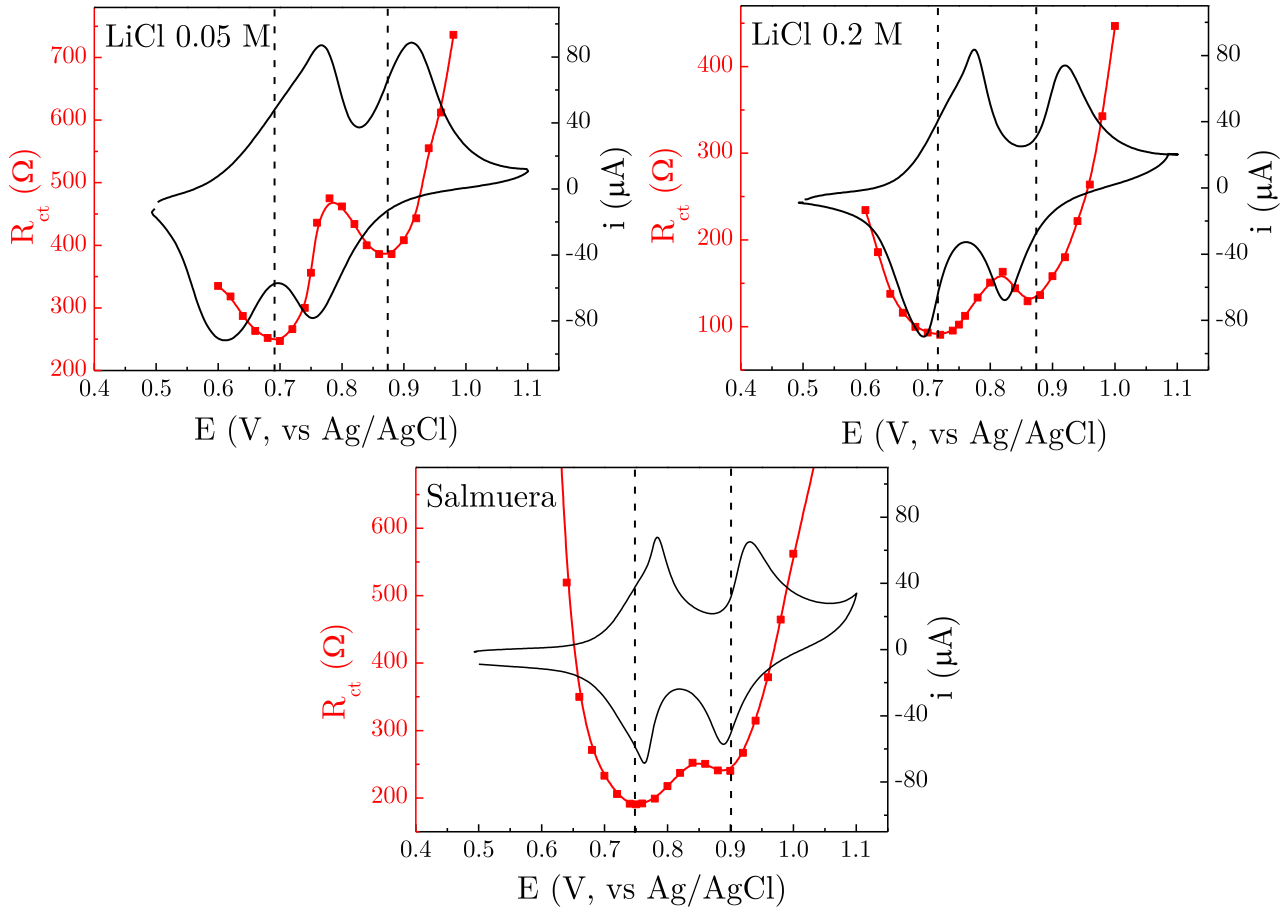


Figura 6.10. En rojo, la R_{ct} asociada al proceso de intercalación determinada a distintos potenciales de electrodo vs Ag/AgCl para electrodos de Pt-LMO en contacto con LiCl 0,05M, LiCl 0,2 M y salmuera natural del salar Olaroz (Jujuy, Argentina). En negro, la voltamperometría cíclica del electrodo de Pt-LMO en el electrolito correspondiente realizada a 2 mV/s.

Nuestros resultados experimentales también satisfacen la dependencia lineal entre R_{ct} y $[Li^+]^{1/2}$ predicha por (6.9), según se muestra en la Figura 6.11.

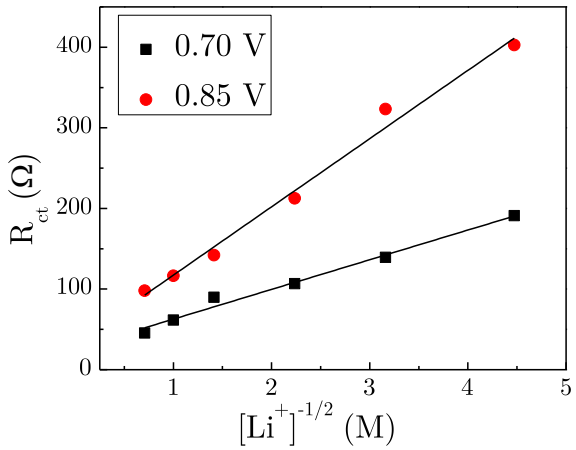


Figura 6.11. R_{ct} vs $[Li^+]^{1/2}$ determinada para electrodos de Pt-LMO polarizados a 0,70 V (negro) y 0,85 V (rojo) contra una referencia de Ag/AgCl.

Cinética de transferencia de carga en presencia de iones Na^+

La evidencia estructural (DRX) y electroquímica (CV) presentada en el capítulo 5 de la esta tesis confirma que, en la ventana de potencial de intercalación de Li^+, los iones Na^+ no logran ser insertados en el seno de la estructura cristalina del LMO. Sin embargo, estos permanecen adsorbidos sobre la superficie del electrodo incluso luego de haberlo enjuagado, tal como hemos demostrado mediante XPS. Ante esta situación, el próximo paso en nuestro estudio fue indagar en el efecto del Na^+ adsorbido en la superficie del electrodo sobre la cinética de los procesos interfaciales.

Desde el inicio del trabajo de investigación que se desarrolla en la presente tesis, hemos observado marcadas discrepancias entre los resultados de estudios de intercalación (inserción, extracción) de iones litio en electrodos de LMO realizados en salmuera natural ($[Li^+] \approx 0{,}2M$), respecto a los obtenidos utilizando LiCl 0,2 M como electrolito. Una de ellas, es la notable disminución en la carga total circulada al realizar una voltamperometría cíclica de LMO en salmuera respecto a la carga determinada en LiCl 0,2M, como puede apreciarse en la Figura 6.12.

Cabe aclarar que el desplazamiento hacia mayores potenciales de los picos anódicos y catódicos de la voltamperometría realizada en salmuera que se observa en la Figura, se debe al efecto que la enorme fuerza iónica tiene en la actividad de LiCl y a cómo la termodinámica de intercalación depende de ésta, tal como se discutió en el capítulo 4.

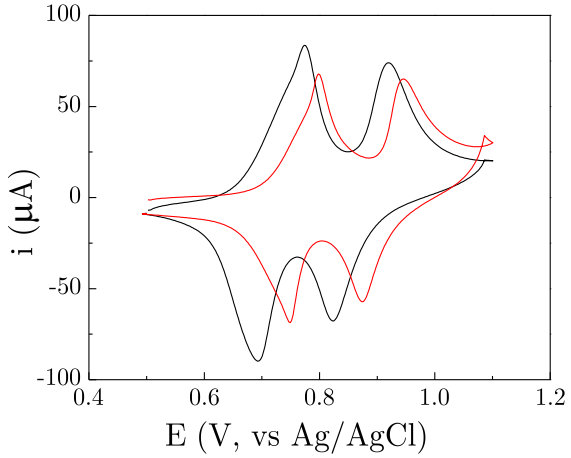


Figura 6.12. Voltamperometrías cíclicas de un electrodo de Pt- LMO en LiCl 0,2 M (negro) y en salmuera natural (rojo) realizada a 2 mV/s.

Tanto la carga total del proceso anódico como la del proceso catódico resulta un 30% menor para la voltamperometría realizada en salmuera que la determinada en LiCl 0,2 M. Contando con la evidencia espectroscópica de que los iones Na^+ permanecen adsorbidos sobre la superficie del electrodo, nuestras sospechas sobre el origen de este efecto comenzaron a apuntar directamente a la incidencia sobre los procesos interfaciales de la enorme cantidad de este catión (alrededor de 5M) en la salmuera.

La Figura 6.13 muestra la carga total anódica de sucesivas voltamperometrías cíclicas realizadas sobre un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,2M conteniendo NaCl en concentración creciente, normalizada por la carga anódica de la CV en LiCl 0,2 M.

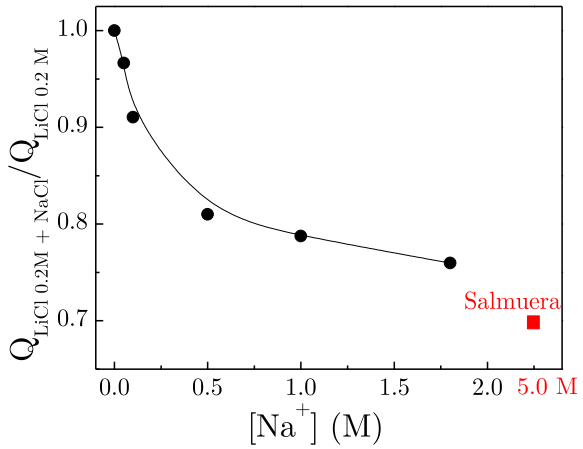


Figura 6.13. Relación porcentual entre la carga anódica de la voltamperometría cíclica sobe un electrodo de Pt-LMO en LiCl 0,2 M + NaCl x M y la carga anódica de la voltamperometría cíclica en LiCl 0,2M. El valor 5M en el eje abscisas no se encuentra a escala y es meramente indicativo. Las CV's fueron realizadas a 2 mV/s

Como se pudo anticipar, se observa una disminución en la carga total, conforme se aumenta la concentración de NaCl en el electrolito. Una disminución en la carga de la voltamperometría sugiere una menor fracción de sitios redox activos en la superficie, lo que equivale a un menor número de iones Mn^{III} y Mn^{IV} superficiales que participan del proceso y, por lo tanto, a una menor ocupación de sitios superficiales por parte de iones litio.

En la sección anterior de este capítulo, se ha mostrado que la cinética interfacial en electrodos de LMO asociada a la intercalación de iones litio, resulta más favorable en LiCl 0,2M que en la salmuera natural de similar concentración de Li^+ (Figura 6.8). Adicionalmente, el modelo cinético que hemos utilizado para racionalizar nuestros resultados experimentales de EIS, muestra que la cinética de

transferencia de carga depende tanto de la fracción libre y ocupada de sitios superficiales de adsorción de iones litio, como del número de sitios superficiales totales disponibles. A partir de los resultados de las Figuras 6.12 y 6.13 y de la evidencia por XPS de iones Na^+ adsorbidos, resulta lógico suponer que la adsorción de iones sodio sobre la superficie del LMO conlleva a una inhibición de la cinética de intercalación de iones litio debido al bloqueo de sitios superficiales de adsorción.

El estudio de la respuesta de la interfase de electrodos de Pt-LMO en contacto con LiCl 0,2 M conteniendo concentraciones crecientes de NaCl mediante EIS, permitió confirmar nuestra hipótesis. La Figura 6.14 muestra la R_{ct} conforme se aumenta la concentración de sodio en el electrolito. El resto de los parámetros que surgen del ajuste de estos datos experimentales se encuentran compilados en la Tabla A6.2 del anexo de este capítulo.

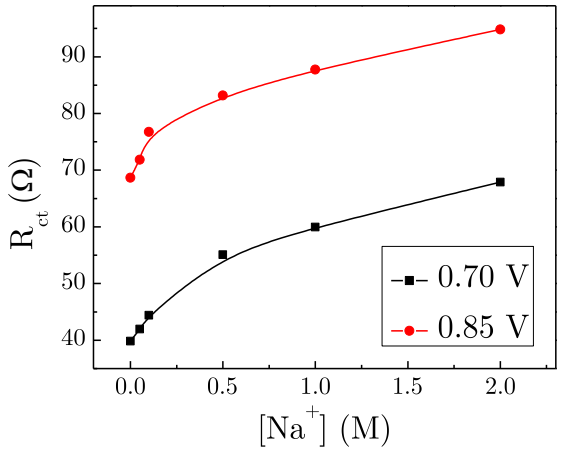


Figura 6.14. R_{ct} asociada al proceso de intercalación de Li^+ para electrodos de Pt-LMO polarizados a 0,75 V y 0,80 V vs Ag/agCl y en contacto con LiCl 0,2 M + NaCl x M.

El aumento en la R_{ct} observado en la figura, muestra un claro efecto inhibitorio que tienen los iones Na^+ adsorbidos en la superficie del electrodo sobre el proceso interfacial de transferencia de carga.

6. 3 Conclusiones

En este capítulo se estudiaron y discutieron distintos aspectos cinéticos de la intercalación reversible de iones litio en la matriz sólida de electrodos de $LiMn_2O_4$ (LMO) desde soluciones acuosas, incluyendo salmuera natural. Los transitorios de corriente para saltos potenciostáticos de oxidación y reducción de LMO en LiCl 0,1

M y salmuera natural pudieron ser analizados en términos de un modelo de difusión acotada, en línea con la hipótesis de que la cinética de intercalación de Li^+ ocurre, en medio acuoso, bajo un control difusional dado por la lenta difusión de iones en la matriz del óxido. De dicho análisis se pudo estimar un coeficiente de difusión de iones Li^+ en la matriz del óxido que concuerda muy bien con los valores reportados en bibliografía. La principal consecuencia que tiene una cinética limitada por difusión, es la pérdida de capacidad del electrodo, que pudo comprobarse al analizar una serie curvas potenciométricas de carga realizadas a distinta densidad de corriente.

La cinética de los procesos de transferencia de carga en la interfase del electrodo fue estudiada sistemáticamente mediante el análisis de la R_{ct} del circuito equivalente con que fue modelado el sistema a partir de mediciones de EIS en diversos electrolitos y a distintos potenciales de polarización. Se encontró que ésta depende tanto de la concentración de Li^+ en solución como del potencial de electrodo, dado que ambos parámetros determinan la población de iones litio en la interfase. Por un lado, una alta concentración de Li^+ favorece la cinética interfacial. Por otro, se encontró que la resistencia a la transferencia de carga asociada al proceso de intercalación presenta un mínimo que se corresponde con el máximo de capacidad redox reflejado por el cristal cuando se han llenado la mitad de los sitios tetraédricos 8a de cada una de las dos subredes.

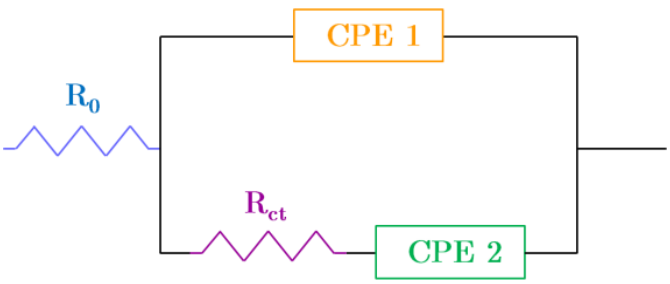
Nuestras observaciones fueron analizadas en el marco de un modelo cinético de adsorción – inserción de iones litio en la interfase del LMO. Este modelo predice un mínimo en la R_{ct} cuando la fracción de sitios superficiales ocupados por iones litio es de 0,5 y una dependencia lineal entre dicho parámetro y $[Li^+]^{1/2}$. A partir de estas relaciones, este modelo fue doblemente validado por nuestros resultados experimentales.

Finalmente, se estudió el impacto que los iones Na^+ adsorbidos sobre la superficie del electrodo de LMO tienen en la cinética de transferencia de carga asociada a la intercalación de Li^+. Pudo comprobarse que la presencia de Na^+ en la interfase tiene un claro efecto inhibitorio en la cinética, adjudicado al bloqueo de sitios superficiales para la adsorción de iones litio demostrada por XPS.

6. 4 Experimental

En los experimentos abarcados en el presente capítulo, se utilizaron electrodos de $LiMn_2O_4$ policristalino obtenidos mediante PLD sobre sustrato de acero inoxidable 316 o Pt y electrodos de Pt-$LiMn_2O_4$ preparados por descomposición térmica de soluciones de $LiNO_3$ / $Mn(NO_3)_2$ acorde a lo descripto en el capítulo 2. Como electrolitos fueron utilizadas soluciones de LiCl y NaCl (Sigma Aldrich) y salmuera natural del Salar de Olaroz (Jujuy, Argentina), cuya composición se detalla en el capítulo 2. Todas las experiencias electroquímicas fueron llevadas a cabo en una celda de tres electrodos, utilizando un contraelectrodo de polipirrol electropolimerizado sobre malla de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3M KCl, E vs ENH = 0,222 V).

Previo a cada medición de impedancia, se realizó un pre tratamiento sobre el electrodo polarizándolo a un potencial de interés hasta que el módulo de la corriente haya caído por debajo del 1% del valor inicial. Para la medición de impedancia electroquímica, se aplicó sobre el electrodo una oscilación sinusoidal de 10 mV de amplitud centrada en el mismo potencial del pre tratamiento, con frecuencias de oscilación entre 5 kHz y 0,1 Hz. Las medidas de EIS fueron realizadas utilizando un Potenciostato Autolab PGSTAT 30 equipado con un módulo de impedancia FRA-2. Se utilizó el programa Nova 1.10 como software de control. Los datos experimentales fueron ajustados utilizando el programa Z-View® a un circuito de Randles modificado (esquema 6.1), en el que R_0 es la resistencia no compensada del electrolito, R_{ct} es la resistencia a la transferencia de carga debido al intercambio iónico de iones litio en la interfase electrodo/electrolito, CPE 1 y CPE 2 son elementos de ángulo de fase constante que modelan la carga de la doble capa y a la impedancia de Warburg, respectivamente.



Esquema 6.1. Circuito de Randles modificado utilizado en el ajuste de los resultados de EIS.

Los CPE tiene origen en la dispersión de constantes de tiempo, ya sea por rugosidad, o inhomogeneidad o bien por distinto camino difusional cuando la capa difusional es comparable a la rugosidad, lo cual resulta dependiente de la frecuencia.

6. 5 Referencias

1. Henrik Lindström *et al.* Li^+ Ion Insertion in TiO_2 (Anatase). 2. Voltammetry on Nanoporous Films. (1997).
2. Wen, C. J., Boukamp, B. A., Huggins, R. A. & Weppner, W. Thermodynamic and Mass Transport Properties of 'LiAl'. *J. Electrochem. Soc.* **126,** 2258 (1979).
3. Study on Li^+-ion diffusion in nano-crystalline $LiMn_2O_4$ thin film cathode grown by pulsed laser deposition using CV, EIS and PITT techniques. *Mater. Chem. Phys.* **111,** 149–153 (2008).
4. Spurious chemical diffusion coefficients of Li^+ in electrode materials evaluated with GITT. *Electrochim. Acta* **50,** 2927–2932 (2005).
5. Li ion diffusion measurements in V_2O_5 and $Li(Co_{1-x}Al_x)O_2$ thin-film battery cathodes. *Electrochim. Acta* **45,** 187–196 (1999).
6. Henrik Lindström *et al.* Li^+ Ion Insertion in TiO_2 (Anatase). 1. Chronoamperometry on CVD Films and Nanoporous Films. (1997).
7. Lithium transport through porous $Li_{1-\delta}CoO_2$ electrode: analysis of current transient. *Electrochim. Acta* **44,** 623–632 (1998).
8. The kinetics of lithium transport through $Li_{1-\delta}CoO_2$ thin film electrode by theoretical analysis of current transient and cyclic voltammogram. *J. Power Sources* **97–98,** 277–281 (2001).
9. Eriksson, T., Hjelm, A.-K., Lindbergh, G. & Gustafsson, T. Kinetic Study of $LiMn_2O_4$ Cathodes by In Situ XRD with Constant-Current Cycling and Potential Stepping. *J. Electrochem. Soc.* **149,** A1164 (2002).
10. Pyun, S.-I. & Kim, S.-W. Lithium transport through $Li_{1-\delta}Mn_2O_4$ electrode involving the ordering of lithium ion by numerical analysis of current transient. *J. Power Sources* **97–98,** 371–376 (2001).
11. Zhuang, Q.-C. *et al.* An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel $LiMn_2O_4$. *J. Phys. Chem. C* **114,** 8614–8621 (2010).
12. Yamada, I., Abe, T., Iriyama, Y. & Ogumi, Z. Lithium-ion transfer at $LiMn_2O_4$ thin film electrode prepared by pulsed laser deposition. *Electrochem. commun.* **5,** 502–505 (2003).
13. Shu, D., Yoon, K., Il, W. & Kim, K. Electrochemical investigations on electrostatic spray deposited $LiMn_2O_4$ films. *J. Power Sources* **114,** 0–10 (2003).
14. Ohzuku, T., Kitagawa, M. & Hirai, T. Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell. *J. Electrochem. Soc.* **137,** 769 (1990).
15. Kanoh, H. AC Impedance Analysis for Li^+ Insertion of a Pt/MnO_2 Electrode in an Aqueous

Phase. *J. Electrochem. Soc.* **143,** 2610 (1996).

16. Cui, Y., Yuan, Z., Bao, W., Zhuang, Q. & Sun, Z. Investigation of lithium ion kinetics through $LiMn_2O_4$ electrode in aqueous Li_2SO_4 electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **42,** 883–891 (2012).

17. Marchini, F., Williams, F. J. & Calvo, E. J. Electrochemical impedance spectroscopy study of the $Li_xMn_2O_4$ interface with natural brine. *Electroanal. Chem.* **(en prensa),** (2017).

18. Bruce, P. G. & Saidi, M. Y. The mechanism of electrointercalation. *J. Electroanal. Chem.* **322,** 93–105 (1992).

19. Marchini, F., Calvo, E. J. & Williams, F. J. Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of $LiMn_2O_4$ in aqueous solutions. *Electrochim. Acta* **(en prensa),** (2017).

20. Marchini, F., Rubi, D., Del Pozo, M., Williams, F. J. & Calvo, E. J. Surface Chemistry and Lithium-Ion Exchange in $LiMn_2O_4$ for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. *J. Phys. Chem. C* **120,** 15875–15883 (2016).

21. Goodenough, J. B. & Park, K. S. The Li-ion rechargeable battery: A perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **135,** 1167–1176 (2013).

22. van Buren, F. R., Broers, G. H. J., Bouman, A. J. & Boesveld, C. The electrochemical determination of oxygen ion diffusion coefficients in $La_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-y}$ Experimental results and related properties. *J. Electroanal. Chem.* **88,** 353–361 (1978).

23. van Buren, F. R., Broers, G. H. J., Bouman, A. J. & Boesveld, C. An Electrochemical Method for the Determination of Oxygen Ion Diffusion Coefficients in $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-y}$ Compounds. *J. Electroanal. Chem.* **87,** 389–394 (1978).

24. van Buren, F. R., Broers, G. H. J., Bouman, A. J. & Boesveld, C. The electrochemical determination of oxygen ion diffusion coefficients in $La_{0.50}Sr_{0.50}CoO_{3-y}$ Experimental results and related properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **88,** 353–361 (1978).

25. Tarascon, J. M. Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $Li_{(1+x)}Mn_2O_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **138,** 2864 (1991).

26. Zhao, X. *et al.* Nano $LiMn_2O_4$ with spherical morphology synthesized by a molten salt method as cathodes for lithium ion batteries. *RSC Adv.* **2,** 7462 (2012).

27. Yuan-Hui, L. & Gregory, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **38,** 703–714 (1974).

28. Harned, H. S. & Hildreth, C. L. The Differential Diffusion Coefficients of Lithium and Sodium Chlorides in Dilute Aqueous Solution at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **73,** 650–652 (1951).

29. Liu, C., Neale, Z. G. & Cao, G. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Mater. Today* **19,** 109–123 (2016).

30. Striebel, K. A., Sakai, E. & Cairns, E. J. Impedance Studies of the Thin Film $LiMn_2O_4$/Electrolyte Interface. *J. Electrochem. Soc.* **149,** A61 (2002).

31. Zhuang, Q.-C. *et al.* An Electrochemical Impedance Spectroscopic Study of the Electronic and Ionic Transport Properties of Spinel $LiMn_2O_4$. *J. Phys. Chem. C* **114,** 8614–8621 (2010).

32. Okumura, T. *et al.* Lithium-ion transfer reaction at the interface between partially fluorinated insertion electrodes and electrolyte solutions. *J. Phys. Chem. C* **115,** 12990–12994 (2011).

33. Kobayashi, S. & Uchimoto, Y. Lithium ion phase-transfer reaction at the interface between the lithium manganese oxide electrode and the nonaqueous electrolyte. *J. Phys. Chem. B* **109,** 13322–13326 (2005).

Anexo 6

Tabla A6.1

Impedancia para un elemento de circuito de ángulo de fase constante (CPE):

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^n}$$

[LiCl] (M)	R_0 (Ω)	Y_0 CPE_1 [n]	Y_0 CPE_2 [n]	R_{ct} (Ω) 0,7 V	R_{ct} (Ω) 0,85 V
0,05	524	60,8 [0,798]	3,58 [,676]	191	399
0,1	287	73,4 [0,781]	2,37 [0,721]	139	327
0,2	149	109 [0,743]	1,45 [0,699]	106	213
0,5	65,7	167 [0,709]	0,628 [0,712]	90	142
1	36,8	159 [0,732]	0,285 [0,714]	61	116
2	21,8	109 [0,790]	0,136 [0,673]	45	-
Salmuera	11,2	189 (0,731)	0,429 (0,670)	184	-

Tabla A6.1. Parámetros de ajuste de los datos de EIS al circuito equivalente del esquema 6.1 de los datos de EIS presentados en la Figura 6.5

Tabla A6.2

[LiCl] (M)	R_0 (Ω)	Y_0 CPE_1 [n]	Y_0 CPE_2 [n]	R_{ct} (Ω) 0,7 V	R_{ct} (Ω) 0,85 V
0,05	116	232 [0,669]	1,49 [0,704]	39,8	68,6
0,1	92,3	254 [0,659]	1,35 [0,713]	41,9	71,8
0,5	42,9	205 [0,717]	1,38 [0,688]	44,4	76,7
1	26,6	250 [0,702]	1,20 [0,692]	55,0	83,1
1,8	17,3	229 [0,721]	0,957 [0,687]	59,9	87,7
salmuera	11,2	189 [0,731]	0,429 [0,670]	67,8	94,8

Tabla A6.2. Parámetros de ajuste al circuito equivalente del esquema 6.1 de los datos de EIS presentados en la Figura 6.14

Capítulo 7
Discusión, conclusiones y perspectivas

7.1 Discusión general y conclusiones

Inspirados en el principio de funcionamiento de las baterías Litio-ion, hemos propuesto un método de recuperación selectiva de LiCl desde salmueras naturales en un sistema electroquímico de dos electrodos: uno de $LiMn_2O_4$ (LMO) que intercala iones Li^+ reversiblemente desde la solución y otro de polipirrol (Ppy), reversible a iones Cl^-. Hemos corroborado que este sistema, en la etapa de descarga, captura LiCl desde salmuera de forma espontánea (Figura 4.12) generando una corriente eléctrica; mientras que durante la carga, lo libera en una solución de recuperación al revertir el signo de la corriente.

Las técnicas electroquímicas (CV, CA, CP y GITT) fueron ubicuas en toda esta tesis, siendo utilizadas para modificar el estado de carga del sistema electroquímico y para el estudio de procesos redox. En primera instancia, hemos explorado los procesos electroquímicos en el LMO que tienen lugar en la ventana de estabilidad de electrolitos acuosos. Las voltamperometrías cíclicas y curvas galvanosticas típicas del LMO ocurren en medio acuoso entre 0,4 V y 1,2 V vs. Ag/AgCl (Figuras 3.3 y 3.6). Por fuera de ese intervalo de potenciales, se observan otros procesos electroquímicos. El proceso a potenciales más reductores lo hemos atribuido al intercambio reversible de iones Li^+ en sitios octaédricos de la estructura, que conlleva a la sobrelitiación del material y eventual formación de dominios de la fase $Li_2Mn_2O_4$, la cual resulta menos selectiva a iones Li^+ pudiendo intercalar también cationes Na^+ en la estructura (Figura 5.21). En el extremo anódico, hemos detectado mediante DEMS evolución de O_2 proveniente de la espinela (Figura 3.4), indicando la oxidación del material. Estas evidencias nos han llevado a establecer un intervalo de potenciales de operación del

electrodo de LMO entre 0,4 V y 1,15 V vs. Ag/AgCl, a fin de evitar procesos indeseados.

Trabajando con las consideraciones anteriores, hemos realizado la prueba de concepto del método propuesto, la cual pudo considerarse exitosa dada la presencia de iones Li^+ en las soluciones de recuperación determinada por cromatografía iónica (Tabla 3.1). Sin embargo, la prueba dio lugar a una serie de interrogantes sobre aspectos fundamentales del sistema electroquímico. La presencia de iones Na^+ en las soluciones de recuperación, nos llevó al estudio de la selectividad del electrodo de LMO por iones Li^+. Por otra parte, comprender el origen de la considerable pérdida de capacidad observada luego de 55 ciclos de carga y descarga (Figura 3.10), condujo al estudio de aspectos estructurales y superficiales de la intercalación de iones Li^+ en electrodos de LMO. Otro de los puntos de interés, fue la optimización del método en términos de su costo energético, aprovechando la energía entregada por el sistema durante la etapa de descarga.

Los estudios estructurales utilizando difracción de rayos X (DRX) permitieron confirmar la intercalación reversible de Li^+ en electrodos de LMO desde salmuera natural. Los patrones de DRX del electrodo de LMO luego de etapas de extracción de iones litio desde el sólido hacia soluciones acuosas, mostraron un corrimiento hacia mayores ángulos respecto a los patrones correspondientes a la estructura litiada; mientras que la posterior inserción de iones litio desde LiCl o salmuera logró restaurar las reflexiones a su posición original (Figuras 5.9 y 5.10). Estas observaciones constituyen la evidencia estructural de la inserción topotáctica de iones Li^+ en la matriz del óxido desde salmuera natural y viceversa, que ocurre con expansión (en la inserción) y contracción (en la extracción) de la red cristalina.

Las espectroscopías fotoelectrónicas (XPS y UPS) permitieron caracterizar la composición química y la estructura electrónica de la superficie del óxido y monitorear sus cambios conforme ocurre el intercambio reversible de iones Li^+ entre el electrodo y la solución (Figuras 5.4, 5.5 y 5.13). En primera instancia, estas técnicas nos llevaron a descartar la formación de una capa superficial de productos de descomposición sobre el LMO a lo largo de ciclos de carga y descarga en salmuera, análoga a la SEI observada en electrolitos orgánicos. Esta es una de las diferencias principales entre el comportamiento del LMO en soluciones acuosas (incluyendo salmuera natural) y electrolitos no acuosos.

Los espectros UPS sobre el electrodo de LMO en los extremos litiado y delitiado mostraron, respectivamente, la aparición y desaparición de densidad electrónica en la banda $\sigma^*(e_g)$, dando cuenta de la presencia y ausencia de Mn^{III} superficial conforme se carga y descarga el electrodo (Figura 5.15). En los estudios mediante XPS, nos hemos enfocado en los cambios en la relación superficial de Mn^{III}/Mn^{IV} como figura de mérito que refleja el estado de carga de la superficie. Los espectros XPS mostraron una disminución monótona del contenido superficial de Mn^{III} con consecuente incremento de Mn^{IV}, conforme se aumentó el estado de carga del electrodo (Figura 5.18). Dicho resultado revela no sólo la notable retención de la composición superficial que presenta este material en las medidas ex-situ sin segregación preferencial de alguna especie, sino también que el estado de carga de su superficie es congruente con el esperado para el seno del electrodo.

La EIS se utilizó en el estudio de la cinética de transferencia de carga en la superficie de electrodos de $Li_xMn_2O_4$ ($0 \leq x < 1$). La R_{ct} del sistema electroquímico mostró una dependencia tanto del potencial de polarización del electrodo como de la concentración de iones Li^+ en solución, indicando incidencia de ambos factores en la cinética estudiada (Figuras 6.6 y 6.8). Nuestra racionalización de estos resultados, nos condujo a una expresión para la R_{ct} que depende, entre otras cosas, de la fracción libre y ocupada de sitios superficiales de adsorción de Li^+. Los sitios de adsorción están dados por la relación superficial Mn^{III}/Mn^{IV} que, como se vio por XPS, queda establecida por el potencial de polarización del electrodo.

Como se mencionó repetidas veces, el origen de la pérdida de capacidad en el LMO puede tener origen en distintos fenómenos, tales como la disolución del LMO por dismutación del Mn^{III} a Mn^{II} y Mn^{IV}, la generación de dominios de $Li_2Mn_2O_4$ o la pérdida de cristalinidad del material. Nuestras determinaciones de Mn en solución mediante espectroscopía de emisión atómica con ICP, revelaron que sólo el 0,17% del Mn total depositado sobre el electrodo se había solubilizado luego del ciclado sucesivo del material, razón por la cual hemos desestimado esta vía como principal causa de la pérdida de capacidad observada. Por otra parte, en nuestros estudios estructurales de DRX no se evidencia la formación de otras fases cristalinas producto de la sobrelitiación del electrodo, tales como $Li_2Mn_2O_4$ o $LiMnO_2$. Sumado a ello, la reversibilidad en la proporción de Mn^{III} y Mn^{IV} superficial observado mediante XPS luego de varios

ciclos de carga y descarga del electrodo, también descarta la posibilidad de sobrelitiación de la superficie, la cual se vería evidenciada como una acumulación de Mn^{III}. No obstante, a pesar de la reversibilidad aparente de la red cristalina del LMO tras algunos ciclos de inserción y extracción de iones Li^+, el patrón de DRX obtenido luego de 55 ciclos de carga y descarga (Figura 5.11) exhibió cambios en la intensidad y ancho de los picos, incluso con desaparición de algunas reflexiones; revelando cambios en la estructura cristalina en el ciclado. Ante estos resultados, creemos estos cambios constituyen la principal razón de la pérdida de carga observada en el LMO durante sucesivos ciclos de carga y descarga.

El costo energético asociado a la recuperación de LiCl es otro de los aspectos explorados en esta tesis. Dado que los procesos de carga y descarga del electrodo se realizan en soluciones de distinta actividad de LiCl, trasladar LiCl desde salmuera hacia la solución de recuperación tiene asociado un cambio entrópico. Hemos demostrado que éste puede ser utilizado para el traslado espontáneo de LiCl desde salmuera natural hacia una solución de menor actividad de LiCl (Figura 4.15). Además, hemos explorado el límite de concentración máxima de la solución de recuperación para el cual ese proceso deja de ser espontáneo (concentración para la cual la entropía de mezcla se hace cero). Si bien dicha cota resultó aproximadamente 1 M, es un valor pequeño comparado con la solubilidad del LiCl en soluciones acuosas ($\approx$ 15 M) (Figura 4.19), lo cual indica que es necesario el suministro de energía al sistema si se quiere obtener una solución de LiCl de alta concentración. En estas determinaciones hemos logrado también estimar la actividad de LiCl en salmueras naturales (Figura 4.20), la cual difiere significativamente de su concentración debido a un fuerte efecto de "salting out" por la escasez de moléculas de solvente para solvatar al ion normalmente. Esto también está implícito en el desplazamiento hacia mayores potenciales que presenta la CV de LMO en salmuera, respecto a la CV en una solución de LiCl de la misma concentración (Figura 6.12).

El rol del sodio.

Una parte importante de esta tesis, fue dedicada a comprender la influencia de la enorme concentración de iones Na^+ en la salmuera sobre la recuperación de

LiCl mediante el método propuesto. Respecto a la significativa cantidad de Na^+ encontrada en la solución de recuperación luego de la prueba de concepto, consideramos tres posibles fuentes de origen: salmuera ocluida en los electrodos luego del enjuague de la celda, iones Na^+ co-insertados en la estructura cristalina del LMO y/o iones Na^+ adsorbidos sobre la superficie de los electrodos. El análisis por cromatografía iónica de las aguas de lavado de la celda luego de realizar una etapa de descarga en salmuera, mostró el agotamiento del contenido de Na^+ luego de ciclos de enjuague sucesivos (Tabla 3.2); indicando que una gran proporción del Na^+ en la solución de recuperación provenía de salmuera ocluida en los electrodos producto de un lavado deficiente. Mediante DRX, hemos estudiado la posibilidad de que los iones Na^+ puedan ser intercalados en la espinela. El patrón de difracción de $Li_xMn_2O_4$ con x tendiendo a cero luego de la polarización catódica en una solución de NaCl no presentó modificaciones, dando evidencia de que no es posible intercalar iones Na^+ en la estructura cristalina del óxido en la ventana de potencial de trabajo (Figura 5.19). Pudo arribarse a esta misma conclusión a partir de la ausencia de picos catódicos al realizar una CV de LMO en NaCl (Figura 5.20). Aun así, la presencia de una señal XPS en la región del Na 1s conjuntamente con la ausencia de señal en la región Cl 2p luego de la descarga en soluciones de NaCl, revelaron adsorción de iones Na^+ sobre la superficie del electrodo (Figura 5.23).

La capacidad del electrodo de LMO observada en voltamperometrías cíclicas o descargas galvanostáticas realizadas en electrolitos conteniendo iones Li^+ y Na^+, disminuye a medida que se aumenta el contenido de Na^+ (Figura 6.13). Esta evidencia constituyó un primer indicio de un posible bloqueo de sitios superficiales de adsorción de iones Li^+ debido a iones Na^+. Nuestras medidas de EIS muestran que la resistencia a la transferencia de carga al efectuar la intercalación de iones Li^+ en el LMO se hace más grande conforme se aumenta la concentración de Na^+ en la solución (Figura 6.14). Estos resultados indican que la presencia de Na^+ impacta negativamente en la cinética de transferencia de carga en la interfaz de electrodos de LMO, lo cual es compatible con la hipótesis de bloqueo de sitios de adsorción de Li^+ dada por los iones Na^+ que permanecen en la superficie.

En resumen, de este trabajo de tesis puede extraerse las siguientes conclusiones:

- Es posible recuperar LiCl desde salmuera natural en el sistema LMO-Ppy por el método propuesto.

- La descarga del sistema LMO-Ppy es espontánea y la energía liberada es mayor cuanto mayor es la concentración de LiCl en solución y menor el contenido de litio (mayor estado de carga) en el sólido LMO.

- La diferencia de actividad de LiCl entre la salmuera y la solución de recuperación puede ser utilizada como fuerza impulsora para la transferencia de LiCl desde un sistema al otro.

- El LMO es capaz de intercalar reversiblemente iones Li^+ desde salmuera natural mostrando reproducibilidad en sucesivos ciclos de carga y descarga, pero con pérdida de capacidad.

- La pérdida de carga observada en el electrodo de LMO al efectuar repetidos ciclos de carga y descarga puede ser atribuida a los cambios en la estructura cristalina, siendo de poca relevancia la disolución del electrodo, la sobrelitiación y la oxidación del mismo.

- El potencial de polarización del electrodo de LMO establece el estado de carga de la superficie, la cual exhibe una disminución monótona de Mn^{III} superficial a expensas de un incremento en el contenido de Mn^{IV}.

- La cinética de transferencia de carga correspondiente al intercambio reversible de iones Li^+ entre electrodos de LMO y la solución, se ve favorecida por la concentración de Li^+ en el electrolito y depende del potencial del electrodo, el cual determina la fracción de sitios de adsorción de iones Li^+ en la superficie. El modelo de adsorción – intercalación de P. G. Bruce explica los resultados obtenidos.

- Los iones Na^+ presentes en la salmuera no se intercalan en la estructura cristalina del LMO en la ventana de potencial de trabajo. Sin embargo, estos permanecen adsorbidos en la superficie del electrodo y bloquean

sitios de adsorción de iones Li^+ afectando negativamente la cinética de transferencia de carga en la superficie.

Esta tesis ha contribuido significativamente al estado del arte del comportamiento $LiMn_2O_4$ en contacto con salmuera natural y otras soluciones acuosas, orientado a la recuperación selectiva de LiCl desde este medio.

7.2 Perspectivas y trabajo a futuro

Este trabajo de tesis fue motivado por la idea de desarrollar un método de extracción de LiCl desde salmuera natural que pueda, en el futuro, convertirse en una tecnología. Muchos de los aspectos explorados para el sistema LMO-Ppy requieren ser profundizados y mejorados. En nuestros estudios, el foco ha estado puesto en el electrodo de LMO y poco es lo que se ha dicho del polipirrol. Sobre este último, es preciso ahondar en aspectos de gran relevancia tales como su vida útil en salmuera (en términos de pérdida de capacidad y conductividad eléctrica frente al ciclado) y su selectividad frente a aniones monovalentes. Respecto al LMO, resulta necesario lograr disminuir la pérdida de capacidad observada, pero sin afectar la selectividad de la red cristalina por iones Li^+. En cuanto a la selectividad de los electrodos por LiCl, debería realizarse un estudio análogo al realizado sobre iones Na^+ para otras especies presentes en la salmuera (K^+, Mg^{2+}, BO_3^{3-}) También sería de interés explorar materiales de electrodo alternativos a los propuestos, para la captura selectiva de LiCl en salmuera.

El gran desafío por delante para llevar este método a convertirse en una tecnología, reside en la ingeniería de escalado; tanto del proceso como del reactor electroquímico. En primera instancia, se requiere una optimización en el diseño de los materiales de electrodo (maximizando el contacto eléctrico entre partículas, la capacidad total del electrodo y el área de contacto con el electrolito), apuntado a la construcción de electrodos de masivos capaces de recuperar LiCl a gran escala. Por otra parte, es preciso optimizar el costo energético del proceso, en pos de un máximo aprovechamiento de la energía entregada por el sistema durante la descarga, utilizándola para efectuar no sólo las etapas restantes sino también para concentrar la solución de recuperación de LiCl, si se deseara.

Por el momento sólo hemos realizado la prueba del concepto del método propuesto. El camino que resta recorrer hasta que llegue a ser una tecnología es largo; pero motiva el viaje saber que, de lograrse, estaríamos frente una alternativa para la recuperación de litio que resulta limpia, rápida, selectiva, de bajo costo energético y con potencial valor estratégico para el desarrollo nacional.

Trabajos publicados

Trabajos que surgieron de esta tesis doctoral

1. F. Marchini, E. J. Calvo, F. J. Williams. Entropic pump for LiCl extraction from natural brines. Manuscrito en preparación (2018)

2. F. Marchini, E. J. Calvo, F. J. Williams. Effect of the electrode potential on the surface composition and crystal structure of $LiMn_2O_4$ in aqueous solutions. *Electrochimica Acta,* En prensa (2018)

3. F. Marchini, F. J. Williams, E. J. Calvo. Electrochemical impedance spectroscopy study of the $Li_xMn_2O_4$ interface with natural brine. *Journal of electroanalythical chemistry,* DOI 10.1016/j.jelechem.2017.11.071 (2017)

4. F. Marchini, D. Rubi, M. del Pozo, F. J. Williams, E. J. Calvo. Surface Chemistry and Lithium – Ion Exchange in $LiMn_2O_4$ for the Electrochemical Selective Extraction of LiCl from Natural Salt Lake Brines. *J. Phys. Chem. C*, **120** (29), pp 15875–15883 (2016)

5. L. Missoni, F. Marchini, M. Del Pozo Vazquez, E. J Calvo. A $LiMn_2O_4$ – Polypyrrole battery system for the extraction of LiCl from natural brine. *Journal of The Electrochemical Society*, **163** (9) A1898-A1902 (2016)

6. E.J. Calvo, F. Marchini. "Method and Electrochemical Device for Low Environmental Impact Lithium Recovery from Aqueous Solutions", (International patent) EFS ID: 13787317 19-09-2012, EFS ID: 15264893, US Patent Office 15-03-2013 (2013)

Trabajos publicados durante el periodo doctoral y no incluidos en esta tesis

1. F. Marchini, S. Herrera, W. Torres, A.Y. Tesio, F.J. Williams, E.J. Calvo. Surface Study of Lithium Air Battery Oxygen Cathodes in Different Solvent-Electrolyte pairs *Langmuir*, **31** (33), pp 9236–9245 (2015)

2. F. Marchini, S. Herrera, E.J. Calvo, F.J. Williams. Surface Studies of Lithium-Oxygen Redox Reactions over HOPG. *Surface Science*, **646**, p. 154-159 (2015)

3. N. Mozhzhukhina, F. Marchini, W. R. Torres, A. Y. Tesio, L. P. Mendez De Leo, F. J. Williams, E. J. Calvo. Insights into dimethyl sulfoxide decomposition in Li-O_2 battery: understanding carbon dioxide evolution. *Electrochemistry Communications*, **80**, pp 16-19 (2017)

4. M. Franke, F. Marchini, N. Jux, H. P. Steinrück, O. Lytken, F.J. Williams. Zinc Porphyrin Metal-Center Exchange at the Solid–Liquid Interface. *Chemistry, a European Journal*. **22**, 8520 –8524 (Inside back cover) (2016)

5. C. Ferreyra, F. Marchini, P. Granell , F. Golmar, C. Albornoz, F.J. Williams, A.G. Leyva, D. Rubi. Growth of (100)-highly textured $BaBiO_3$ thin films on silicon. *Thin Solid Films*, **612** P 369–372 (2016)

6. C. Ferreyra, F. Guller, F. Marchini, U. Lüders, C. Albornoz, A.G. Leyva, F.J. Williams, A.M. Llois, V. Vildosola, D. Rubi. Modified electronic properties at the surface of (100) textured $BaBiO_3$ thin films. *AIP Advances*, **(6)**, 065310 (2016)

7. M. Franke, F. Marchini, H. P. Steinrück, O. Lytken, F. J. Williams. Surface Porphyrins Metalate with Zn Ions from Solution. *The Journal of Physical Chemistry letters*, 23 **(6)** 4845–4849 (2015)

8. M. Franke, F. Marchini, L. Zhang, Q. Tariq, N. Tsud, M. Vondracek, M. Vorokhta, K. Prince, M. Röckert, F. J. Williams, H. P. Steinrück, O. Lytken. Temperature-dependent Reactions of Phthalic Acid on Ag(100). *J. Phys. Chem. C*, **119** (41), pp 23580–23585 (2015)

“DEDICATORIA: AL PUEBLO DE MI PATRIA

La energía es el alma de la movilización de los recursos naturales para bien satisfacer todas las necesidades del consumo del hombre organizado en sociedad. Otorgamos al cuidado sagrado del pueblo de nuestra patria (…) todos sus inmensos recursos estratégicos naturales; como lo son el agua, el carbón, el petróleo, el litio, el berilio, el boro, el uranio, etc. que poseemos en grandes reservas, propendiendo a su movilización económica industrial a total beneficio del engrandecimiento de la patria (…) porque la energía es el fundamento de la liberación política y económica de los pueblos soberanos si así los usan y defienden.”

Luciano R. Catalano – *Boro, Berilio, Litio.* Buenos Aires, **1964**.