

OBTENCIÓN DE MATERIALES CATÓDICOS BASADOS EN LOS SISTEMAS LiCoO_2 Y LiMn_2O_4 CON APLICACIÓN EN BATERÍAS SECUNDARIAS

Ariatna Yizel Neira Guio

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA
Tunja, 2018**

OBTENCIÓN DE MATERIALES CATÓDICOS BASADOS EN LOS SISTEMAS LiCoO_2 Y LiMn_2O_4 CON APLICACIÓN EN BATERÍAS SECUNDARIAS

**Trabajo de investigación como requisito parcial
para optar al título de Magister en Química**

Ariatna Yizel Neira Guio

Director

Jairo Alberto Gómez C. Ph. D.

**UNIVERSIDAD PEDAGÓGICA Y TECNOLÓGICA DE COLOMBIA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE POSGRADOS
MAESTRÍA EN QUÍMICA
Tunja, 2018**

DEDICATORIA

A DIOS y la santísima Virgen del Milagro por ser mi fortaleza durante toda mi vida. A quienes con sacrificio, amor y comprensión me ayudaron al cumplimiento de este gran logro: mi madre Alicia Guio Niño y mi padre Julio Roberto Neira Aguilar por su entrega y por ser mi apoyo incondicional, mis hermanos Jhonathan y Alis que me ayudaron durante estos años, mi sobrina Antonella por darme tantas alegrías y Wilson Medina por estar siempre a mi lado, su colaboración y cariño.

AGRADECIMIENTOS

A todas las personas e instituciones que hicieron parte de este trabajo de investigación:

A mi director Jairo Alberto Gómez C., por su paciencia, acompañamiento y sabiduría.

A los Ingenieros Mauricio Muñoz, Wilson Rátiva por su colaboración en los análisis de caracterización.

Al grupo desarrollo y aplicación de nuevos materiales (DANUM) y al grupo de integridad y evaluación de materiales GIEM-INCITEMA.

A la Universitat Jaume I (UJI), de España, quien contribuyó con algunas técnicas de caracterización.

A la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia (UPTC), donde realicé mi formación profesional.

CONTENIDO		Pág.
Índice de tablas.....		7
Índice de figuras		8
Resumen.....		10
Abstract.....		11
1. INTRODUCCIÓN.....		13
1.1. Planteamiento del problema.....		14
1.2. Justificación.....		15
1.3. Objetivos.....		17
1.4. Marco Teórico.....		18
1.4.1. Definición de batería.....		18
1.4.2. Tipos de baterías.....		18
1.4.3. Baterías primarias.....		20
1.4.4. Baterías secundarias.....		21
1.4.5. Baterías de ión litio.....		21
1.4.6. Materiales para electrodos.....		22
1.4.6.1. Conductores mixtos.....		22
1.4.6.2. Materiales anódicos.....		23
1.4.6.3. Tipos de electrolito.....		23
1.4.6.4. Materiales catódicos.....		23
1.4.7. Óxidos mixtos laminares.....		24
1.4.8. Óxidos tipo espinela.....		25
1.4.9. Síntesis de óxidos mixtos.....		26
1.4.10.1. Reacción de estado sólido.....		26
1.4.10.2. Sol-gel.....		27
1.4.10.3. Síntesis hidrotérmica.....		27
1.4.10.4. Método Pechinni.....		27
1.4.10.5. Polimerización-combustión.....		28
1.4.10. Estado del arte.....		29
1.5. Bibliografía.....		33
2. EXPERIMENTAL.....		38
2.1. Método de síntesis.....		38
2.2. Técnicas de caracterización.....		41
2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis.....		41
2.2.2. Espectroscopia Infrarroja (FT-IR).....		41
2.2.3. Análisis termogravimétrico.....		42
2.2.4. Reducción a temperatura programada (TPR).....		43
2.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....		44
2.2.6. Difracción de rayos X (DRX).....		45
2.2.7. Espectroscopía Raman.....		46
2.2.8. Microscopía electrónica de barrido.....		47
2.2.9. Microscopía electrónica de transmisión.....		48
2.2.10. Fluorescencia de Rayos X.....		49
2.2.11. Espectroscopía de impedancias.....		50

2.3. Bibliografía.....	53
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	55
3.1. Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis).....	55
3.2. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.....	57
3.3. Análisis termogravimétrico (TGA-DTA).....	58
3.4. Reducción a temperatura programada (TPR-H ₂).....	61
3.5. Espectroscopía Raman.....	63
3.6. Fluorescencia de rayos X.....	66
3.7. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	67
3.8. Difracción de rayos X.....	70
3.9. Microscopía electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM).....	72
3.10. Análisis de impedancia.....	77
3.11. Curvas de polarización de Tafel.....	80
4. CONCLUSIONES.....	83
5. RECOMENDACIONES.....	85
6. Bibliografía.....	86
7. ANEXOS.....	88

INDICE DE TABLAS

	Pág.
<i>Tabla 1.</i> Tipos de baterías más comunes.....	19
<i>Tabla 2.</i> Bandas de absorción infrarroja.....	58
<i>Tabla 3.</i> Composición porcentual asociada a los óxidos sintetizados.....	66
<i>Tabla 4.</i> Características obtenidas de los sólidos cristalinos.....	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág
<i>Figura 1.</i> Esquema de una batería.....	18
<i>Figura 2.</i> Celda básica de iones litio.....	21
<i>Figura 3.</i> Diagrama de la estructura en láminas de los materiales LiMO_2	25
<i>Figura 4.</i> Estructura cristalina bidimensional $\alpha\text{-NaFeO}_2$	25
<i>Figura 5.</i> Estructura tipo espinela.....	26
<i>Figura 6.</i> Proceso de sol-gel.....	27
<i>Figura 7.</i> Reacción de formación de los quelatos.....	28
<i>Figura 8.</i> Diagrama estadístico de la investigación de baterías de ión litio.....	29
<i>Figura 9.</i> Estadística de investigación acerca de baterías de ión litio.....	31
<i>Figura 10.</i> Diagrama de flujo del método de Polimerización- Combustión.....	39
<i>Figura 11.</i> Transiciones electrónicas.....	41
<i>Figura 12.</i> Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo.....	42
<i>Figura 13.</i> Esquema componentes del equipo de XPS.....	44
<i>Figura 14.</i> Modelo de Bragg.....	45
<i>Figura 15.</i> Equipo PANALytical X'per PRO MPD.....	46
<i>Figura 16.</i> Funcionamiento espectroscopia Raman.....	47
<i>Figura 17.</i> Partes de un microscopio electrónico de barrido.....	48
<i>Figura 18.</i> Partes de un microscopio electrónico de transmisión.....	49
<i>Figura 19.</i> Funcionamiento de un equipo de fluorescencia de rayos X.....	50
<i>Figura 20.</i> Gráfico de Nyquist.....	51
<i>Figura 21.</i> Equipo potenciostato galvanostato GAMRY.....	52
<i>Figura 22.</i> Bandas de absorción ultravioleta y diagrama de TAUC de los precursores de LiCoO_2 y LiMn_2O_4	55
<i>Figura 23.</i> Espectro FTIR de los precursores metalorgánicos de LiCoO_2 y LiMn_2O_4	57
<i>Figura 24.</i> Curvas de Analisis térmico para los precursores de LiCoO_2 y LiMn_2O_4	59
<i>Figura 25.</i> Reacción de descomposición térmica del ácido cítrico.....	60
<i>Figura 26.</i> Diagramas de (TPR) para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4	62
<i>Figura 27.</i> Espectro Raman para el sistema LiCoO_2	64
<i>Figura 28.</i> Espectro Raman para el sistema LiMn_2O_4	65
<i>Figura 29.</i> Esquema de separación de orbitales de una manganita (AB_2O_4).....	66
<i>Figura 30.</i> Patrón de fluorescencia de rayos X para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4	67
<i>Figura 31.</i> Espectro de XPS para el sistema LiCoO_2	68
<i>Figura 32.</i> Desdoblamiento orbital 2p para el sistema LiCoO_2	68
<i>Figura 33.</i> Espectro de XPS para el sistema LiMn_2O_4	69
<i>Figura 34.</i> Patrones de difracción de rayos X indexados para el sistema LiCoO_2 y LiMn_2O_4	71
<i>Figura 35.</i> Celda unidad para cada sistema.....	72
<i>Figura 36.</i> Micrografías SEM para el sistema LiCoO_2 y LiMn_2O_4	73
<i>Figura 37.</i> Distribución de tamaño de cristalito para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4	74
<i>Figura 38.</i> Micrografías de transmisión LiCoO_2	75
<i>Figura 39.</i> Micrografías de transmisión LiMn_2O_4	76

Figura 40. Geometría de los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 en dos y tres dimensiones.....	77
Figura 41. Diagrama de Bode para el sistema LiCoO_2	78
Figura 42. Diagrama de Nyquist para el sistema LiMn_2O_4	79
Figura 43. Curva Tafel de los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4	81

RESUMEN

La magnitud de la afectación ambiental ha ido creciendo significativamente en los últimos años por efectos naturales y antropogénicos, dentro de los cuales tenemos la contaminación producida por los automóviles, por esta razón, se han creado alternativas energéticas para mitigar el efecto del uso de hidrocarburos en estos medios de transporte, permitiendo avanzar en el diseño de autos eléctricos que funcionan por medio de acumuladores electroquímicos. En este contexto, este proyecto se basa en la síntesis y caracterización de óxidos policatiónicos tipo olivina y espinela basados en los sistemas LiCoO_2 Y LiMn_2O_4 , mediante el método de polimerización-combustión con ácido cítrico, para obtener sólidos con propiedades conductoras para el diseño de componentes catódicos en sistemas avanzados (celulares, computadoras, cámaras) y sostenibles de generación energética.

Para lograr este objetivo se pretenden implementar una serie de técnicas de caracterización, que posibiliten evaluar los aspectos químicos de estructura y de reactividad basadas en espectroscopía infrarroja (FTIR), ultravioleta visible (UV-Vis), análisis termogravimétrico (TGA-DTA), análisis de reducción a temperatura programada (TPR- H_2) y de isothermas de adsorción (BET- N_2). De forma similar se pretende evaluar los aspectos más relevantes desde el punto de vista químico-estructural basados en técnicas de caracterización por espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM). Los sólidos más relevantes fueron sometidos a pruebas de impedancias de estado sólido (IS), para establecer la eficacia del proceso de síntesis e identificar aspectos clave relacionados con las aplicaciones potenciales de estos óxidos en la fabricación de baterías de ión-litio. Durante el desarrollo del proyecto se contó con el apoyo de la Universitat Jaume I (UJI), de España, la cual contribuyó con algunas técnicas de caracterización para el análisis de los materiales aquí planteados.

De esta forma, el proyecto buscó aportar conocimientos específicos al proceso de síntesis de nuevos materiales cerámicos, cuyas composiciones han provisto altos niveles de

confiabilidad, estabilidad y conducción, como sistema alternativo para la producción de energía limpia basada en el aprovechamiento de las nuevas tecnologías utilizando acumuladores electroquímicos.

ABSTRACT

The magnitude of the environmental impact has been significant in recent years due to natural and anthropogenic effects, for the reason that other energy alternatives have been created to mitigate the effect of the use of hydrocarbons in these means of transport, allowing advancement in the design of electric cars that work by means of electrochemical accumulators. This project was limited to the synthesis and characterization of olivine and spinel polycationic oxides in LiCoO_2 and LiMn_2O_4 systems, through the polymerization-combustion method with citric acid, to obtain solids with conductive properties as cathode components in advanced systems (cellular, computers, cameras) and sustainable energy generation.

To achieve this objective, is to implement a series of characterization techniques, which enable the evaluation of the chemical aspects specified in infrared spectroscopy (FTIR), visible ultraviolet (UV-Vis), thermogravimetric analysis (TGA-DTA), reduction analysis programmed temperature (TPR- H_2) and adsorption isotherms (BET- N_2). In a similar way, the most relevant aspects have been evaluated from the point of view of the chemical technique, X-ray analysis (XRD), X-ray photoelectronic spectroscopy (XPS) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM) were performed. The best characterized materials were tested by means solid state impedances (IS), to establish the efficiency of the synthesis process and identify key aspects related to the potential applications of these oxides in the manufacture of lithium-ion batteries, during the development of the project, was relevant the participation of the Universitat Jaume I (UJI) from Spain, which contributes with the characterization for some samples of current research.

The project looked to provide new technical knowledge to the process of synthesis of new ceramic materials, alternative systems at high levels of reliability, as an alternative system for the production of clean energy based on the use of new technologies that use electrochemical accumulators. Finally, the proposal was framed within the possibilities for the identification of new instruments that allow a future in the construction of electrochemical systems of autonomous and sustainable functioning, seeking the final implementation and the transfer of the technology derived from the present investigation.

1. INTRODUCCIÓN

La primera empresa que desarrolló la patente de baterías de ión litio y las comercializó fue Sony Energytech en 1993 [1], desde ese momento y hasta la fecha, la producción de baterías de ion-litio se ha mantenido siempre al alza debido a la demanda mundial excesiva por la densidad de energía que estas pueden llegar a concentrar en volúmenes muy reducidos. En la actualidad las baterías de ion litio se producen por millones de unidades al año [2], su demanda en los últimos años está en aumento, debido a sus diferentes aplicaciones en celulares, ordenadores portátiles, reproductores MP3, MP4, entre otros. El desarrollo de estas herramientas, no sería posible sin la evolución de baterías que les proporcionen la energía y la potencia necesarias, también se está efectuando su introducción poco a poco al mercado de la industria de automóviles híbridos (HEV), eléctricos (EV), y eléctricos enchufables (PHEV) [3-4], apostando por el respeto al medio ambiente, mediante la sustitución de los motores de combustión interna por baterías. Sin embargo, se ha encontrado que estas baterías presentan algunos inconvenientes tales como [5]:

- Vida útil limitada a la capacidad de mantenimiento de ciclos de carga/descarga
- Elevado costo de fabricación
- Problemas de sobrecarga
- Menor capacidad de difusión de los materiales que sustituyen al Li metálico.
- Pérdida de las propiedades superficiales de interés en los electrodos, debidos a los procesos de síntesis utilizados

Por esta razón, las investigaciones actuales se han enfocado en buscar una solución a cada una de estas problemáticas, de las cuales un gran porcentaje se centra en el desempeño logrado por el componente catódico del sistema y podrían corregirse en gran medida mediante la implementación de mecanismos de síntesis menos agresivos desde el punto de vista de la temperatura y de los tiempos de síntesis, en este sentido el presente trabajo de investigación describe la síntesis y caracterización de dos óxidos basados en las estructuras LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , obteniendo cerámicas con propiedades mejoradas en función de una ruta de síntesis de química húmeda basada en la polimerización y combustión de nitratos

metálicos que generen materiales catódicos potencialmente aplicables a baterías de ión-litio.

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El panorama energético actual a nivel global se presenta como insostenible, condicionado por factores como la dependencia de combustibles fósiles y las emisiones de gases efecto invernadero. Aunque la exploración de nuevas fuentes de energía renovable han sido una alternativa que puede mejorar este panorama, el uso de estas tecnologías no logra reducir el impacto medioambiental del uso de los combustibles fósiles, pues la industria del transporte contribuye en un gran porcentaje de generación alrededor de 25000 millones de toneladas de CO₂ por año, de los cuales se estima que al menos 178.2 toneladas por año se generan en Colombia [6], por lo que se hace necesario buscar alternativas energéticas eficientes y amigables con el medio ambiente.

A raíz de esta problemática, se presentan diversas alternativas dentro de las cuales se encuentra el uso de las baterías de ión-litio, que es una de las industrias más importantes y relevantes en el mercado mundial de la generación energética actual, debido a su alta densidad, capacidad, del tamaño, flexibilidad, seguridad, baja toxicidad, ampliamente utilizadas como fuentes de energía en dispositivos electrónicos, en particular su aplicación en autos eléctricos (VE) para reemplazar los autos convencionales, con el fin de reducir el uso de hidrocarburos derivados del petróleo y la generación de CO₂. El factor limitante para el diseño de la batería lo constituye el material del cátodo, formado generalmente por óxidos mixtos y compuestos polianiónicos. El problema que presentan dichas tecnologías son: la baja conductividad iónica y la mala respuesta de los electrodos a los ciclos de carga-descarga. Dichos aspectos, pueden ser mejorados en la medida que los materiales cerámicos, conserven la mayor parte de sus propiedades morfológicas y de superficie [7]. Estas razones y otras derivadas del mejoramiento sustancial de muchos procesos de síntesis basados en la obtención de nanomateriales mediante procesos escalables y amigables con el medio ambiente; haciendo un estudio detallado de cada uno de los métodos donde no

siempre pueden lograrse por síntesis tradicionales, y según el objeto de la investigación, permiten plantear el siguiente problema de investigación:

¿Es posible preparar materiales catódicos de alta eficiencia basados en los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 para la aplicación en baterías de litio recargables mediante la implementación de un método de polimerización-combustión que mejore las propiedades fisicoquímicas, morfológicas, eléctricas y de superficie intrínsecas de estos materiales?

1.3 JUSTIFICACIÓN

La investigación en el campo del diseño, la síntesis y la mejora de los componentes básicos de los sistemas electroquímicos convencionales basados en baterías de ión-litio, ha permitido la masificación de un amplio número de tecnologías sostenible (energía eólica, hidroeléctrica, fotovoltaica y biomasa) de generación energética, que aún permanecen dentro del campo de las tecnologías emergentes, constituyendo un primer paso hacia la reducción de la dependencia de energía derivada de los combustibles fósiles y en la mitigación del efecto causado por los gases efecto invernadero. Las baterías de ión-litio son los acumuladores que ofrecen las mejores propiedades electroquímicas, sus energías específicas, de acuerdo con la naturaleza de material utilizado, son prácticamente el doble del valor de voltaje de las baterías de níquel-cadmio o níquel-hidruro metálico. Por ello, estos dispositivos son más utilizados en la actualidad en aplicaciones portátiles de alto consumo, tales como: teléfonos móviles, portátiles, cámaras, entre otras [8-9]. La optimización de estas baterías se encuentra relacionada con el tipo de materiales que componen su estructura, dentro de los cuales se incluyen los óxidos metálicos y los compuestos polianiónicos basados en los sistemas $\alpha\text{-NaFeO}_2$, espinela y olivina que han demostrado ser promisorios, pero que necesitan optimización en cuanto al costo de producción y vida útil del material.

En los últimos años se han realizado numerosas investigaciones centradas en la búsqueda de estos nuevos materiales catódicos para ser aplicados en acumuladores electroquímicos,

focalizándose en lo que representa actualmente un campo promisorio para el desarrollo de mejores tecnologías. Para mejorar las propiedades de estos materiales y al mismo tiempo dar solución a los inconvenientes derivados de su desempeño se presenta como alternativa la nanotecnología, tecnología emergente y prometedora para el desarrollo y mejoramiento de baterías, debido a que el tamaño de partícula es un factor crucial en su funcionamiento durante el proceso de intercalación y desintercalación del ión litio en los procesos de carga y descarga, brindando una mayor área superficial al electrodo [10], propiedades que dependen del método y temperatura de síntesis, la composición química, microestructura y transporte de carga. Con base en esto, se han abordado distintos trabajos acerca de los métodos de síntesis para obtener materiales prometedores para tal fin, como: rutas no convencionales de síntesis (hidrotérmica, sol-gel, precipitación, reacción en estado sólido, spray pirólisis, métodos mecanoquímicos) y rutas de química húmeda que han permitido compensar la baja conductividad iónica de algunos electrólitos sólidos y mejorar la respuesta a la ciclabilidad de los electrodos. De esta forma, se hace necesario innovar en la tecnología de baterías de segunda generación o baterías recargables y en particular, en los materiales avanzados que componen su estructura interna, ya que estos representan actualmente un campo promisorio para el desarrollo de mejores tecnologías, en cuyo contexto, países como Colombia pueden soportar avances sostenibles que consoliden polos de desarrollo energético, para la venta, el autoabastecimiento y la transferencia de servicios relacionados, respondiendo con las necesidades actuales de la sociedad.

Es por este motivo, que la presente investigación, propone el empleo de una metodología de polimerización-combustión, que reduce el tiempo de reacción y temperatura de reacción, en la obtención de materiales micro o nano-estructurados basados en los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , haciendo pertinente evaluar las condiciones óptimas de síntesis, para el perfeccionamiento de algunas propiedades fisicoquímicas, morfológicas, eléctricas y de superficie relacionadas con estos materiales, ofreciendo la posibilidad de que sean potencialmente aplicables como componentes catódicos en baterías de ión-litio.

1.3. OBJETIVOS

Objetivo General. Sintetizar materiales cerámicos tipo olivina y espinela basados en los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , mediante la implementación de un método de polimerización-combustión que mejore algunas propiedades fisicoquímicas (conductividad, y resistencia a la corrosión), morfológicas, eléctricas y de superficie relacionadas con estos materiales.

Objetivos específicos:

- Sintetizar precursores metal-orgánicos tipo citrato para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 .
- Determinar aspectos químicos de estructura y reactividad, empleando técnicas como: espectroscopía infrarroja (FT-IR) y ultravioleta visible (UV-Vis) y calcular los valores de entalpía asociados a los diferentes procesos de deshidratación, carbonatación y de pérdida de masa en función del tiempo que permitirán determinar las mejores condiciones de consolidación de los materiales buscados, mediante análisis termogravimétricos (TGA-DTA).
- Analizar las propiedades fisicoquímicas de los materiales cerámicos calcinados empleando técnicas como: reducción a temperatura programada (TPR- H_2), isotermas de adsorción de nitrógeno (BET- N_2), espectroscopía Raman, difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM), y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).
- Evaluar el comportamiento eléctrico y micro-estructural de las muestras sintetizadas utilizando espectroscopía de impedancias de estado sólido (EIS).

1.4 MARCO TEÓRICO

1.4.1 Baterías.

Una batería es una fuente de energía eléctrica presentada como una disposición de varias celdas electroquímicas en serie o en paralelo con el objetivo de obtener el voltaje o la capacidad requeridos. Una batería electroquímica está constituida por un ánodo o electrodo positivo, y un cátodo o electrodo negativo en los cuales tienen lugar las reacciones de óxido-reducción, respectivamente [11]. Cuando un componente de la celda se oxida, libera electrones que abandonan el interior del material, viajan por un circuito externo produciendo trabajo y vuelven a incorporarse a la celda por el otro extremo (*Figura 1*). Por tanto, es necesario que los materiales tengan la capacidad de oxidarse y reducirse fácilmente para mejorar el desempeño del dispositivo.

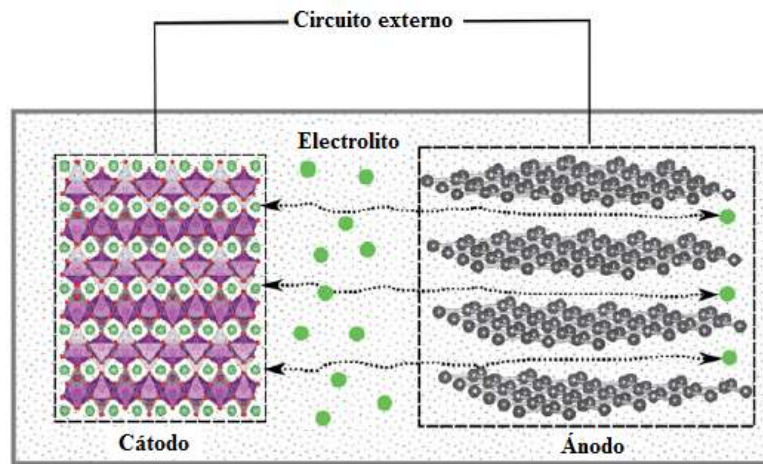


Figura 1. Esquema de una batería.

1.4.2 Tipos de baterías.

Existen varios tipos de baterías que se pueden clasificar de forma inicial como baterías primarias y secundarias, las cuales pueden verse con más detalle en la *Tabla 1*.

Tabla 1. Tipos de baterías más comunes.

TIPOS DE BATERÍAS	
BATERÍA	COMPOSICIÓN-VOLTAJE
Carbón-cinc	Son un tipo de celda seca; su electrolito es una pasta de cloruro de amonio y cloruro de zinc disuelta en agua, el electrodo negativo es un cilindro de zinc. El electrodo positivo es una mezcla de carbón pulverizado y un mineral llamado dióxido de manganeso. Presentan un mayor rendimiento cuando se emplean en tiempos cortos y con corrientes relativamente bajas. Tienen un voltaje entre 1.5-1.6 V [12].
Alcalina	Está conformada por electrodos que son láminas de acero en forma de rejilla con paneles rellenos de óxido níqueloso (NiO), que constituyen el electrodo positivo, y de óxido ferroso (FeO), el negativo, el electrolito es una disolución de hidróxido de potasio (KOH); posee un voltaje de 1.5 V [13].
Mercurio	Su estructura se encuentra compuesta por un electrolito que es una pasta de hidróxido de potasio y óxido de zinc; el electrodo negativo es un compuesto de zinc y mercurio; y el electrodo positivo óxido de mercurio. Presenta un voltaje de 1.35-1.4 V [13].
Níquel-cadmio	Utiliza un cátodo de hidróxido de níquel (Ni(OH) ₂) y un ánodo de un compuesto de cadmio. El electrolito es de KOH.; esta configuración de materiales permite recargar la batería una vez esté agotada, para su reutilización. Tiene un voltaje de 1.2-1.35 V [14].
Níquel-hidruro metálico	Se diferencia de las baterías de Ni-Cd por el ánodo que usan, que está compuesto por una aleación metálica, la cual debe poder hidrurarse (adsorción y desorción de H). Almacenan hidrógeno y sirve para producir energía eléctrica por energía electroquímica. Ni-MH, ofrece un voltaje entre 1.2-1.35 V [14].
Plomo-ácido	Está constituida por dos electrodos de plomo, de manera que cuando el dispositivo está descargado, se encuentra en forma de sulfato de plomo (II) (PbSO ₄) incrustado en una matriz de plomo metálico (Pb); el

	electrolito es una disolución de ácido sulfúrico y genera un voltaje entre 2.1-2.2 V [15].
Litio	Esta batería utiliza litio metálico como ánodo, como cátodo fabricado con carbón o carbón recubierto de un catalizador que proporciona los sitios precisos para la reducción catalítica del O ₂ . Estas baterías pueden almacenar elevadas cantidades de energía [15].
Ión-litio	Están formadas por un ánodo de grafito y un cátodo, cualquier tipo de estos: óxido de cobalto, óxido de manganeso o LiFePO ₄ . Son los dispositivos más convenientes para aplicaciones portátiles, ya que triplican la potencia de las baterías de níquel-hidruro metálico (Ni-MH) (1.2 V), con un voltaje entre 3.7- 4.1 V [15].

El empleo de una configuración u otra dependerá de la aplicación para la cual se requiera cada sistema electroquímico. A pesar de ello, en muchos casos la aplicabilidad de las baterías de ión-litio sobresale de entre otras por la facilidad de su implementación y por la cantidad de poder que pueden llegar a concentrar en una unidad de tamaño pequeño.

1.4.3 Baterías primarias

Se caracterizan por no ser susceptibles a recibir carga, ya que el proceso interno ocurre mediante una reacción electroquímica irreversible, por lo que la mayoría de los sistemas primarios utilizan un separador absorbente que mantiene el electrolito retenido, recibiendo así el nombre de pilas secas [16]. Las baterías primarias sólo pueden usarse una sola vez porque los materiales de partida han reaccionado por completo en una reacción irreversible lo que hace que no puedan ser recargadas y utilizadas de nuevo; luego de agotada su energía, son desechadas. Dentro de este grupo se pueden encontrar las baterías o pilas de cinc-cadmio, pilas alcalinas y de mercurio, además se emplean metales más ligeros como ánodos, por ejemplo las baterías primarias de magnesio o de litio.

1.4.4 Baterías secundarias

Su funcionamiento se basa principalmente en una reacción electroquímica reversible, es decir que es un sistema de almacenamiento de energía, que al descargarse puede volver a su carga inicial, mediante un proceso de recarga; dentro de éstas tenemos las baterías de plomo-ácido, níquel-cadmio, níquel-metal hidruro, litio y ión-litio [17].

1.4.5 Baterías de ión-litio

La batería de ión-litio presenta un diseño que consiste en el empleo de electrodos constituidos por materiales capaces de intercalar y desintercalar iones litio como se muestra en la *Figura 2* [18-19]. El motivo por el cual se han convertido en los sistemas de más amplio y eficaz uso, se debe al comportamiento de reversibilidad que se presenta durante los procesos de carga y descarga.

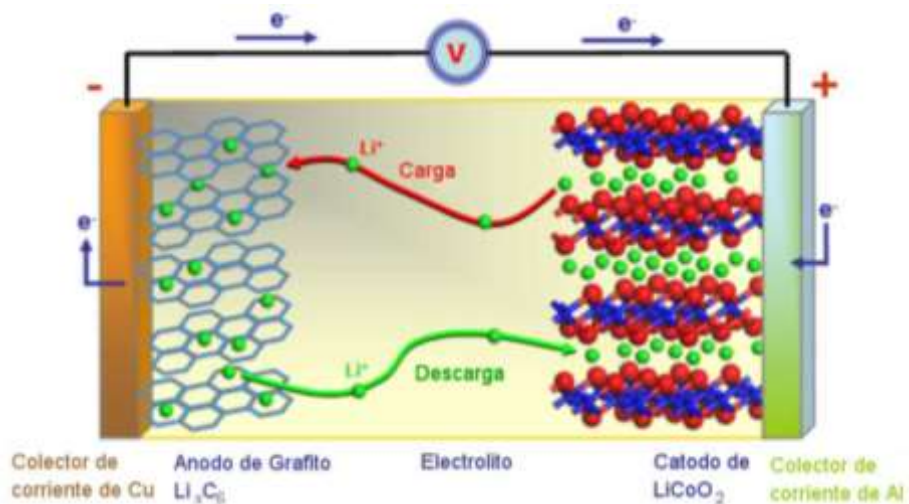


Figura 2. Celda básica de iones litio [20].

Su funcionamiento radica en una reacción de inserción o una reacción de estado sólido en la que la especie denominada huésped (M) reacciona ocupando sitios vacantes (υ) en la

estructura de otra especie a la que se denomina anfitrión (A), como se representa en la *Ec. (1)* y *Figura 2*.



La especie huésped puede ser tanto iónica como molecular (Li^+ , Na^+ , H_2 , etc), las cuales tienen una capacidad donadora o aceptora de electrones. La especie anfitrión suele ser un sólido, por lo general cristalino (óxidos, calcogenuros, oxohaluros, grafito y haluros), con sitios accesibles para el huésped, interconectados para permitir su difusión [21]. Dentro de los requisitos que debe cumplir una red anfitrión, se encuentran [22]:

- Estabilidad termodinámica y cinética del sólido.
- Posiciones vacantes que puedan ser ocupadas por la especie huésped.
- Alta movilidad de la especie huésped dentro de la red anfitrión a la temperatura de reacción.
- Propiedades conductoras que permitan la movilidad de los electrones del circuito externo.

1.4.6 Materiales para electrodos

1.4.7.1 Conductores mixtos. Los conductores mixtos iónicos-electrónicos (abreviadamente MIEC), son materiales que conducen tanto iones como cargas eléctricas, este tipo de definición puede ser extendida a materiales con la capacidad de transportar materia (iones) y cargas eléctricas (electrones). Normalmente, pueden tolerar cambios en la composición de hasta un orden de magnitud, sin embargo, esta condición no se limita únicamente a sólidos de naturaleza iónica, sino que también puede ser aplicada a polímeros y cierto tipo de materiales vítreos. Aunque existen diferentes estudios desarrollados por Wagner y *colaboradores* [23], sobre características específicas y aplicaciones, éstos pueden ser usados para una variedad de procesos de elevado interés tecnológico.

1.4.7.2 Materiales anódicos. Las baterías recargables de ión-litio, utilizan materiales diferentes para ser aplicados en el electrodo negativo, estos se dividen en dos grupos, el primero lo componen los materiales carbonáceos, donde se encuentran los carbones grafitizados, estos se caracterizan por su bajo costo, buena ciclabilidad y nula toxicidad, pero presentan un inconveniente relacionado con la capacidad de carga limitada[24], por esta razón, y según la búsqueda de materiales alternativos que solucionan algunos de los problemas presentes, se encuentra el segundo grupo, con materiales no carbonaceos como: el litio y los elementos (Al, Si, Zn, Sn y Sb) que forman aleaciones, presentando ventajas, de mayor densidad energética, alto potencial y larga vida útil [25].

1.4.7.3 Tipos de electrolito. El electrolito se encuentra ubicado entre el ánodo y el cátodo, su función consiste en servir de puente para que los iones Li^+ puedan ir del material catódico al anódico, en carga, y en sentido contrario en descarga, razones por las cuales debe cumplir una serie de características específicas como: [26-27]

- * Estabilidad térmica electroquímica
- * Baja viscosidad
- * Número de transferencia de iones Li^+ , cercano a la unidad
- * Una sal con solubilidad total en el disolvente
- * Conductividad molar elevada
- * Baja toxicidad

Dentro de los disolventes más conocidos se encuentran las soluciones que contienen LiPF_6 , carbonato de etileno (EC), dimetil carbonato (DMC), etil-metil carbonato (EMC) y carbonato de propileno (PC). Aunque también se pueden usar mezclas de solventes con componentes polares y apolares, las cuales incrementan su capacidad, además se han propuesto los de polímero sólido (SPE), polímero en gel (GPE) y electrolitos basados en líquidos iónicos (IL), siendo el LiAsF_6 el más empleado por su estabilidad térmica [28-29].

1.4.7.4 Materiales catódicos. Los materiales utilizados en la construcción de electrodos negativos en baterías de ión-litio deben cumplir con algunos criterios, ya que de éstos

depende el buen funcionamiento y la capacidad de estos acumuladores eléctricos, por esta razón, a la hora de elegir el compuesto se deben tener en cuenta algunos factores importantes, tales como [30, 31]:

- * Alta energía libre de reacción con litio.
- * Amplio rango de inserción de litio.
- * Masa y volumen razonablemente bajos, para conseguir una alta capacidad específica.
- * Pequeños cambios estructurales en las reacciones.
- * Buena reversibilidad de la reacción.
- * Rápida difusión de los iones litio en el seno de la red anfitrión.
- * Buena conductividad electrónica.
- * Insolubilidad frente al electrolito.
- * Síntesis sencilla y de bajo costo.

Los materiales más utilizados como cátodos en baterías ion litio son los óxidos de metales de transición que pueden presentar dos tipos de estructuras: estructuras laminares y tipo espinela; usados como cátodos reversibles [32]. Éstos se caracterizan por un alto grado de ionización de los enlaces M-O, donde solo el elemento metálico (M) se reduce durante el proceso de intercalación u oxidación permitiendo fácilmente la entrada y salida de los iones de litio [33].

1.4.8 Óxidos mixtos laminares

Estos compuestos presentan una composición tipo LiMO_2 (donde $M = \text{Co, Ni, V, etc}$), los cationes Li^+ y M^{3+} se encuentran ordenados a lo largo de la dirección del plano (1 1 1), en una red cúbica conduciendo a una estructura laminar bidimensional (2D), teniendo de esta forma una estructura romboédrica con simetría trigonal (grupo espacial $R-3m$) formada por dos subredes FCC de empaquetamiento cerrado, una de las cuales consiste de aniones de oxígeno y la otra de cationes de Li^+ y M^{3+} en los planos (1 1 1) ordenados alternadamente. En la *Figura 3*, se muestra un esquema básico de la estructura cristalográfica de los compuestos LiMO_2 donde se observa el apilamiento ABCABC de las láminas [34-35].

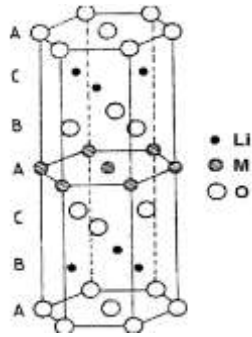


Figura 3. Diagrama de la estructura en láminas de los materiales LiMO_2 . [36]

Como ejemplo de la estructura de este tipo de óxidos mixtos laminares, se encuentra la configuración $\alpha\text{-NaFeO}_2$ como se indica en la *Figura 4*, donde se observan láminas, con composición $(\text{MO}^{2-})_n$, formadas por octaedros FeO_6 compartiendo aristas y con interlamina ocupadas por capas de iones alcalinos [37].

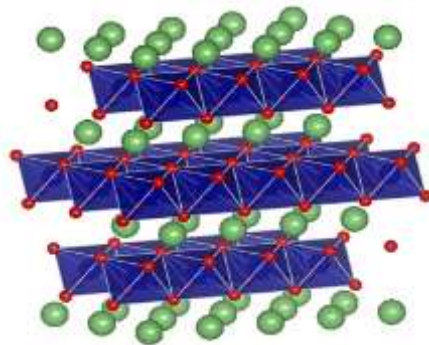


Figura 4. Estructura cristalina bidimensional $\alpha\text{-NaFeO}_2$ [38].

1.4.9 Óxidos tipo espinela

Debido a los inconvenientes de la difusión de los iones litio en las estructuras de los óxidos laminares, se han buscado otras alternativas, para la sustitución de éstos por otros con estructuras tridimensionales, por ejemplo los de tipo espinela [39].

Las espinelas son óxidos dobles ($\text{AO} + \text{B}_2\text{O}_3$) de elementos metálicos, estructurados, que obedecen la fórmula general AB_2O_4 (espinelas normales), donde A es un elemento metálico del grupo IIA y B es un elemento de transición con número de oxidación de 3+ [40] como

se indica en la *Figura 5*; sus propiedades dependen de la manera en que se realiza la síntesis.

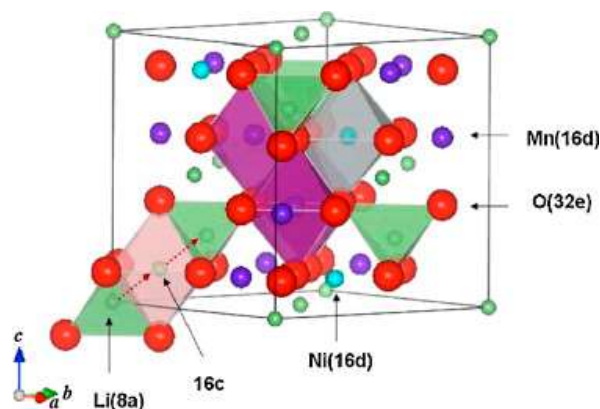


Figura 5. Estructura tipo espinela [41].

1.4.10 Síntesis de óxidos mixtos

En la síntesis de materiales cerámicos se pueden establecer dos grupos de métodos clasificados en convencionales y no convencionales. Dentro del primero, podemos encontrar los métodos convencionales: reacción en estado sólido [42], la precipitación [43] y la fusión/cristalización. En el segundo, se consideran las rutas no convencionales como: el método sol-gel [44], síntesis hidrotérmica [45], reacciones en fase líquida no acuosa [46], la reacción de combustión [47] y el método Pechini (o de ácidos carboxílicos) [48], los cuales han sido adaptados para la síntesis de materiales nano-cristalinos que se utilizan en las baterías de ión-Li. Algunos de estos métodos se describen a continuación:

1.4.10.1 Reacción de estado sólido. Es la técnica tradicional de preparación en estado sólido que produce compuestos termodinámicamente estables [49]. Es un método de síntesis que emplea temperaturas altas (> 1300 K) y largos tiempos de residencia, en el cual se colocan en contacto los reactivos sólidos, generalmente óxidos que previamente se mezclan en un mortero, y luego se calientan a temperaturas suficientemente altas [50]. Se caracteriza por su simplicidad y su uso es esencial para preparar óxidos mixtos; pero presentan problemas como la falta de homogeneidad de los materiales preparados y un gran consumo de energía [51].

1.4.10.2 Sol gel. En el proceso de sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal, o “sol”. La transformación del sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas [52]. Los polvos obtenidos por sol-gel son nanométricos, de gran pureza y homogeneidad. Pero el problema de este método es la falta de precursores (alcóxidos) en algunos casos debido a imposibilidad de sintetizarlos y a su alto costo que esto supone.

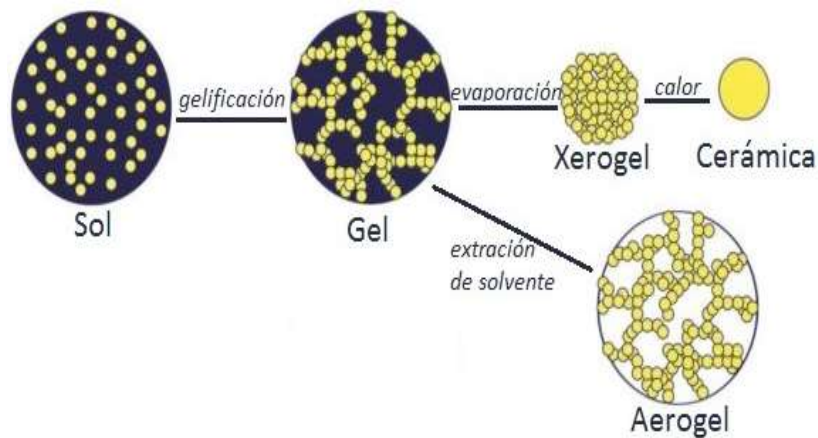


Figura 6. Diagrama del proceso sol-gel.

1.4.10.3 Síntesis hidrotérmica. Se utiliza para preparar polvos monodispersos a través del calentamiento de soluciones de sales en condiciones hidrotérmicas de presión y temperatura controlada. El mecanismo de la reacción consiste en una hidrólisis de los precursores, donde las especies hidrolizables son la fuente del proceso de nucleación y crecimiento cristalino [53].

1.4.10.4 Método de Pechinni o de ácidos carboxílicos. Consiste en la reacción entre un precursor metálico soluble en agua tipo alcóxidos, óxidos hidratados o carbonatos y el ácido cítrico. El quelato resultante de la reacción es poliesterificado empleando altas temperaturas por encima de los 100 °C con etilen-glicol (poliol). Del producto se retira el exceso de disolvente, obteniéndose una resina sólida con los cationes metálicos ligados.

Esta resina se somete a una descomposición térmica, de donde se obtiene un polvo fino [54].

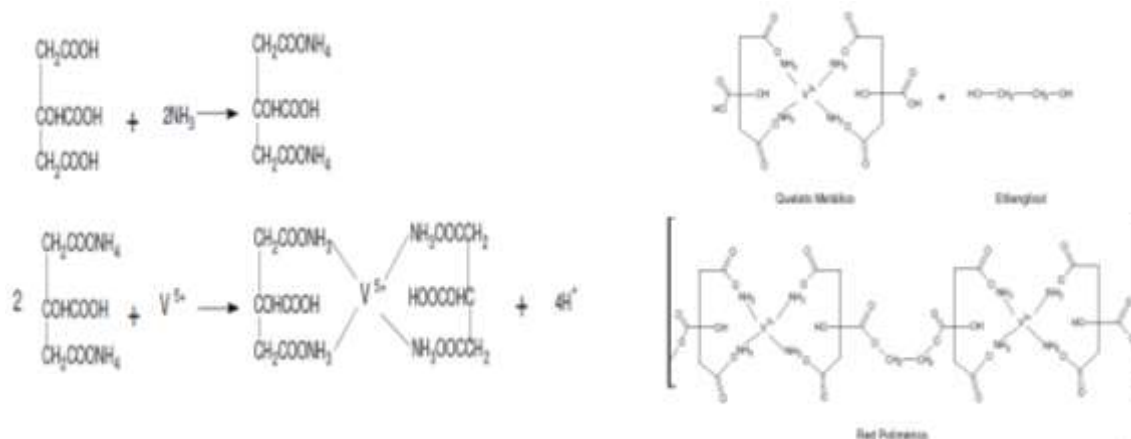
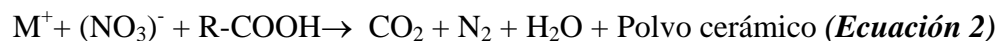


Figura 7. Reacción de formación de los quelatos metálicos y su poliesterificación con etilenglicol.

1.4.10.5 Polimerización-combustión. Permite obtener polvos cerámicos altamente homogéneos y de reactividad elevada involucrando el desarrollo de una etapa de combustión a temperatura baja que hace uso de la energía calórica liberada por la reacción de oxidación-reducción entre las especies carboxilato y nitrato *Ec. (2)*, para generar los respectivos polvos o agregados cerámicos [55]. Esta técnica a diferencia de métodos como el hidrotérmico, plasma, láser o deposición química en fase de vapor, presenta ventajas con respecto al control estequiométrico y en la producción de partículas submicrométricas altamente activas en cortos periodos de tiempo [58].



1.4.11. ESTADO DEL ARTE

La demanda de baterías de alta densidad y de alta energía aumenta continuamente con la miniaturización de la microelectrónica y los avances en los dispositivos portátiles, esto ha impulsado la investigación en diferentes áreas del conocimiento como se observa en la *Figura 8*. Las baterías de ión-Li se basan en reacciones de intercalación. Esta intercalación de iones Li va acompañada por una reacción redox espontánea en los electrodos. Los materiales catódicos más estudiados se basan en óxidos de metales de transición y, según su estructura cristalina, incluyen óxidos laminares, espinelas y óxidos con polianiones [56,57], que ayudan a solucionar los inconvenientes que presentan estos acumuladores eléctricos.

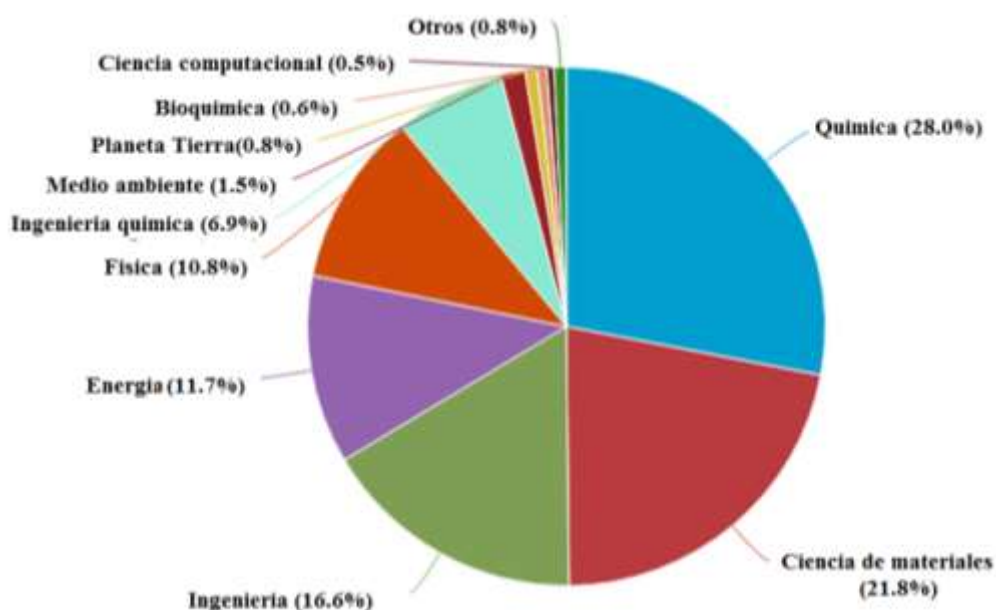


Figura 8. Diagrama estadístico de la investigación de baterías de ión litio en diferentes áreas del conocimiento. [58]

Lo anterior, ha impulsado la investigación en la síntesis de sistemas cerámicos que permitan potenciar los fenómenos de conducción a nivel iónico, dichos sistemas conocidos como MIEC o conductores mixtos iónico-electrónicos han encontrado en la química de materiales una oportunidad para mejorar la calidad de las baterías de estado sólido, especialmente de las denominadas baterías de ión-litio. Dentro de este grupo de baterías, se

destacan los estudios conducidos por Teobaldo Mariño y colaboradores [59], quien ha encontrado que los materiales denominados conductores iónicos sólidos (abreviadamente CIS), poseen características estructurales propias que facilitan la difusión del ión litio, mejorando la respuesta de los procesos de carga/descarga [60] y por tanto la posibilidad de empleo en la preparación de electrodos para baterías de ión-litio.

Por esta razón, el mejoramiento de estos materiales para ser aplicados en las baterías de iones litio se han vuelto cada vez más importantes, ya que son ampliamente utilizadas como fuentes de energía en dispositivos electrónicos [61-63] como: celulares, computadoras portátiles y cámaras, sin embargo, recientemente existen otras áreas de aplicación que demandan capacidades de mayor potencia con menores costos y mayor seguridad[64], como: vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV)). Así, el desarrollo de baterías de alta energía, bajo costo y de larga duración ha atraído más interés para nuevas investigaciones [65]. Estas baterías secundarias son actualmente las más producidas debido a que presentan un alto voltaje, peso ligero, densidad de energía alta, ningún efecto memoria, es decir, el proceso de carga es incompleto, y son ambientalmente amigables [66]. Esta batería consta de tres partes fundamentales ánodo, cátodo y electrolito, las propiedades electroquímicas del cátodo son dependientes de la estructura, morfología, densidad, fase cristalina y tamaño de partícula que pueden ser alterados durante el proceso de síntesis de estos cátodos [67]. Entre los materiales catódicos, uno de los más prometedores es el óxido tipo espinela LiMn_2O_4 , debido a su bajo costo, abundancia, reacciones rápidas de carga y descarga, alta eficiencia [68,69] y mejor cumplimiento con las regulaciones ambientales comparadas con los óxidos LiCoO_2 y LiNiO_2 .

Contrariamente a las baterías de gran tamaño, las baterías de ión litio permiten lograr un balance entre carga y tamaño muy efectivo, en tanto que el rendimiento electroquímico de los materiales de electrodos se ve afectado por su morfología, la homogeneidad de fase, tamaño de los cristalitos, etc. Estos aspectos dependen de los métodos adoptados para la síntesis, de ahí que en la actualidad la búsqueda de materiales más eficientes y obtenidos por rutas no convencionales como hidrotérmico [70], sol-gel [71], precipitación [72], sólido-sólido [73], spray pirólisis [74], métodos mecanoquímicos [75] coprecipitación [76],

proceso de Pechini [77] e hidrotermal [78] y de síntesis por rutas de química húmeda han permitido compensar la baja conductividad iónica de algunos electrolitos sólidos y mejorar la respuesta de los electrodos a los ciclos de carga-descarga.

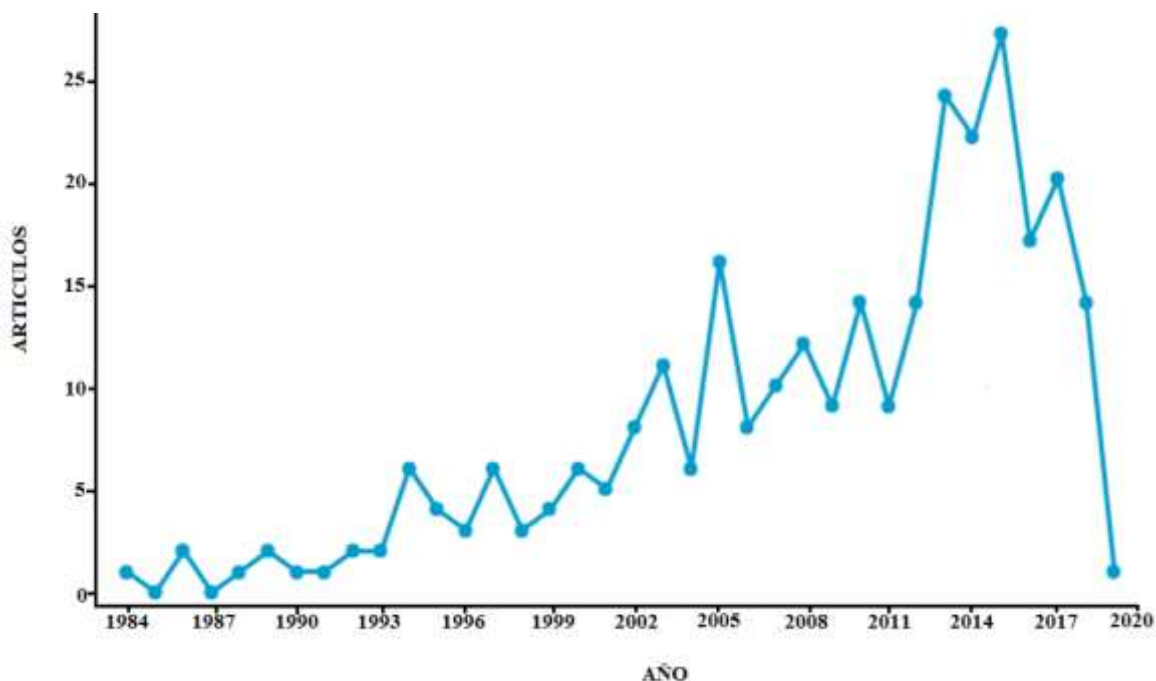


Figura 9. Estadística de investigación acerca de baterías de ión litio.

La investigación en el campo de las baterías de ión-litio ha ido creciendo considerablemente al igual que el número de artículos publicados como se observa en la *figura 9*. Debido a esto, el perfeccionamiento de baterías recargables, es uno de los principales campos de investigación en la ciencia de materiales, por lo cual la presente investigación se ha focalizado en el desarrollo de electrodos más eficientes por medio de rutas no convencionales, constituyendo un panorama prometedor en el cual se han hecho ingentes esfuerzos en el diseño de cátodos con aplicaciones variadas y muy novedosas para el desarrollo de tecnologías en sistemas eléctricos e híbridos [79-80]. Esto nos lleva a desarrollar una ruta de química húmeda polimerización-combustión para obtener dos óxidos uno tipo olivina LiCoO_2 y otro espinela LiMn_2O_4 validando la obtención de

cerámicas del orden nanométrico para aplicaciones catódicas de alta energía en la fabricación de sistemas avanzados y sostenibles de generación energética.

1.5. Bibliografía

- [1] Y. Guo, J. Hu, L. Wan. “Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices”. *Advanced Materials*. Vol 10, pp 1002. 2008.
- [2] N. Nitta, F. Wu, J. Lee, *et al.*. “Li-ion battery materials: present and future”. *Materials Today* _ Vol. 18, pp. 252. 2015.
- [3] L. Sánchez, Celdas, Pilas Y Baterías De Ion litio Una Alternativa Para....?. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 97.2001.
- [4] D. Linden, *et al.* *Handbook of batteries*. McGraw-Hill. 2001.
- [5] S. Bijani. “Electrodeposición y Caracterización de Láminas de Cu_2O . Aplicación como Electrodo de Baterías de Ión-Litio”. Tesis doctoral. Universidad de Málaga. 2007.
- [6] S. Castaño. “Modelado y caracterización funcional en régimen dinámico de sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía. Aplicación a supercondensadores y baterías de iones de litio”. Tesis doctoral. Universidad Carlos III De Madrid, 2014.
- [7] T. Eriksson. “ LiMn_2O_4 como cátodo de una batería Li-Ion”. *Acta Universitatis Upsaliensis*. Tesis de la Facultad de Ciencia y Tecnología. 651, pp. 53. 2001.
- [8] A. Araujo. “Estudio De La Implementación En Coches 3000 De Metro De Madrid De Un Sistema De Energía Renovable Y Sostenible Basado En Baterías De Ion-Litio”. Tesis Universidad Carlos III de Madrid. 2012.
- [9] M. Broussely, Y Pistoia, G. (ed.). “Industrial applications of batteries: from cars to aerospace and energy storage”. Elsevier, 2007.
- [10] I. Rodríguez. “Compuestos Intermetálicos Micro- Y nanoestructurados basados en el estaño para baterías de ión- litio”. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba. 2008.
- [11] J. Gómez. “Síntesis y caracterización de composites nanométricos de silicio para su uso como electrodos en baterías de ión-litio”. Universidad de Córdoba. Tesis doctoral. 2010.
- [12] J. Amarilla, R. Rojas, M. Pérez, M. Lazarraga, S. Mandal, J. Rojo. “Optimización De Espinelas $\text{LiCo}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ Para Electrodo Positivo De Baterías Recargables De Ion-Litio Mediante Ajuste Del Dopado Y De La Temperatura De Síntesis”. *Bol. Soc. Esp. Ceram*. Vol. 43 [2], pp. 127-131. 2004.
- [13] L. Sánchez. “Baterías y pilas electroquímicas: una Fuente de energía alternativa con futuro”. Universidad de Córdoba. 2001.
- [14] R. Trelles. *Estudio Para La Identificación Y Analisis De Pilas Y Baterías*. Universidad de Buenos Aires.2009.
- [15] A. Almendros. “Regulación Eólica con Baterías en Vehículos Eléctricos”. Tesis de maestría. Universidad de Sevilla. 2010.
- [16] J. Guzmán. “Pilas y baterías ecológicas, una alternativa para la reducción de contaminantes”. Tesis. Instituto politécnico nacional. 2011.
- [17] W. Howard, R. Spotnitz. “Theoretical evaluation of high-energy lithium metal phosphate cathode materials in Li-ion batteries”, *J. Power Sources*, Vol. 165, pp 887–891. 2007

- [18] A. S. Arico; P. Bruce; B. Scrosati; J. Tarascon; W. van Schalkwijk. "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices". *Nat. Mater.* Vol 4, pp 366 377. 2005.
- [19] C. Delmas, M. Maccario, L. Croguennec, F. Le Cras, F. Weill, *Nature materials*. Vol 7. 2008.
- [20] "How Does a Lithium-ion Battery Work". Disponible en: <http://www.enevate.com/technology>
- [21] J. López . *et al.* "Depósito Y Caracterización De Películas Delgadas De Materiales Con Aplicación En Cátodos Para Microbaterías Recargables De Litio". Tesis de maestría. Universidad Autónoma Del Estado De México. 2007.
- [22] "Aplicaciones baterías de ión-litio". www.diariomotor.com%2Ftecnologia2Fford-desarrolla-un-protocolo-para-simular-el-rendimiento-de-las-baterias-de-iones.
- [23] C. Wagner. "Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals". *Prog. Solid State Ch.* Vol 10: pp 3-16. 1975.
- [24] I. Rodríguez . "Compuestos Intermetálicos Micro- Y Nano-Estructurados Basados En El Estaño Para Baterías De Ion- Litio". Tesis doctoral. Universidad de Córdoba. 2008.
- [25] M. Latorre. "Nanomateriales basados en grafeno y su aplicación en nuevos sistemas de energía". Tesis doctoral. Valencia, pp. 44-49. 2015
- [26] C. Julien, G. Nazri, *Solid-State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer Academic Publishers, Capítulo 1, 1994.
- [27] J. Tarascon, D. Guyomard, "Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes". *J. Electrochem. Soc.* Vol. 138, pp 2864-2868. 1991.
- [28] J. Maier. "Conductivity enhancement in fluorides by grain boundary activation". *Solid State Phenomena*, pp. 39-40: 235-238.1994.
- [29] M. Wakihara, Y. Yamanoto, O. Lithium Ion Batteries. Wiley-Vch, Weinheim, 1998.
- [30] C. Julien, M. Massot, C. Perez, E. Haro-Poniatowski, G. Nazri, A. Rougier, "Vibrational Spectroscopic Studies of the local environment in 4-Volt cathode materials", *Materials Research Society Symp. Proc.*, Vol. 496, pp 415, 1998.
- [31] J. López. *et al.* "Depósito Y Caracterización De Películas Delgadas De Materiales Con Aplicación En Cátodos Para Microbaterías Recargables De Litio". Tesis de maestría. Universidad Autónoma Del Estado De México. 2007.
- [32] M. Mosqueda. "Obtención, caracterización y aplicación de un nuevo material catódico, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, para baterías secundarias de Li". universidad de la Habana. Tesis doctoral. pp.24. 2005.
- [33] R. Kanno, T. Shirane, Y. Inaba, Y. Kawamoto, "Synthesis and electrochemical properties of lithium iron oxides with layer-related structures". *J. Power Sources*. Vol. 68, pp. 145-152. 1997.
- [34] L. Sebastian, J. Gopalakrishnan, "Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective". *J. Mater. Chem.* 13,pp. 433-441. 2003.
- [35] T. Nagaura, K. Tozawa, "Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system". *Prog. Batt. Solar Cells*, Vol 9,pp 209. 1990.
- [36] "estructura en láminas de los materiales LiMO_2 ". Disponible en: [Ihttp://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0250-54602012000100003](http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0250-54602012000100003).

- [37] E. Camargo E. “Estudio Comparativo De Algunas Ferritas Obtenidas Por El Método Citrato”. Tesis de maestría. Universidad Nacional De Colombia, pp. 15. 2007.
- [38] “Introducción electroquímica”. Disponible en: <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6032/07CAP5.pdf>.
- [39] H. Ji, G. Yang, X. Miao, A. Hong, “Efficient microwave hydrothermal synthesis of nanocrystalline orthorhombic LiMnO_2 cathodes for lithium batteries”. *Electrochim. Acta*, Vol 55, pp 3392. 2010.
- [40] R. Thirunakaran, R. Ravikumar, S. Gopukumar, A. Sivashanmugam, “Electrochemical evaluation of dual-doped LiMn_2O_4 spinels synthesized via co-precipitation method as cathode material for lithium rechargeable batteries”. *J Alloy Compd.* Vol. 556, pp 266-273.2013.
- [41] “Estructura tipo espinela”. Disponible en: [www.slideshare.net.Ferrofluidos](http://www.slideshare.net/Ferrofluidos).
- [42] L. Villaseca. “Síntesis De Perovskitas Basadas En $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Sr}_y\text{Mn}_{3+z}$ y Nitruros Del Sistema W_2n Para Su Aplicación Como Electrodos En Pilas De Combustible De Intercambio Protónico De Alta Temperatura”. Tesis Doctoral. Universidad autónoma de Madrid. pp. 32. 2012
- [43] S. Wu, M. Yu, “Preparation and characterization of o- LiMnO_2 cathode materials”. *J. Power Sources*, Vol. 165, pp. 660. 2007.
- [44] Y. Ochoa, Y. Ortegón, J. Rodríguez. “Síntesis de TiO_2 , fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema”. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia*. Vol. 52, pp. 29-40. 2010.
- [45] D. Larcher, M.R. Palacin, G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, “Electrochemically active LiCoO_2 and LiNiO_2 made by cationic exchange under hydrothermal conditions”. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 144 , pp. 408. 1997.
- [46] C. Lu, H.C. Wang. “Reverse-microemulsion preparation and characterization of ultrafine orthorhombic LiMnO_2 powders for lithium-ion secondary batteries”. *Eur. Ceram. Soc.* Vol. 24, pp. 717. 2004.
- [47] D. Fumo, J. Jurado, A. Segadães, J. Frade. “Combustion synthesis of iron substituted strontium titanate perovskites” *Mater. Res. Bull.* Vol. 32, pp. 1459-1470. 1997.
- [48] Y. Han, H. Kim, “Synthesis of LiMn_2O_4 by modified Pechini method and characterization as a cathode for rechargeable $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cells”. *J. Power Sources*. Vol. 88, pp. 161-168.2000.
- [49] J. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu. “Methods for preparation of catalytic materials”. *Chemical Reviews*. Vol. 95, pp. 477-510. 1995.
- [50] L. Palacio. “Métodos de síntesis de nuevos materiales basados en metales de transición”. *Revista Facultad de Ingeniería*, Vol. 32. pp. 51-61.2004.
- [51] Y. Seok. *et al*, “Enhanced Stability of LiCoO_2 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Using Surface Modification by Atomic Layer Deposition”, *Journal of the Electrochemical Society*, 2010.
- [52] L. Fu, H. Liu, C. Li, Y. Wu, E. Rahm, R. Holze, H. Wu, “Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods”. *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 50, pp 881.2005.
- [53] E. Chinarro. “Síntesis Y Caracterización De Materiales Cerámicos y/o Metálicos y Desarrollo De Ensamblajes De Electrodo-Membrana, Para Aplicaciones Electroquímicas y Electrocatalíticas”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 2003.
- [54] M. Levi, M. Gamolsky, D. Aurbach, *et. al.* *electrochemical acta*. vol. 45, no.11, pp. 1781-1789.2000.

- [55] J. Gómez. “Síntesis Y Caracterización Del Sistema LaSrCrFeO Soportado Sobre Óxidos De Cerio Dopados Con Elementos De Transición Interna”. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia. 2010.
- [56] E. Chinarro, B. Moreno, D. Martín, L. Gonzalez, E. Villanueva, D. Guinea, J. Jurado. “Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión”. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* Vol. 44, pp. 105-112.2005.
- [57] E. Chinarro. “Síntesis Y Caracterización De Materiales Cerámicos y/o Metálicos y Desarrollo De Ensamblajes De Electrodo-Membrana, Para Aplicaciones Electroquímicas y Electrocatalíticas”. Tesis doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. 2003.
- [58] “Estadísticas en el área de investigación”. Disponible en: biblio.uptc.edu.co: Cathodic Materials Lithium Ion Batteries. Base de datos scopus.
- [59] T. Mariño, Y. Mosqueda, C. Ricardo, *et al.* “Obtención de nanopartículas de $L_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ empleando un método de química suave”. *Revista CENIC. Ciencias químicas*, Vol. 41, pp. 1-10. 2010.
- [60] H. Xia, Y. Meng, L. Lu, G. Ceder, “Electrochemical properties of nonstoichiometric $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_{4-\delta}$ thin-film electrodes prepared by pulsed laser deposition”. *J. Electrochem. Soc.* Vol. 154, pp. 737. 2007.
- [61] K. Mizushima, P. Jones, P. Wiseman, J. Goodenough, “ Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density”. *Mater Res Bull*, Vol. 15, pp. 783. 1980.
- [62] S. Latorre. “Nanomateriales basados en grafeno y su aplicación en nuevos sistemas de energía”. Tesis Doctoral. Valencia, pp. 44-49. 2015.
- [63] D. Howell, FY2006 Progress Report, Office of Freedom Car and Vehicle Technologies, U.S. Department of Energy, Washington, DC, 2006.
- [64] L. Chen, J. Schoonman, “Polycrystalline, glassy and thin films of $LiMn_2O_4$ ”. *Solid State Ionics*, Vol. 67 pp. 17. 1993.
- [65] B. Scrosati, J. Garche. “Lithium batteries: Status, prospects and future”. *Journal of Power Sources*, Vol. 195, pp. 2419–2430. 2010.
- [66] D. Andre, M. Meile, K. Steiner, *et al.* *Journal of power sources*. vol. 196, pp. 5334-5341. 2011.
- [67] M. Islam, C. Fisher. “The shape of TiO_{2-B} nanoparticles”. *Chemical Society reviews*, Vol. 43, pp. 185–204.2014.
- [68] M. Dokiya. “Soft system and technology”. *Solid state ionics*. Vol.152, pp. 383-392. 2002.
- [69] C. Lu, H. Wang. “Reverse-microemulsion preparation and characterization of ultrafine orthorhombic $LiMnO_2$ powders for lithium-ion secondary batteries”. *Journal of the European Ceramic Society*. Vol 24. pp 717–723. 2004.
- [70] X. Xiao, L. Wang, D. Wang, *et al.* “Hydrothermal synthesis of orthorhombic $LiMnO_2$ nano-particles and $LiMnO_2$ nanorods and comparison of their electrochemical performances”. *nano res*. Vol. 2: 923 930. 2002.
- [71] U. Wang, H. Park, K. Koo. “Low-Temperature Synthesis of Fully Crystallized Spherical $BaTiO_3$ Particles by the Gel–Sol Method”. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 87, pp. 2168. 2004.
- [72] I. Yamada, K. Miyazaki, *et al.* “Lithium-ion transfer at the interfaces between $LiCoO_2$ and $LiMn_2O_4$ thin film electrodes and organic electrolytes”. *Journal of Power Sources*, Vol. 294, pp. 460-464.2015.

- [73] Y. Lee, Y. Sun, K. Adachi, M. Yoshio. "Synthesis and electrochemical characterization of orthorhombic LiMnO_2 material". *Electrochim. Acta*, Vol. 48, pp. 1031-1039. 2003.
- [74] C. Sim, S. Choi, Y. Kang. "Superior electrochemical properties of LiMn_2O_4 yolk-shell powders prepared by a simple spray pyrolysis process", *Chemical communications*, Vol. 49, pp. 5973–5978. 2013.
- [75] I. Szafraniak, M. Polomska, *et. al.* "Characterization of BiFeO_3 nanopowder obtained by mechanochemical synthesis". *J. Eur. Ceram. Soc*, Vol. 27, pp. 4399-4402. 2007.
- [76] M. Wu; Q. Zhang, H. Lu, A. Chen. "Nanocrystalline orthorhombic LiMnO_2 cathode materials synthesized by a two-step liquid-phase thermal process". *Solid State Ionics*, Vol. 169, pp. 47- 50. 2004.
- [77] J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, *et. al.* "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries". *journal of power sources*, vol. 147, no. 1, pp. 269-281.2005.
- [78] G. Achenbach, W. James, R. Gerson. "Preparation of single- phase polycrystalline BiFeO_3 ". *J. Am. Ceram. Soc.* Vol. 50, pp. 437-1437. 1967.
- [79] C. Liu, J. Nan. "Synthesis and electrochemical characteristics of an orthorhombic LiMnO_2 cathode material modified with poly (vinyl-pyrrolidone) for lithium ion batteries". *int. j. electrochem. sci.*, Vol. 7, pp. 7152 – 7164. 2012.
- [80] Z. Cao, B. Wei. "Fragmented carbon nanotube macrofilms as adhesive conductors for lithium-ion batteries", *ACS nano*, Vol. 8,pp. 3049–3059.2014.

2. EXPERIMENTAL

2.1. MÉTODO DE SÍNTESIS

Síntesis por polimerización-combustión

La síntesis por polimerización-combustión utilizada consistió en llevar a ebullición y posterior auto combustión una solución constituida por sales de cationes metálicos y un combustible orgánico. Se trata de una reacción exotérmica, autosustentada y muy rápida, dando como resultado un polvo homogéneo, fino y cristalino; es un proceso versátil que puede dar lugar a la síntesis tanto de fases simples, como de sólidos, y composites, al igual que fases de óxidos mixtos en forma homogénea [1].

En este método la temperatura de la llama producida en la combustión depende de la fuerza reductora disponible y de la cantidad de gases formados, condiciones que influyen las características del polvo obtenido y teniendo en cuenta las investigaciones hechas por Manohran y Patil acerca de la importancia de elección del compuesto que funciona como combustible debido a la influencia en la alteración de la energía/ exotermicidad de la reacción y por lo tanto, las propiedades de los óxidos, siendo un punto relevante tenido en cuenta para esta síntesis [2].

Como precursores de los iones metálicos se utilizaron nitratos, ya que son completamente solubles a bajas temperaturas garantizando una mezcla homogénea a nivel molecular junto con el ácido cítrico para conseguir así una buena homogeneidad. Después de la disolución de los nitratos y el ácido cítrico, el sistema entra en ebullición y comienza a incrementarse la viscosidad, debido a la formación de cadenas poliméricas de acuerdo a la temperatura establecida. Esta, debe ser lo suficiente alta para inflamar el combustible y causar la descomposición de la sal, con la consecuente liberación de gases de reacción. Mientras tiene lugar esta reacción exotérmica, la energía liberada eleva la temperatura del sistema llevándole a la autocombustión. Esta temperatura se mantiene durante un periodo de tiempo considerable para formar el óxido en forma de polvo seco, con una estructura esponjosa y

frágil, produciendo aglomerados de partículas submicrométricas cristalinas y con la estequiometría deseada.

Para la síntesis de los óxidos de litio se utilizaron los correspondientes nitratos de litio, cobalto y manganeso en medio acuoso, ajustándolos a una concentración final de 1.0 M. Luego se le adicionó una disolución de ácido cítrico en una proporción molar 0.5:1 con relación al contenido total de iones metálicos, como ha sido establecido por Gómez y Valencia [3,4].

El sistema, permaneció en reflujo durante 2 horas, al cabo de las cuales el sol resultante se trató térmicamente a 120 °C, para obtener el correspondiente precursor sólido que se calcinó a una temperatura de 850 °C durante 10 horas, asegurando la consolidación de las fases cristalinas buscadas (*Figura 10*).

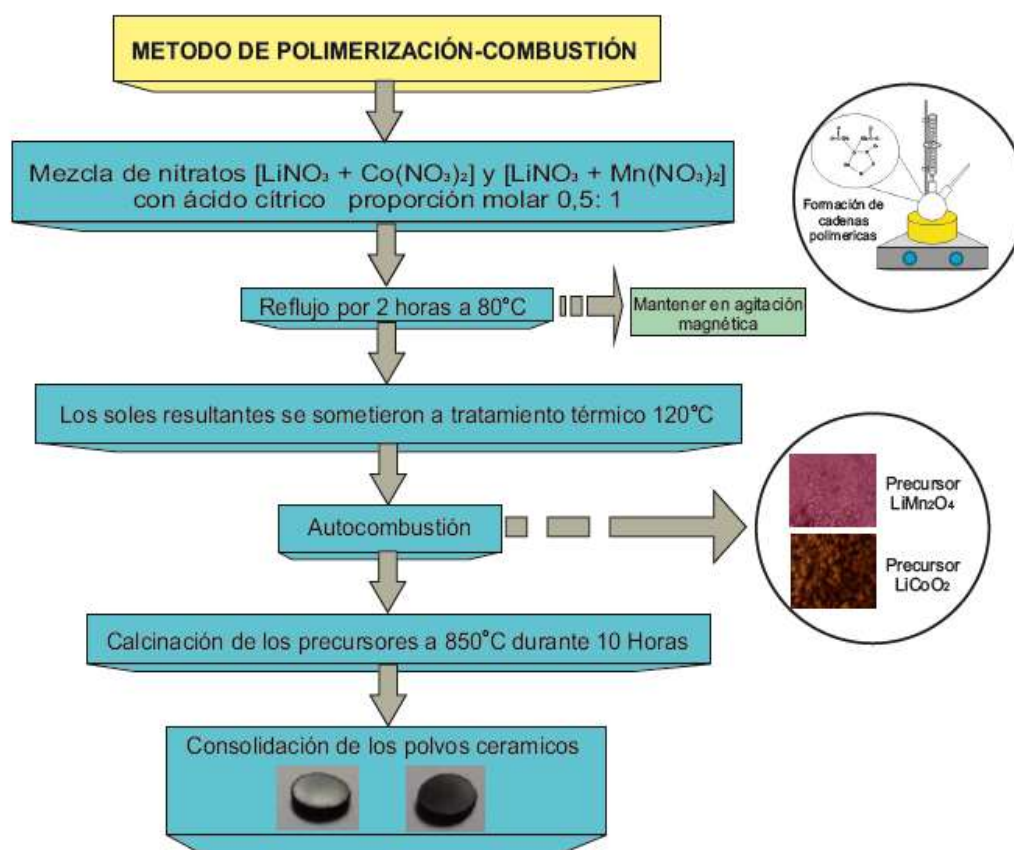


Figura 10. Diagrama de flujo del método de Polimerización- Combustión.

Para que la reacción fuese estequiométrica, se estableció inicialmente la razón entre los reactivos nitratos metálicos (LiNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) y el combustible ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) utilizando las valencias del oxidante y del reductor:

$$\begin{aligned}\text{LiNO}_3 &= [1 * (1 +)] + [3 * (2 -)] = -5 \\ \text{Co}(\text{NO}_3)_2 &= [1 * (2 +)] + [6 * (2 -)] = -10 \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 &= [6 * (4 +)] + [8 * (1 +)] + [7 * (2 -)] = 18\end{aligned}$$

$$1 = \frac{[1 * (-5)] + [1 * (-10)]}{18x} = \frac{-15}{18x}$$

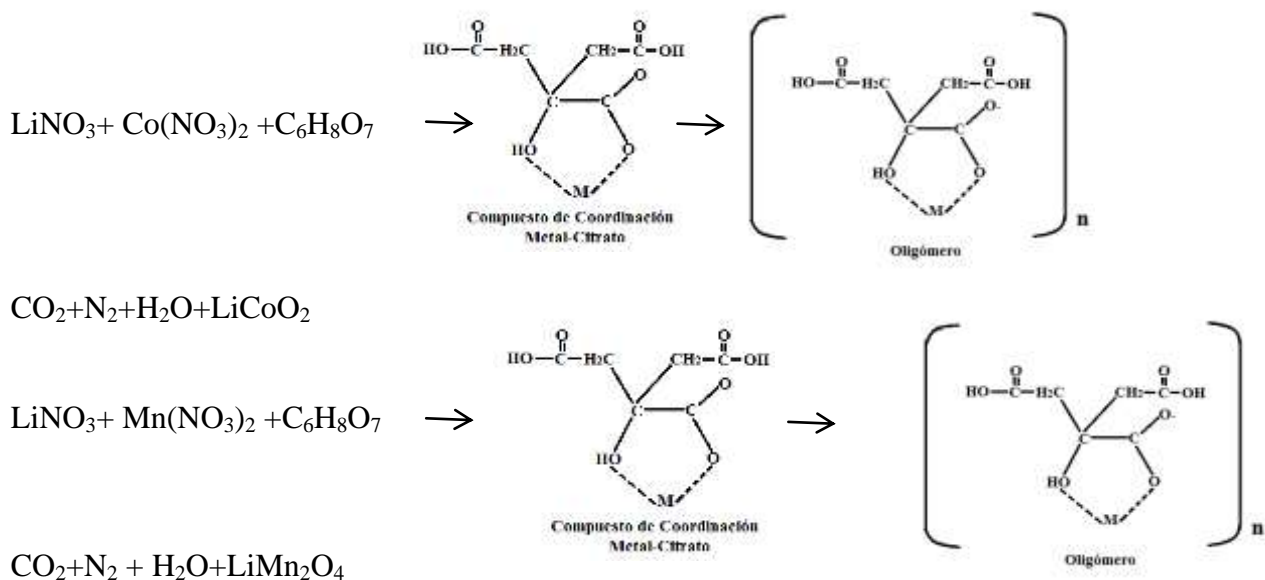
$$x = \frac{15}{18} = 0.83$$

$$\begin{aligned}\text{LiNO}_3 &= [1 * (1 +)] + [3 * (2 -)] = -5 \\ \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 &= [1 * (6 +)] + [6 * (2 -)] = -6 \\ \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 &= [6 * (4 +)] + [8 * (1 +)] + [7 * (2 -)] = 18\end{aligned}$$

$$1 = \frac{[1 * (-5)] + [1 * (-6)]}{18x} = \frac{-11}{18x}$$

$$x = \frac{11}{18} = 0.61$$

Siendo X la cantidad necesaria para obtener 1.0 mol de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 .



2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.2.1. Espectrofotometría UV-Vis

Muchas moléculas absorben la radiación de la luz ultravioleta o visible de diferentes longitudes de onda que corresponde a la excitación de electrones exteriores. Obteniendo un espectro de absorción donde se observa un número de bandas de absorción correspondientes a los grupos estructurales dentro de la molécula [5].

Cuando un átomo o molécula absorbe energía, los electrones son promovidos a partir de su estado fundamental a un estado excitado. En una molécula, los átomos pueden rotar y vibrar con respecto a la otra en niveles discretos de energía [6]. A partir de estos existen tres tipos de transiciones electrónicas: Las transiciones π , σ , y n que se representan en la *figura 11*.

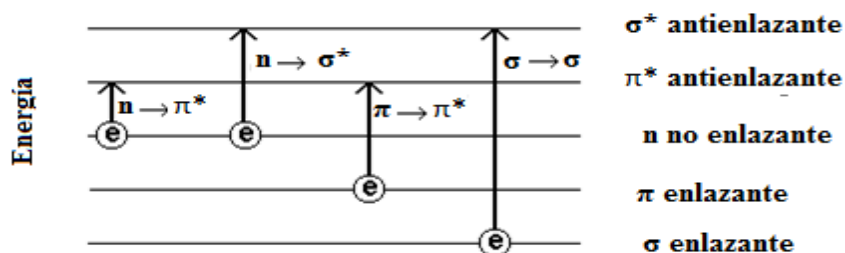


Figura 11. Principales transiciones electrónicas en la zona del UV [6].

Esta técnica se utilizó para identificar la cantidad de radiación de la solución electrolítica medida en el espectrofotómetro y así poder determinar su energía en los espectros obtenidos, de la cual se derivaron las principales transiciones electrónicas que están ocurriendo dentro de los materiales sintetizados y para esto se utilizó un equipo Thermo Scientific Evolution 300 con un barrido entre 200 y 1100 nm.

2.2.2. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

El principio de funcionamiento de esta espectroscopía se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos donde la molécula sufre un cambio

neto en el momento dipolar y como consecuencia de su movimiento al ser irradiada con un haz de una o varias longitudes de onda específicas que permitan identificar su estructura [7].

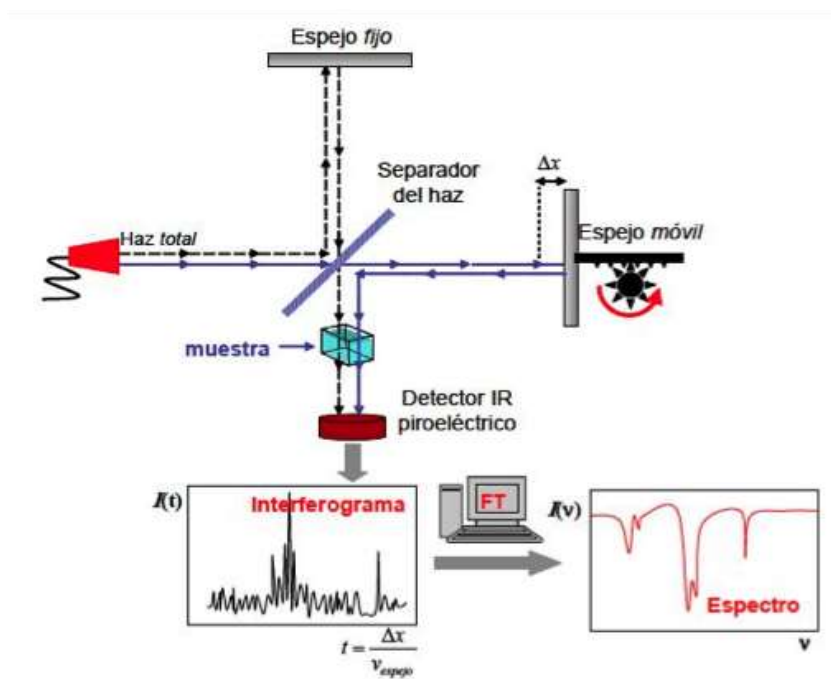


Figura 12. Esquema de un espectrofotómetro infrarrojo [8].

La espectroscopia infrarroja es ampliamente usada en investigación, de esta forma, para el análisis de los precursores obtenidos, se determinó la presencia y formación, de especies tipo citrato. Para el análisis se utilizó un equipo Perkin Elmer 1000, la preparación de los precursores consistió en la molturación de las muestras con KBr hasta obtener una mezcla homogénea con la cual se prepararon dos pastillas, que luego se midieron y se compararon mediante los espectros de absorbancia obtenidos y los reportados en las bases de datos del equipo.

2.2.3. Análisis termogravimétricos

En el análisis termogravimétrico (TGA), se mide la variación de la masa en función de la temperatura, se registran los cambios de masa que sufre la muestra durante el calentamiento. Además aporta información que permite evaluar la estabilidad térmica de los compuestos y determinar la cinética de una reacción o determinar la energía de

activación [9]. En el análisis térmico diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material usado como referencia, las dos sustancias se someten a un mismo proceso de calentamiento observando el grado de diferencia entre las dos. Esta técnica es útil para establecer la identidad o composición de una muestra problema a partir de su comportamiento térmico [10].

El análisis termogravimétrico TGA se llevó a cabo en un equipo Mettler Toledo modelo TGA/SDTA/1600, para confirmar la presencia de especies tipo citrato; estos análisis permitieron evaluar la temperatura óptima para la consolidación de las fases cristalinas.

2.2.4. Reducción a temperatura programada (RTP-H₂)

Esta es una técnica extremadamente sensible que permite estudiar el proceso de reducción de un sólido con hidrógeno. Utilizada para la caracterización de sólidos (óxidos metálicos, óxidos mixtos metálicos y óxidos metálicos dispersados en un soporte). La esencia de esta técnica es la reducción de un sólido mediante un gas (normalmente hidrógeno diluido en un gas inerte) al mismo tiempo que la temperatura del sistema aumenta de manera lineal. El óxido del metal (MO) reacciona con el hidrógeno (H₂), reduciendo el sistema para formar el metal (M) y vapor de agua (H₂O). El experimento permite determinar la cantidad total de hidrógeno consumido mediante distintos analizadores [11].

El instrumento utilizado para llevar a cabo estos experimentos, fue un equipo Chembet 300 (Quantachrome) dotado con un detector de conductividad térmica (TCD). Para este fin, se colocaron 50,0 mg de cada muestra en un tubo de cuarzo en “U” y se desgasificaron a 400 °C durante 1 hora con un flujo de argón, manteniendo constante esta temperatura durante 30 min. Luego, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se estabilizaron en un flujo de argón e hidrógeno (99,998% de pureza, 90/10 relación volumétrica).

2.2.5. Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, es un método de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día. Este análisis implica la irradiación en alto vacío de un sólido con rayos X, monoenergéticos y el análisis de la energía de los electrones emitidos. El espectro, el cual representa la estructura electrónica del material, se obtiene como una representación del número de electrones detectados por intervalo de energía frente a su energía cinética [12]. Cada elemento atómico tiene un espectro único. Esta técnica se utiliza ampliamente para el estudio del estado químico de los elementos y la composición superficial de los sólidos.

Este análisis se realizó en un equipo A. Centeno XPS/ ISS/UPS provisto de un analizador de energía PHOIBOS. Los espectros se adquirieron con una energía de paso de 60 eV, energía típica en condiciones de alta resolución. Las intensidades se estiman a través del cálculo del área integral de cada señal después del suavizado, de la sustracción del fondo y del ajuste de la curva experimental a una mezcla de curvas Lorentzianas y Gausianas en proporciones variables.

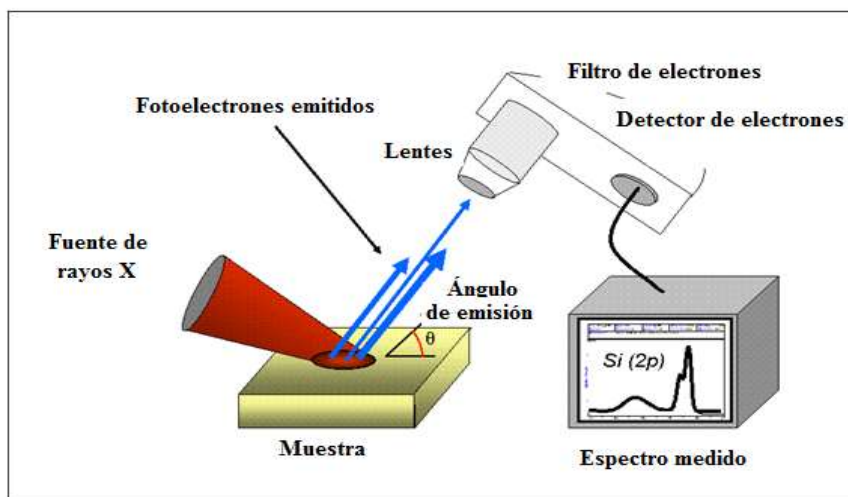


Figura 13. Esquema componentes del equipo de XPS [13]

2.2.6. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido de estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados [14]. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg *Ec. (3)*.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ Ecuación 3}$$

El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz como se observa en la *Figura 14*.

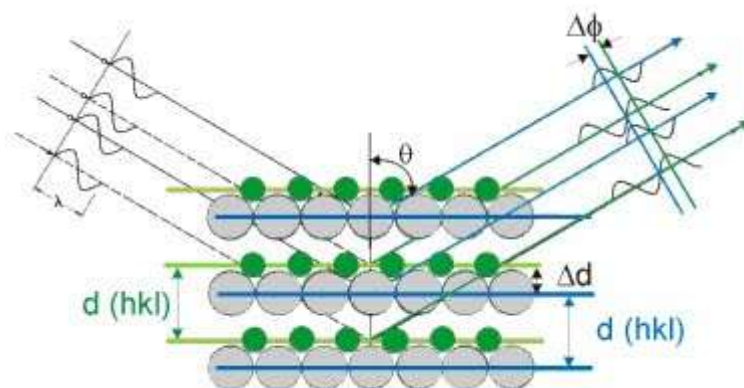


Figura 14. Modelo de Bragg [15].

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas obtenidas se utilizan los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (*Joint Committee for Powder Diffraction Sources*) de la ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Para el análisis se trabajó en un equipo PANalytical X'pert PRO MPD (*Figura 18*) con detector Ultra-Fast X'Celerator en disposición Bragg-Brentano, utilizando la radiación Cu K α ($\lambda=1.54186 \text{ \AA}$).



Figura 15. Equipo PANalytical X'pert PRO MPD

La formación de las fases y la pureza de los diferentes sólidos se determinaron por difracción de rayos X, entre 10 y 90°. La posterior búsqueda se realizó en el programa X'Pert High-Score en las bases de datos de la ICCD permitiendo hacer el refinamiento y la indexación, además para la simulación de la celda unidad de cada óxido se utilizó el programa ELMIX, estableciendo la conformación de las fases cristalinas. Además la estimación del tamaño del cristalito se calculó con las señales de difracción de mayor intensidad, mediante la ecuación de Debye-Scherrer.

2.2.7. Espectroscopía Raman

En el efecto Raman, la luz incidente es inelástica dispersada por una muestra y desplazado en frecuencia por la energía de sus vibraciones moleculares características. La espectroscopía Raman es una técnica de análisis químico no destructiva, donde provee información detallada acerca de la estructura química, fase y polimorfismo, cristalinidad e interacciones moleculares, esta se basa en la interacción de la luz con los enlaces químicos dentro de un material [16].

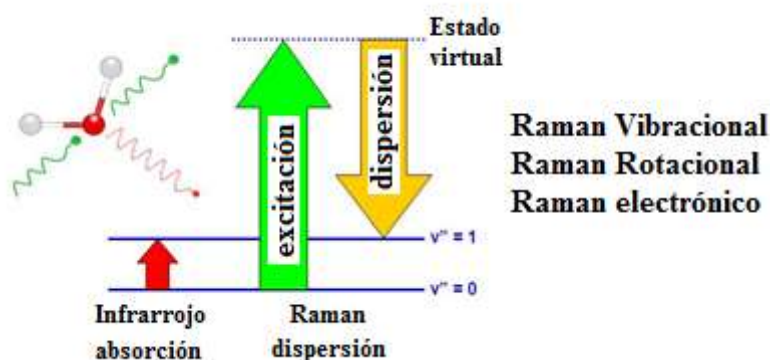


Figura 16. Funcionamiento espectroscopia Raman [18]

Esta, es una técnica no destructiva que permite determinar los enlaces interatómicos presentes en las estructuras de los materiales cerámicos, localizar grupos funcionales o enlaces químicos en una molécula. Mediante un espectro donde se grafica la intensidad de luz dispersada contra la diferencia entre el número de onda de la radiación observada y la de la fuente. Como los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido, además permite interpretar la estructura de los sólidos. Este estudio se realizó en un equipo UV-800 HR con un detector CCD (-70°C) y una potencia de láser de 10.7mW.

2.2.8. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de características microestructurales de sólidos; proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de los mismos. Una de las razones de ello es su alta resolución (de 20 a 50 Å). Otra característica importante es la apariencia tridimensional de la imagen; la gran profundidad de campo disponible en el SEM permite la obtención de imágenes estereoscópicas [19].

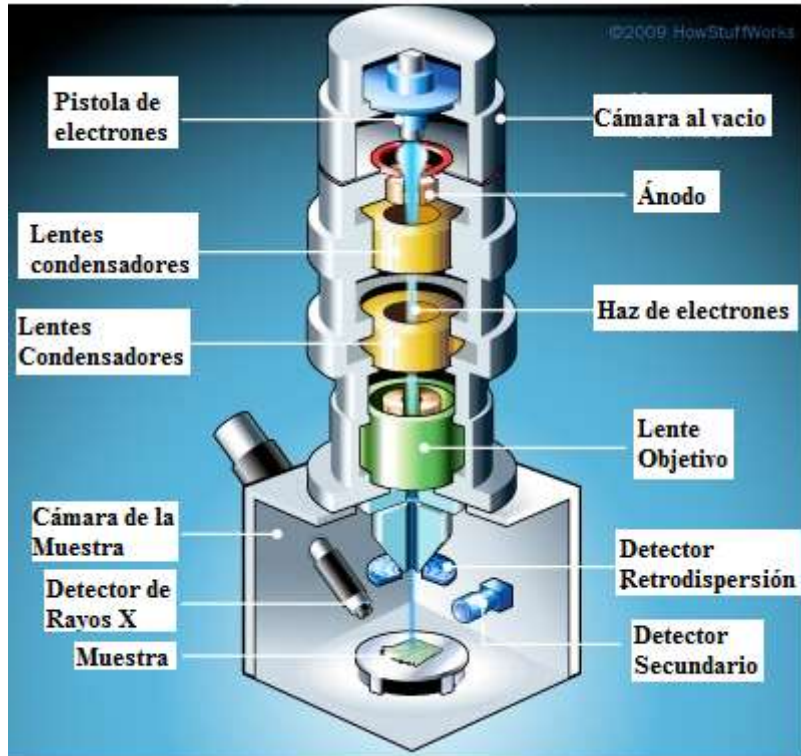


Figura 17. Partes de un microscopio electrónico de barrido [20].

El microscopio electrónico de barrido (*Figura 17*) sirve para obtener una imagen de la apariencia tridimensional de la muestra. El análisis mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó con una distancia de foco de 10 a 25 mm, un voltaje de aceleración de 20 kV y una intensidad de sonda de 100-200 pA, tiempo de medida de 100 segundos. Las muestras se cubrieron con platino para obtener un mejor contraste en las imágenes.

2.2.9. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

En un microscopio electrónico de transmisión, la muestra se irradia con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme. La energía del electrón normalmente se encuentra en el intervalo de 100 a 200 kV. La imagen se forma en dos etapas: (1) el haz incidente de electrones atraviesa la muestra y se dispersa en varios haces que llegan totalmente separados al plano focal posterior de la lente objetivo; (2) al pasar por el resto de las lentes, dichos haces divergentes vuelven a converger y forman la imagen ampliada [21].



Figura 18. Partes de un microscopio electrónico de transmisión [22].

El análisis de microscopía de transmisión, se realizó sobre los polvos finos de los materiales y se dispersaron en agua desionizada formando una mezcla heterogénea de la cual se tomaron las diferentes alícuotas para el análisis. Se pudieron obtener imágenes de la apariencia tridimensional a nivel nanométrico de los óxidos cerámicos, para lo cual se empleó un equipo JEOL 2100 con cañón termoiónico de LaB₆ con un voltaje de aceleración de 200 kV dotado con cámara CCD.

2.2.10. Fluorescencia de rayos X (XRF)

El proceso de fluorescencia de rayos X, ocurre con la absorción fotoeléctrica del elemento. Cuando los átomos de la muestra a analizar absorben alta energía, un electrón de los más cercanos al núcleo de las capas internas K o L, es expulsado del átomo. En este proceso de absorción, parte de la energía del fotón incidente de rayos X se utiliza para romper la energía de enlace del electrón interno del elemento y la energía restante acelera el electrón expulsado [23](Figura 19). Después de que el electrón es expulsado, el átomo queda en un

estado altamente excitado y por lo tanto muy inestable. Para que se reestablezca la estabilidad, los electrones de las capas adyacentes llenan el espacio vacante, al pasar un electrón de otra capa y con una energía diferente al del electrón saliente, hay una diferencia de energía, la cual se emite en forma de radiación de rayos X, este proceso es conocido como fluorescencia de rayos X [24].

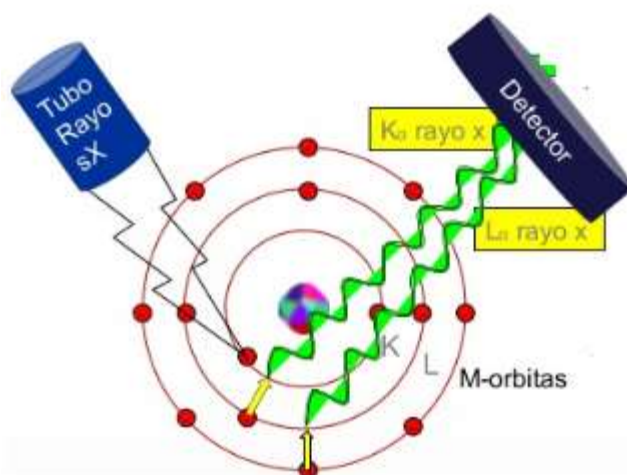


Figura 19. Funcionamiento de un equipo de fluorescencia de rayos X [25].

Esta técnica permite hacer un análisis cualitativo y cuantitativo. El primero se hizo utilizando las transiciones discretas, la energía o longitud de onda de los rayos X emitidos que nos permitió la identificación de elementos y la intensidad de los rayos X para realizar el análisis cuantitativo, en el desarrollo de esta técnica se empleó un equipo Bruker S8 Tiger.

2.2.11. Espectroscopía de impedancias (EIS)

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se utiliza para caracterizar, identificar y estudiar las propiedades morfológicas y eléctricas de los diferentes estados superficiales de los óxidos. Se representa mediante el grafico de Nyquist (*Figura 20*), permitiendo identificar diferentes parámetros obtenidos en el ensayo de espectroscopía de impedancias: por ejemplo se puede obtener R_p (la resistencia de transferencia de cargas), C (capacidad de la interfaz) y R_Ω (resistencia eléctrica del medio). A partir de dichos parámetros, se pueden realizar comparaciones y estimaciones del

comportamiento frente a la corrosión del material estudiado y a la posibilidad que ofrece al transporte de cargas [26]. Otra representación gráfica es la denominada Bode, que permite conocer la impedancia de transferencia tanto del material como del medio de trabajo.

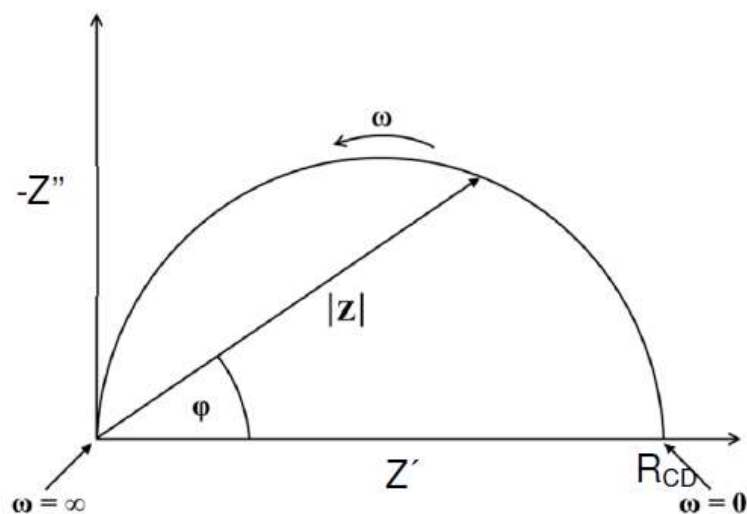


Figura 20. Gráfico de Nyquist [27].

Para determinar la microestructura eléctrica de los materiales, se obtuvieron datos de frecuencia variable, mediante la caracterización por espectroscopia de impedancias. Para esto, se prepararon pastillas del sólido, utilizando un pastillador de acero, posteriormente se trató la superficie para lograr una uniformidad, obteniendo así los datos que se utilizarán en el análisis eléctrico de los sólidos. Con el fin de determinar el proceso de movimiento de carga y iones, el cual puede darse a nivel interno en cada uno de los granos del sólido o a nivel de la superficie, se empleó un equipo potenciostato galvanostato GAMRY Instruments entre 1 y 10 MHz diseñado propiamente para este análisis.



Figura 21. Equipo potenciostato galvanostato GAMRY

2.3. Bibliografía

- [1] L. Villaseca. “Síntesis De Perovskitas Basadas En $\text{La}_{(1-x-y)}\text{SrY}\text{Mn}_{3+\Sigma}$ Y Nitruros Del Sistema W_2n Para Su Aplicación Como Electrodo En Pilas De Combustible De Intercambio Protónico De Alta Temperatura”. Departamento de Química Inorgánica. Tesis Doctoral. 2012.
- [2] N.R.S. Kumar S.S. Manoharan, K.C. Patil, “Preparation of fine particle chromites: a combustion approach”, *Mat. Res. Bull.* Vol. 25, pp. 731-738.1990.
- [3] J. Gómez. “Síntesis Y Caracterización Del Sistema LaSrCrFeO Soportado Sobre Óxidos De Cerio Dopados Con Elementos De Transición Interna”. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia. 2010.
- [4] J. A. Gómez-Cuaspad, J. S. Valencia-Ríos. “Síntesis de óxidos tipo perovskita mediante polimerización con ácido cítrico y propiónico”. *Rev. Col. Quim.* Vol. 38 (2), pp. 289-302. 2009.
- [5] Obdulio. “Estructura de macromoléculas”. Departamento de química. Universidad de Granada. 2009
- [6] O. Izquierdo. “Producción De Hidrógeno Por Reformado Catalítico En Fase Acuosa De Disoluciones De Metanol. Catalizador De Platino”. Tesis Pregrado. Universidad del país Vasco. 2014
- [7] M. Curia. “Estudio Físicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V ”. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata, Argentina.2010.
- [8] “Espectrofotómetro infrarrojo”. Disponible en: www.emaze.com.
- [9] L. Moreno. “Preparación y caracterización de perovskitas de cobalto y manganeso por los métodos citrato y atomización pirolítica (Spray Pyrolysis)”. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Colombia. 2014.
- [10] M. Blesa. Síntesis Y Caracterización De Ferritas Obtenidas Por Procedimientos De “Química Suave” A Partir De A-NaFeO_2 . Universidad Complutense de Madrid. 1998.
- [11] I. Oraá. Producción De Hidrógeno Por Reformado Catalítico En Fase Acuosa De Disoluciones De Metanol. Catalizador De Platino”. Universidad del país Vasco. 2014
- [12] S. Feliu. Caracterización Química De Nanosuperficies. Introducción A La Espectroscopia Fotoelectrónica De Rayos X (XPS). Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas. 2009.
- [13] “Equipo de XPS”. Disponible en: [XPS system.png](#)
- [14] F. Rubio. “Estudio de materiales cerámicos basados en el sistema $(\text{K,Na,Li})(\text{Nb,Ta,Sb})\text{O}_3$: relación entre la estructura y las propiedades eléctricas”. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.2009.
- [15] “Fenómeno de Difracción”. Disponible en: conocimientosdifractionlattice.blogspot.com.
- [18] L. Reimer. “Scanning Electron Microscopy, Physics of Image Formation and Microanalysis”. *New York* : Springer, Vol. 45. 1985.
- [19] “Microscopio electrónico de barrido”. Disponible en: science.howstuffworks.com
- [20] J. Gómez. “Síntesis y caracterización de composites nanométricos de silicio para su uso como electrodos en baterías de ion-litio”. 2010
- [21] “Microscopio electrónico de transmisión”. Disponible en: www.hk-phy.org, es.slideshare.net
- [22] C. Meléndez, A. Camacho. “Espectrometría De Fluorescencia De Rayos X”. Universidad Autónoma de Chihuahua. 2009.

- [23] D. Skoog, D. West. "Análisis Instrumental". Madrid : Mc Graw Hill (2001).
- [24] "Equipo de fluorescencia de rayos X" Disponible en: www.machinerylubrication.com.
- [25] J. Vázquez. "Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo". Universidad Politécnica De Valencia. España. 2007.
- [26] S. Haruyama; M. Asari; T. Tsuru, "Proc. Symp. Corrosion Protection by Organic Coatings", *The Electrochemical Society*, pp. 958.1987
- [27] N. Pineda. "Síntesis, Caracterización, Propiedades Eléctricas Y Electroquímicas De $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)$ (X= 0, 0.02, 0.05, 0.1) Como Cátodos Para Su Aplicación En Baterías De Ión-Litio". Tesis de maestría. Universidad autónoma de nuevo león. 2015.

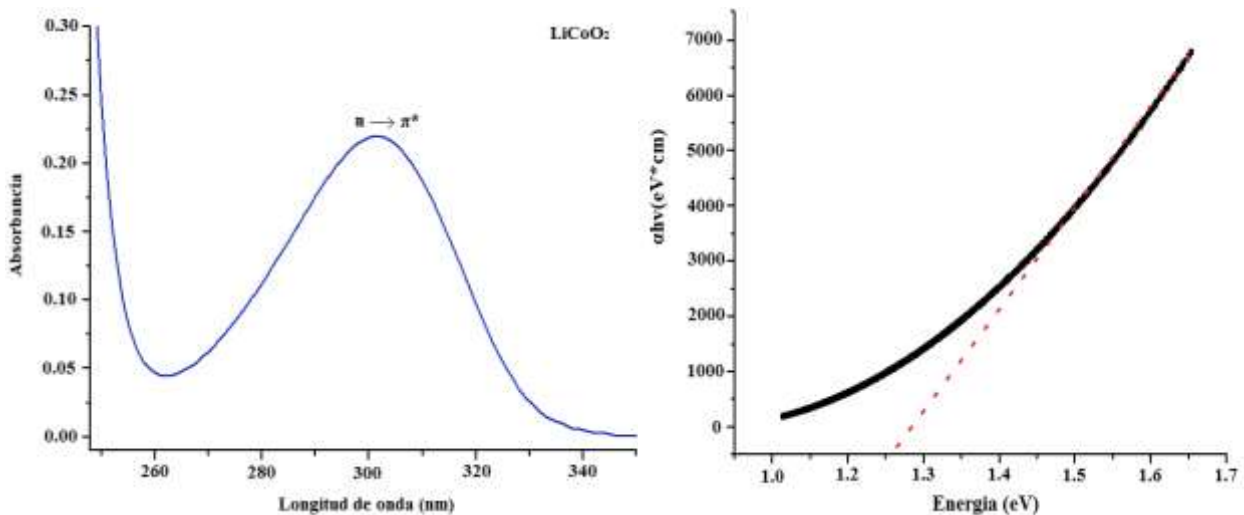
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis).

La caracterización inicial de los precursores por espectrofotometría ultravioleta visible UV-Vis, y aplicando la *Ec. (4)* a los datos obtenidos, permitió determinar las frecuencias de transición electrónica de 9.96×10^{-11} y $9.93 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ asociadas a los materiales sintetizados principalmente de los cationes cobalto y manganeso, identificadas como transiciones de tipo $n \rightarrow \pi^*$ como se indica en la *Figura 22*, lo cual confirma la presencia de una grupo insaturado en la molécula que proporciona los electrones π .

$$E = mC^2 \text{ (Ecuación 4)}$$

Lo anterior, sugiere que el catión activo en los procesos de absorción es el localizado en la posición B de la estructura tipo olivina y espinela dada su configuración electrónica y que el catión litio no participa en dichos procesos en concordancia con lo reportado por Z. Guo, P. Konstantinov, *et. al.* [1]



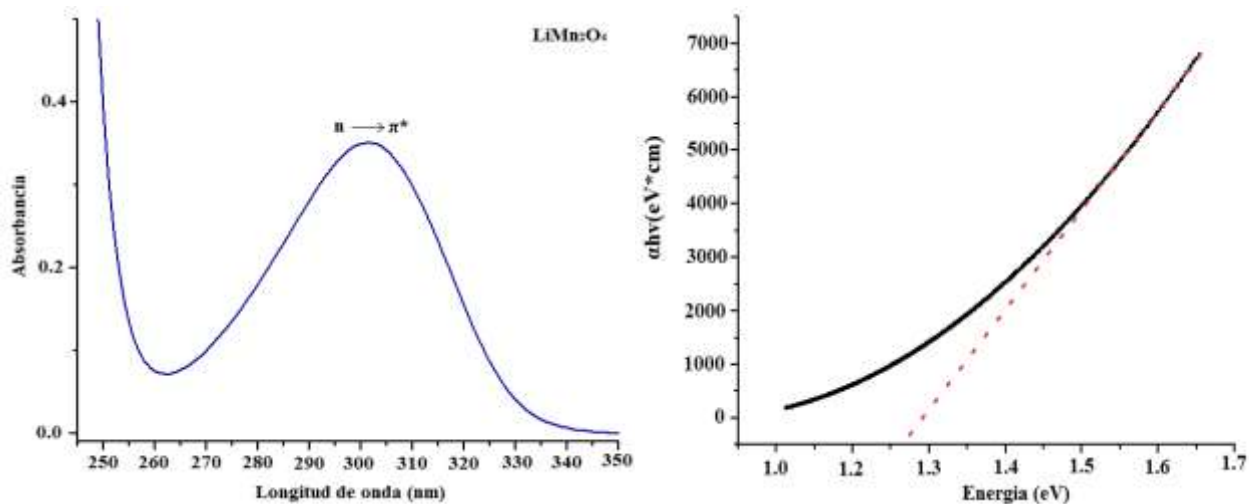


Figura 22. Bandas de absorción ultravioleta y Diagrama de TAUC de los precursores de LiCoO₂ y LiMn₂O₄.

El estudio por UV-Vis también permitió medir los niveles de transmitancia de cada sólido, pues en la actualidad la posibilidad de obtener celdas de ión litio transparentes se constituye en uno de los aspectos más sobresalientes de esta tecnología, por lo que se pudo establecer valores de un 62% de transmitancia, valor que es al menos un 3% más bajo que el valor teórico basado en el área del diseño de materiales para este tipo de aplicaciones reportados en literatura previa [2].

A partir de estos datos de transmitancia, se logró determinar la energía de banda prohibida óptica (E_g) de los materiales (band gap), graficando $(\alpha h\nu)^r$ vs $h\nu$ y aplicando la extrapolación en la región lineal con $(\alpha h\nu)^{3/2} = 0$, por el método de intersección se obtuvieron valores de 1.27 y 1.26 eV atribuidos a la transición electrónica entre la banda de valencia y la banda de conducción en términos de la respectiva gráfica de TAUC. Con este valor localizado en el intercepto horizontal se logró determinar que los materiales se encuentran dentro del rango de un comportamiento semiconductor, lo que indica que la separación energética es significativa y se localiza entre los orbitales E_g y T_{2g} , transición asociada a la presencia de los metales de transición en la estructura relación directamente proporcional con el grado de cristalinidad del material sintetizado [3].

3.2 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

La caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR) mostrada en la *Figura 26*, permitió determinar la formación de especies tipo citrato base fundamental para la obtención de óxidos cerámicos, en donde se lograron identificar bandas de absorción de los grupos O-H en el espectro de LiMn_2O_4 que se localizan alrededor de $3375\text{-}3524\text{ cm}^{-1}$, asociadas a los modos de vibración de tensión del enlace O-H por la presencia de grupos hidroxilo en la molécula unidos mediante enlaces intermoleculares (puentes de hidrogeno), debido a que el catión $\text{Mn}^{3+;4+}$ cuenta con más de un estado de oxidación por lo que este elemento tiende a atrapar dentro de su estructura moléculas de agua que no son eliminadas hasta después de un tratamiento térmico por encima de los $820\text{ }^\circ\text{C}$ como lo reporta M. Helan. *et al.* [4], como se puede observar en el termograma obtenido (*Figura 23*). La banda ubicada en 1409 cm^{-1} está relacionada con la presencia de grupos carboxilo unidos al metal (-COO-M) una señal de deformación asociada a los precursores tipo citrato que se forman en coordinación con los grupos carboxilo terminal (-COO-) del ácido cítrico agente quelante de la reacción, esto confirma que el pH (ácido) del medio favorece la obtención de este tipo de especies diméricas.

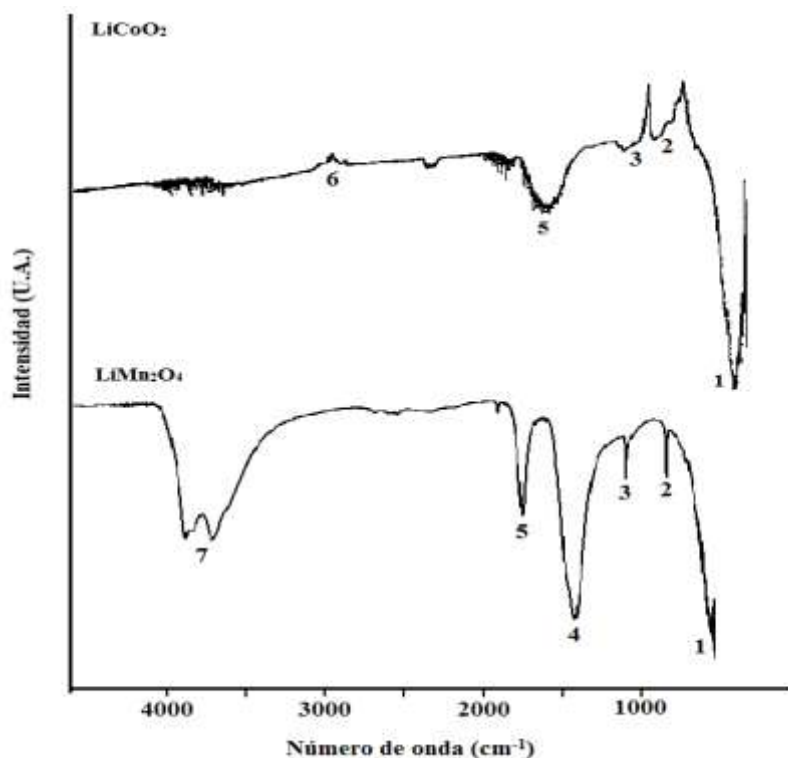


Figura 23. Espectro FTIR de los precursores metalorgánicos de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 con sus principales bandas de absorción.

También se encuentra una banda asociada al tipo de vibración Tensión(*m*) del enlace O=C=O, debido a la presencia de CO₂ en la estructura del material por el proceso de autocombustión, se observa la banda de tensión perteneciente al grupo C-O y C-H en 1048 y 1055 cm⁻¹ para los sistemas LiCoO₂ – LiMn₂O₄, respectivamente, que corresponden con el modo de tensión del enlace C-O, asociado a la presencia de alcoholes y grupos cetónicos, así como al tipo de vibración tensión del enlace C-H, las cuales están presentes en los dos precursores. La banda situada en los 584- 554 cm⁻¹ es referente al tipo de vibración flexión (*m*) del enlace M-O, que corresponde al enlace de oxígeno con los cationes metálicos (Mn^{3+/4+}, Co³⁺) cuyos modos vibracionales $\nu(\text{O-M-O})$ pueden verse fortalecidos en función del pH, lo que favorece la formación del enlace metal-ligando. Con base en esta información y la reportada por Gómez y Valencia [5], se puede confirmar la presencia de especies tipo citrato en los compuestos metal-orgánicos sintetizados ya que corresponden con los grupos funcionales característicos de estos compuestos de coordinación, como se indica en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Bandas de absorción infrarroja.

Banda	Frecuencia (cm⁻¹)	Enlace	Tipo de vibración
1	554-584	M-O	Flexión (<i>m</i>)
2	822	M-O	Flexión (<i>m</i>)
3	1048-1055	C-O, C-H	Tensión
4	1340	CH ₂	Tensión (<i>f</i>)
5	1409	-COO-M	Deformación tensión (<i>m</i>)
6	2345	O=C=O	Tensión (<i>m</i>)
7	3462	O-H	Tensión (<i>f</i>)

3.3 Análisis termogravimétrico (TGA-DTA)

Las dos muestras de los precursores se sometieron a un proceso térmico, en el cual se observaron las diferentes transformaciones que sufren los materiales al someterse a diferentes temperaturas. El análisis mostrado en la *Figura 24* presenta las etapas que ocurren en este proceso de síntesis, una primera etapa de deshidratación entre 25 y 118 °C debido a evaporación de las moléculas de agua presentes en el medio. A temperaturas

cercanas a los 140 °C finaliza el proceso de eliminación de agua, luego entre 140 y 160 °C se inicia la formación de especies amoniacaes junto con la eliminación de radicales (R-O) [6].

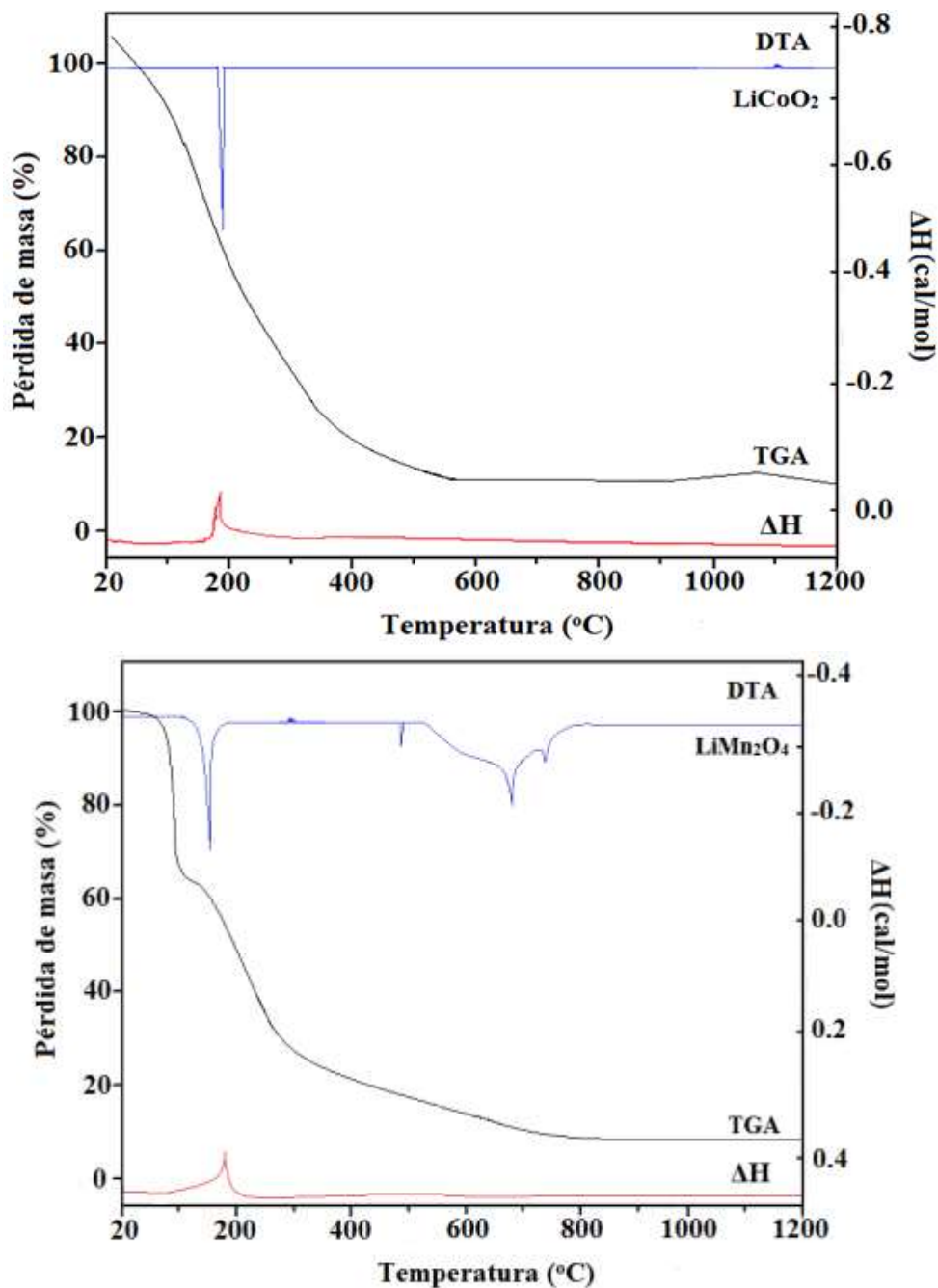


Figura 24. Curvas de análisis térmico (TGA) para los compuestos del precursor de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 obtenido por el método de polimerización-combustión.

En concordancia con investigaciones anteriores, posteriormente la reacción pasa a la etapa de eliminación de materia orgánica proveniente de la descomposición térmica del ácido cítrico, mecanismo donde pasa a una molécula de ácido aconítico con liberación de agua, luego a un anhídrido aconítico que pasa por acción de temperatura a anhídrido itacónico con liberación de CO₂ y finaliza transformado en anhídrido citracónico, con la eliminación de otras moléculas como: -CH₂ y C₃H₆ (*Figura 25*), ocurre además la descomposición de las especies nitrato (-NO₃) influenciada por los bajos puntos de ebullición que presentan (LiNO₃, Co(NO₃)₂ p.e. 75 °C, Mn(NO₃)₂ p.e. 129 °C, C₆H₈O₇ p.e. 175 °C), teniendo una pérdida de masa de aproximadamente entre 46-50% con respecto al peso inicial en un rango de temperatura de 162 - 215 °C.

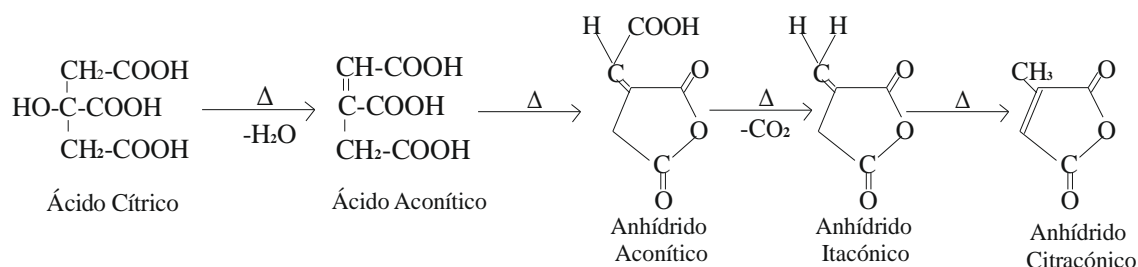


Figura 25. Reacción de descomposición térmica del ácido cítrico [7].

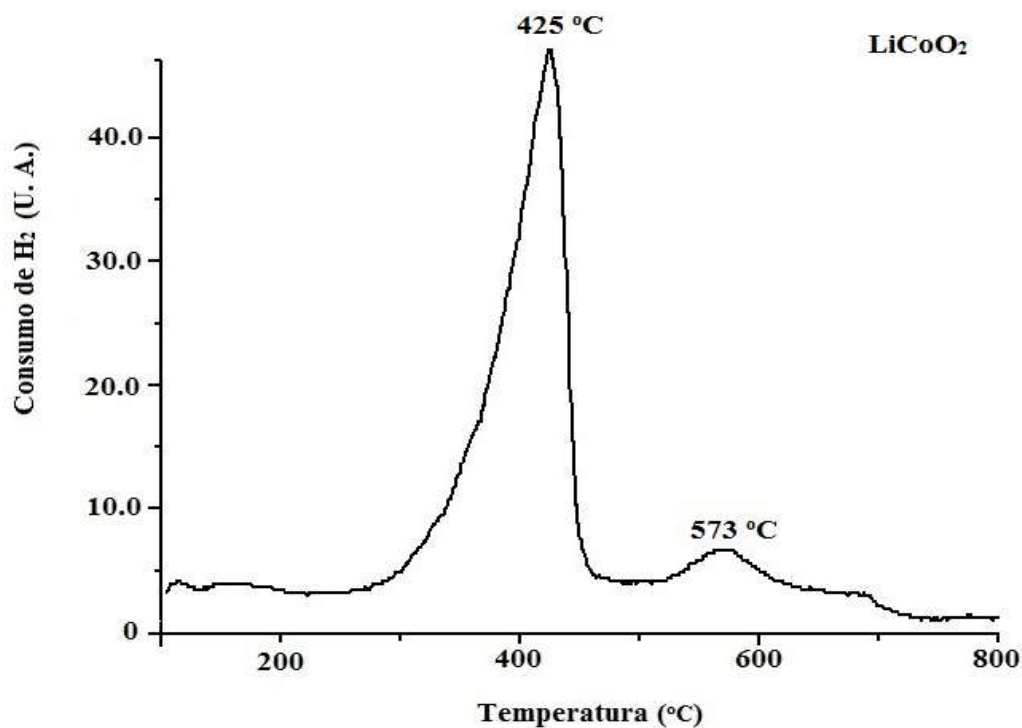
Se observa una señal exotérmica a ≈ 190 y 180 °C respectivamente para LiCoO₂ y LiMn₂O₄ (*Figura 24*), donde ocurre el proceso de autocombustión etapa en que se inicia la obtención de los precursores oxídicos debido a la formación de cadenas poliméricas evolucionando a la conformación de especies tipo metal-citrato, fundamentales en la consolidación de la fase cristalina de los compuestos LiCoO₂ y LiMn₂O₄.

En esta misma etapa comienza la formación de especies tipo carbonatos, itaconitatos, oxocarbonatos metálicos y otros óxidos intermedios las cuales pueden permanecer desde los 450 °C hasta los 850 °C donde son eliminadas por efecto de la temperatura de acuerdo a investigaciones realizadas anteriormente por Z. Petrović. *et. al* [8]. La curva de DTA presenta ligeras variaciones de masa que aparecen entre 500 y 700 °C en el termograma de la muestra LiMn₂O₄, que corresponden a fenómenos de descomposición de especies remanentes y después de 800 °C se evidencia una evolución de la fase estructural hasta

estabilizar el sistema tipo espinela y para el sistema LiCoO_2 su estructura tipo olivina, lo cual significa que ya no existirán pérdidas significativas de masa y que se consolidaron los óxidos inorgánicos favoreciendo la obtención de sus fases cristalinas. La pérdida de peso final en este tipo de síntesis de química húmeda para composiciones similares se encuentra alrededor de los $820\text{ }^\circ\text{C}$ [9-10] confirmando así los resultados obtenidos en este proceso.

3.4 Reducción a temperatura programada (TPR- H_2)

El análisis de reducción a temperatura programada permitió determinar la temperatura a la cual se reducían las diferentes especies y la influencia de los iones metálicos en la naturaleza de los materiales consolidados. En la *Figura 26* se observan los perfiles de TPR representando el consumo de hidrógeno vs la temperatura, identificando las temperaturas a las cuales tiene lugar la reducción de los metales de transición cobalto y manganeso, respectivamente, de acuerdo con el sistema de cristalización que presenta cada uno.



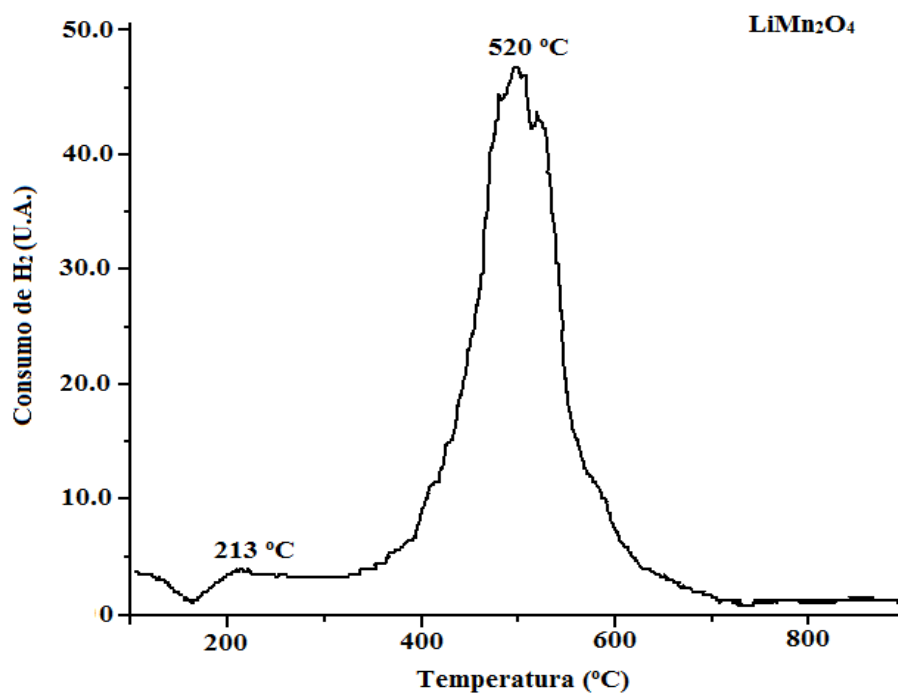


Figura 26. Diagramas de (TPR) para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 .

En el primer perfil se presentan dos señales para la muestra de LiCoO_2 , una a los $425\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) y otra reducción asociada a $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$ por encima de los $573\text{ }^\circ\text{C}$ donde luego se estabiliza debido a su naturaleza composicional. La intensidad de la primera señal se debe a la estructura que adopta de acuerdo a la presencia de dos orbitales de configuración $t_{2g}^6 - e_g^0$ debido a un acomodamiento de electrones que conduce a un cambio de espín alto a espín bajo por efecto de la alta energía de ionización que presenta la oxidación $\text{Co}^{2+} - \text{Co}^{3+}$ en donde se encuentra la mayor estabilidad de la molécula.

Para la espinela LiMn_2O_4 se observa una señal de baja intensidad a una temperatura de reducción de $213\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la reacción $\text{LiMn}_2\text{O}_{4+\alpha} + \text{H}_2 \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$ y por encima de los $520\text{ }^\circ\text{C}$, se encuentra una señal asociada a la reacción de reducción $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ favorecida por la presencia del estado estable de oxidación (3+), esto indica su menor estabilidad en atmósfera de H_2 en comparación con el material de cobalto que ofrece mayores ventajas en términos de la estabilidad redox. La baja reducibilidad del Li^+ hizo que los espectros TPR de los sistemas $\text{LiCoO}_2 - \text{LiMn}_2\text{O}_4$ se atribuyan al comportamiento principalmente de los elementos de transición cobalto y manganeso,

resultados consistentes de acuerdo a investigaciones realizadas por Z. Kong, C. Wang *et. al.* donde la temperatura de reducción de las especies iónicas oscila entre los 200 a 550 °C [11,12].

3.5 Espectroscopía Raman

Los resultados del análisis Raman demostraron que el compuesto de sistema LiMO_2 presenta dos modos de vibración activos A_{1g} y E_g , localizados en la región de 400 a 700cm^{-1} , los cuales se deben a las vibraciones de los átomos de oxígeno presentes en la estructura tipo olivina [13]. El modo A_{1g} se ha asignado a la banda Raman de mayor frecuencia, que corresponde a la vibración de los dos átomos de oxígeno y el modo E_g (doble degeneración d_z , d_{x-y}) a la banda de baja frecuencia, donde los átomos de litio y los planos que forman con el metal de transición cobalto vibran alternadamente en dirección opuesta y paralela al oxígeno [14] (*Figura 27*).

Por ende las señales que dominan el espectro se observan a 471 y 676 cm^{-1} en la *figura 30* que corresponden a los modos vibracionales de flexión del enlace O-Co-O para LiCoO_2 y de estiramiento para Co-O asociado a Co_3O_4 ; la presencia de este último se atribuye a la deficiencia de litio, según lo reportado por Julien y Escobar [15, 16], asociando estos resultados con las bandas activas en el infrarrojo se observa que existe una similitud en el rango de $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ con la presencia del modo de vibración flexión para el enlace Metal-Oxígeno. De acuerdo a las representaciones irreducibles derivadas de la simetría molecular $E_g\text{-}A_{1g}$ en su estructura existen sitios de configuración octaédrica como se explica en el análisis de difracción de rayos X.

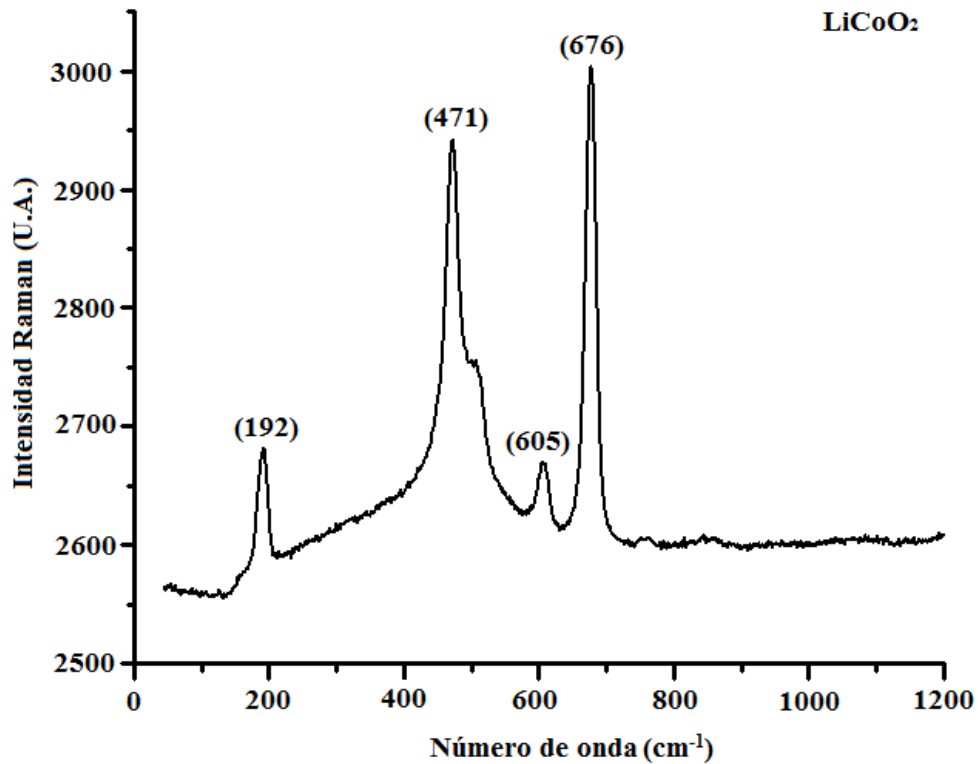


Figura 27. Espectro Raman para el sistema LiCoO₂

La estructura tipo LiMn₂O₄, presentó una banda a 624 cm⁻¹, asignada al modo A_{1g} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Mn-O y la banda de menor intensidad que se encuentra a 492 cm⁻¹ correspondiente al modo T_{2g} (Figura 28)[17], esto debido a la división de los orbitales d del manganeso que se dividen en dos conjuntos degenerados formando sitios de coexistencia de fases con geometría octaédrica y tetraédrica llegando a un ordenamiento cúbico, relacionada con la simetría del grupo *Fm-3m* (225) confirmando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

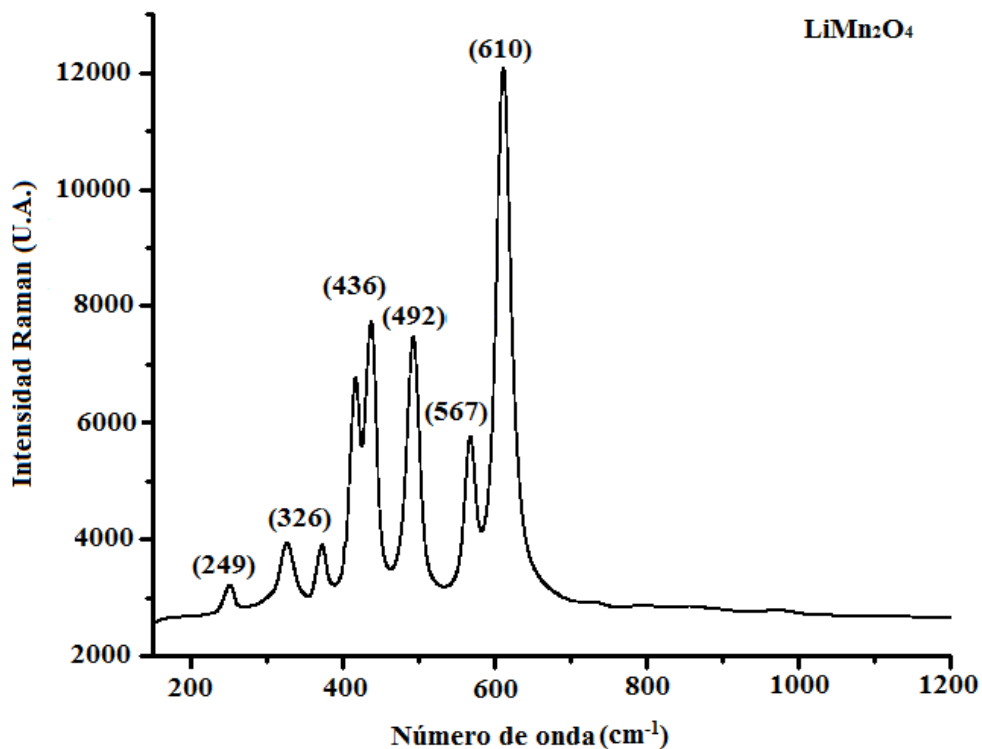


Figura 28. Espectro Raman para el sistema LiMn_2O_4 .

De acuerdo a lo anterior y según lo reportado por S. Wills, P. Singh, *et. al.* [18] las manganitas (AB_2O_4) debido a su estado de oxidación intermedio Mn (3.5+) presentan una separación de orbitales, tres orbitales tipo T_{2g} de menor energía y dos orbitales del tipo E_g , dando lugar a un ion Mn (4+) rodeado por seis oxígenos en una estructura octaédrica regular. Sin embargo en el caso del estado de oxidación (3+) asociado al Mn, este es una especie activa que presenta un fuerte acoplamiento del electrón en el orbital e_g con la red cristalina dando lugar a un octaedro distorsionado, ya que su estructura está formada por octaedros que comparten aristas como se observa en la *figura 29*.

Pero en este sistema el estado que se encuentra mayoritariamente es el 4+ como se observa en los análisis XPS y TPR, lo cual hace que la molécula conserve su estabilidad gracias a la alta simétrica que presentan estos sitios octaédricos y disminuya este efecto de distorsión, por otro lado a temperatura ambiente los electrones (e_g) deslocalizados en la molécula entre los átomos de manganeso, brindando así propiedades semiconductoras al material [19].

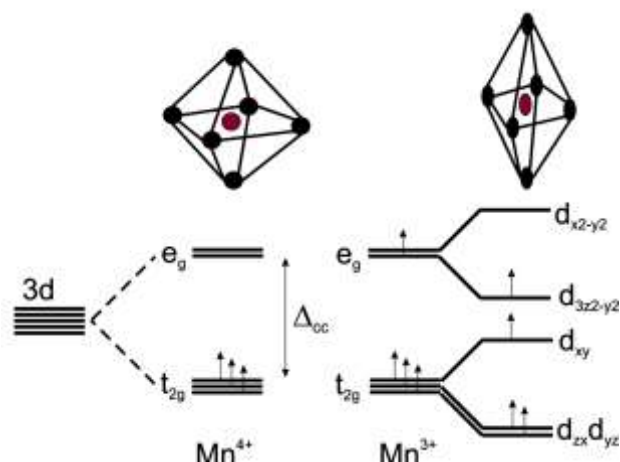


Figura 29. Esquema de separación de orbitales de una manganita (AB_2O_4) [20].

3.6 Fluorescencia de rayos X

Mediante la caracterización por fluorescencia de rayos X (XRF), se determinó de forma cuantitativa la composición de las muestras y se evaluó la coherencia entre la composición propuesta y obtenida con excelentes resultados, como se muestra en la *tabla 3*.

Tabla 3. Composición porcentual y obtenida asociada a los óxidos sintetizados.

Composiciones porcentuales (%)				
Material	Li₂O	Co₃O₄	MnO₂	Total
LiCoO ₂	15.25	84.75	0	100
LiMn ₂ O ₄	6.26	0	93.74	100
Composiciones obtenidas (%)				
Material	Li₂O	Co₃O₄	MnO₂	Total
LiCoO ₂	15.20	84.79	0	99.99
LiMn ₂ O ₄	6.24	0	93.75	99.99

En el espectro (*Figura 30*) se observan señales correspondientes a las líneas de emisión $K\alpha$ características para cada catión de Li, Co, Mn y O. El área bajo las señales representa, de forma cuantitativa la concentración de cada catión en la muestra cerámica, los resultados se

encuentran consignados en la *Tabla 3*, el Mn y el Co presentan una señal más intensa, sigue el oxígeno y el litio presenta la señal de menor intensidad, sin presencia de especies secundarias.

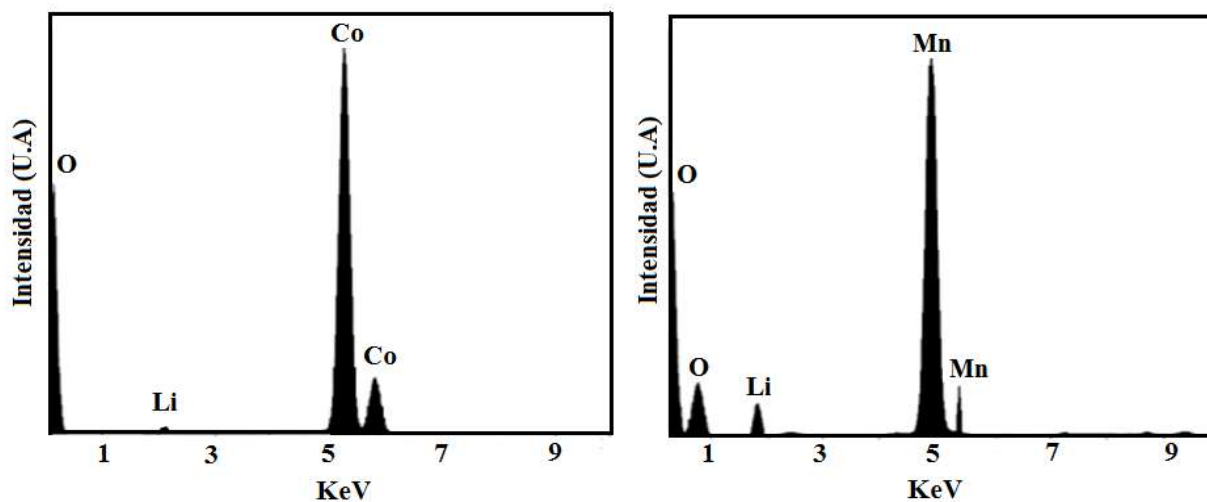


Figura 30. Patrón de fluorescencia de rayos X obtenido para los sistemas LiCoO₂ y LiMn₂O₄.

Estos resultados de composición sin señales asociadas a impurezas, se atribuyen principalmente a la baja temperatura del proceso de calcinación en comparación con las utilizadas en la reacción de estado sólido; después de la reacción exotérmica de auto-combustión, mostrando una composición constante en todo el volumen de los sólidos.

3. 7 Espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS)

El análisis de XPS realizado para conocer la composición química superficial de los óxidos cerámicos reflejan la presencia de los elementos Co, Mn, Li y O confirmando los análisis realizados por FRX. En los espectros obtenidos y para evitar solapamientos de señales fotoelectrónicas se realizó el proceso de deconvolución a los espectros (*Figura 31-33*); en estos se presentan dos señales debido al desdoblamiento del orbital 2p (*Figura 32*) por el acoplamiento espín-orbital de los metales de transición Co y Mn ubicados en la parte B de las estructuras tipo olivina (ABO₂) y espinela (AB₂O₄) respectivamente. El cobalto presenta una valencia de 3+ debido a su estequiometría con un estado de bajo espín ($t_{2g}^6-e^0$), esto se

ve reflejado en las dos señales características una a 782 eV asociada a $\text{Co}2p_{1/2}$ o al estado de oxidación Co^{4+} con configuración $3d^5$ y otra a 798 eV referente al espín $S= 3/2$ relacionada a la reducción parcial de los iones Co por deficiencia de oxígeno y su presencia en forma de óxido [21].

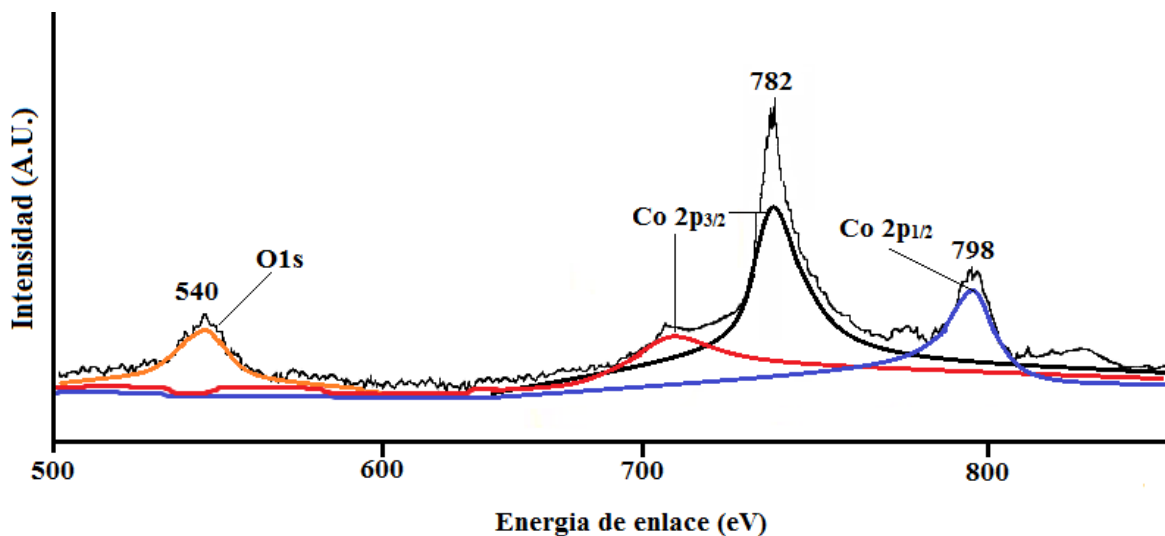


Figura 31. Espectro de XPS para el sistema LiCoO_2 .

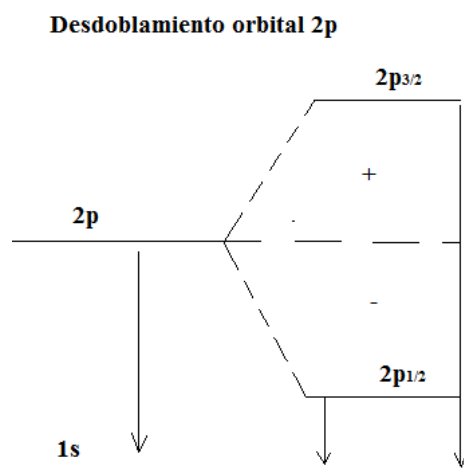


Figura 32. Desdoblamiento orbital 2p para el sistema LiCoO_2 .

En el espectro de la *Figura 33* se observan señales con valores de energía de enlace de 641 eV y 650 eV que hacen referencia a la presencia de los cationes Mn^{4+} ($\text{Mn}2p_{3/2}$) y ($\text{Mn}2p_{1/2}$), donde se muestra una fase rica en el estado de oxidación $4+$ presente en la

superficie de la estructura tipo espinela, deduciendo así que el posible cambio en su simetría no se ve tan afectado debido a que mayoritariamente se encuentra el manganeso en un estado $S=1/2$, estado atómico que permite mantener la estabilidad de su estructura ya que según la multiplicidad del espín presenta sitios de simetría en términos $^2S-^4D$ en la capa 3d y al mismo tiempo mejorar el rendimiento cíclico de estos materiales.

Además, se observa una pequeña señal a 536-540 eV que corresponde a la presencia de oxígeno adsorbido en la superficie, O1s atribuido según literatura a la presencia de Li_2O [22], suponiendo así la disposición de sitios intersticiales elementales para el almacenamiento de iones litio en los procesos de intercalación- desintercalación que sufre la estructura en sus ciclos de carga-descarga, lo cual influye directamente en el comportamiento electroquímico de los mismos de acuerdo a las investigaciones realizadas por C. Gong – F. Xu, *et. al* [23].

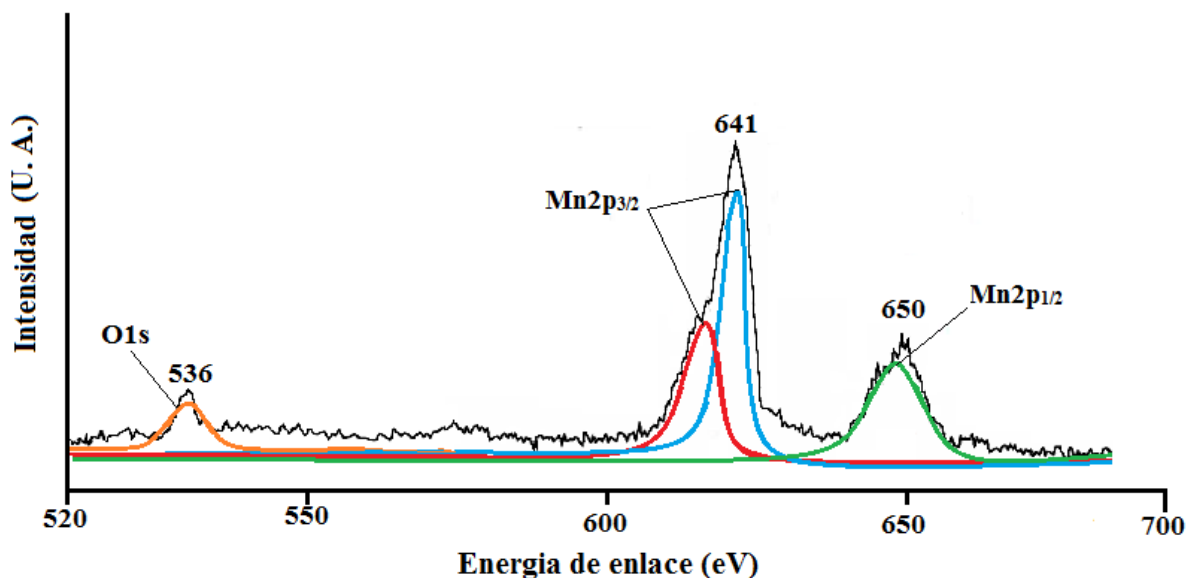


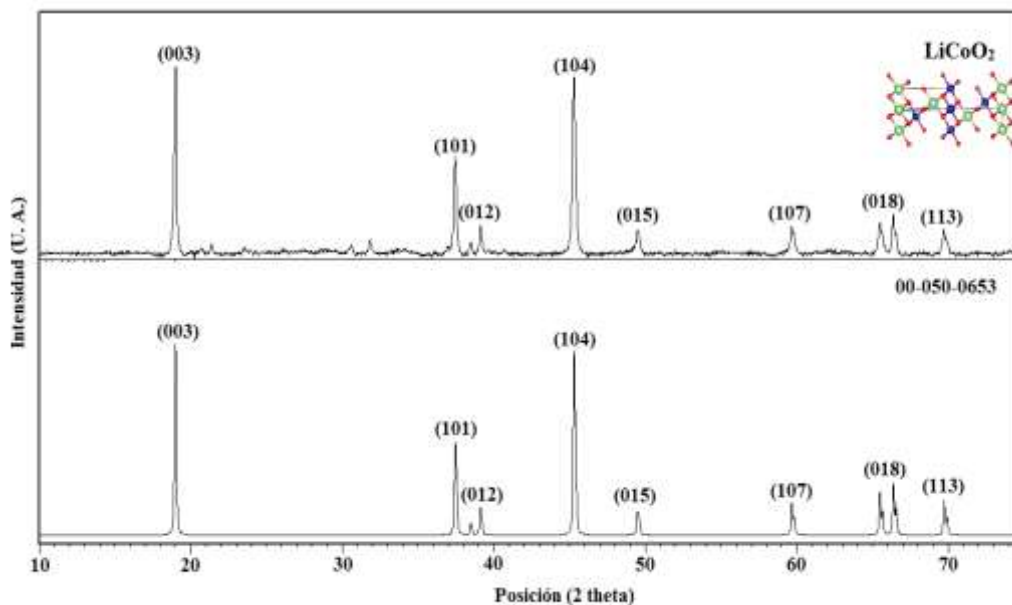
Figura 33. Espectro de XPS para el sistema $LiMn_2O_4$.

3.8 Difracción de rayos X

La caracterización estructural de las muestras mediante difracción de rayos X (XRD), usando el programa X`Pert High Score y las bases de datos de la ICDD, comparándolos con sus respectivos patrones de indexación, condujo a una clasificación acorde con el material de referencia LiCoO₂ código ICSD: 00-016-0427 con geometría romboédrica, grupo espacial *R-3m* (166) y LiMn₂O₄ código ICSD: 00-018-0736, con geométrica cúbica, grupo espacial *Fm-3m* (225), en concordancia con trabajos preliminares. El tamaño medio de cristalito de los polvos se determinó por el método de la fórmula de Debye Scherrer *Ec. (5)* utilizando el plano de difracción más intenso en cada caso, como se indica a continuación:

$$D = \frac{k*\lambda}{\beta*cos\theta} \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde D es el tamaño medio de cristalito en nm, λ ($\sim 0.154056^{\text{a}}$ °) es la longitud de onda de la radiación de rayos X, θ es el ángulo de Bragg y β es la anchura total a la mitad del máximo (FWHM) pico de H_{ap} (2 1 1) [24], dando como resultado la presencia de cristalitos nanométricos en el intervalo de 5-8 nm. La *Figura. 34*, muestra los difractogramas obtenidos y refinados mediante el programa Rietveld, confirmando la efectividad del proceso de síntesis en la obtención de las estructuras cristalinas buscadas.



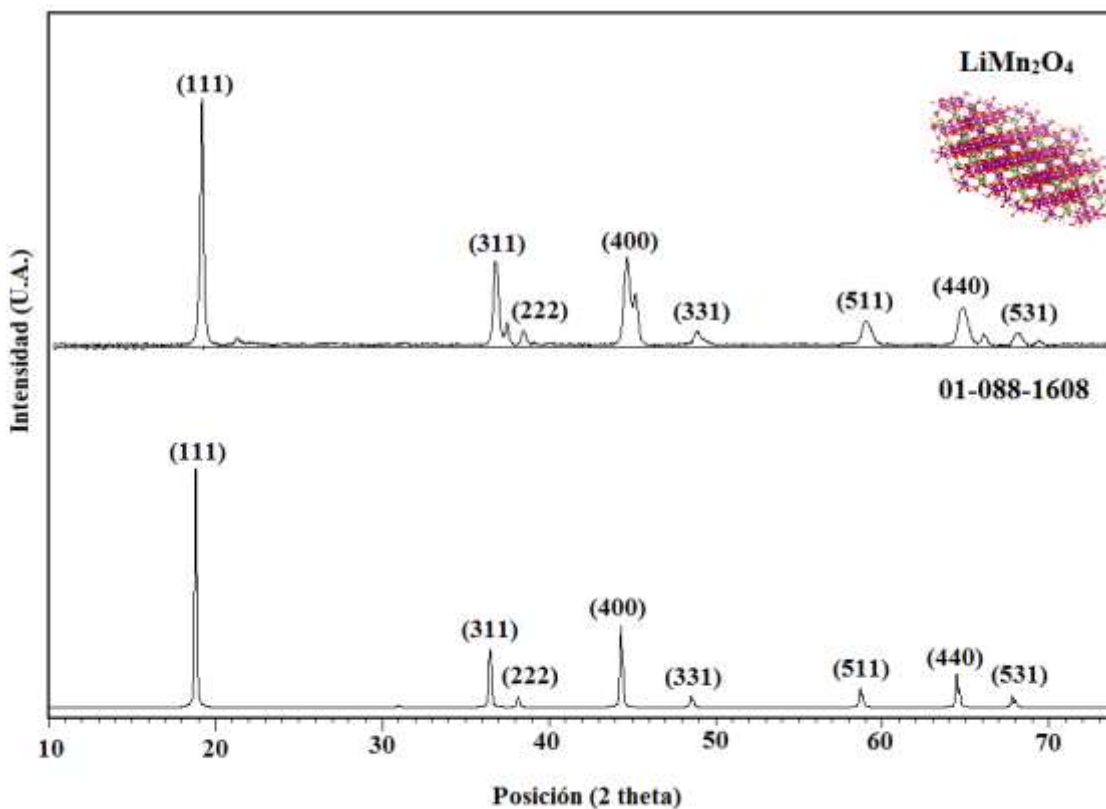


Figura 34. Patrones de difracción de rayos X indexados para el sistema LiCoO_2 y LiMn_2O_4 con sus correspondientes patrones simulados por refinamiento Rietveld.

El análisis detallado de los patrones de difracción de los óxidos sintetizados, utilizando el programa ELMIX condujo a la obtención de los correspondientes parámetros de celda en ambos sistemas, los cuales se muestran en la *Tabla 4*, corroborando la formación de los óxidos cristalizados en los planos preferenciales (0 0 3) para LiCoO_2 y (1 1 1) para LiMn_2O_4 .

Tabla 4. Características obtenidas de los sólidos cristalinos.

Material	Parámetros de celda (Å)	Sistema cristalino
LiCoO_2	$a = 2.8166$	Rombohedral $R-3m$ (166)
	$b = 2.8166$	
	$c = 14.045$	
	$\alpha = \beta = 90^\circ$	

LiMn₂O₄	$a = 8.2400$	Cúbico <i>Fm-3m</i> (225)
	$b = 8,2400$	
	$c = 8,2400$	
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

Las estructuras presentadas en la *Figura 35*, representan la celda unidad de cada sistema: para LiCoO₂ es una celda donde los iones O²⁻ se encuentran en el plano (003), con Li⁺ y los iones Co³⁺ ordenados en los sitios octaédricos de las capas alternas [25]. El óxido tipo LiMn₂O₄ posee una estructura tipo espinela, donde los oxígenos ocupan las posiciones 32e del grupo espacial *Fm-3m* que hace relación con simetría octaédrica presentada en valores de coordenadas cartesianas O_h=4/m (x, y, z) 3(x=y=z diagonales) 2/m (x=y, x=z, y=z diagonales de los planos), en este sentido el manganeso ocupa la mitad de las posiciones octaédricas 16d, mientras que el litio se sitúa en posiciones tetraédricas 8a. Proporcionándole al material intersticios que permiten la difusión de iones litio en su estructura beneficiando el proceso de conductividad mixta en este óxido [26].

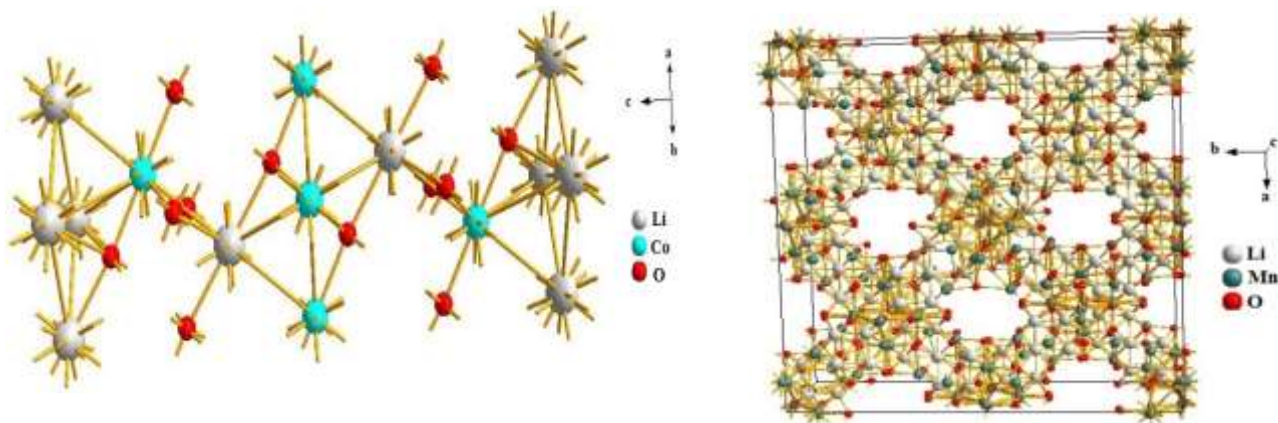


Figura 35. Celda unidad para cada sistema.

3.9 Microscopia electrónica de barrido y transmisión (SEM-TEM).

En la *Figura 36* se observa la superficie de las muestras en micrografías tomadas a través del microscopio electrónico de barrido, a diferentes magnificaciones (3000, 5000 y 10000 X). En la misma se percibe la uniformidad de los granos densificados con algunas características en cuanto a la geometría de cristalización, sin presencia de fases

relacionadas con impurezas ni formación de residuos carbonosos, coincidiendo con los análisis semicuantitativos de composición que mostraron un 99% en proporción estequiométrica dada por los elementos Co, Mn, Li y O encontrados en la fórmula química de los compuestos LiCoO_2 y LiMn_2O_4 .

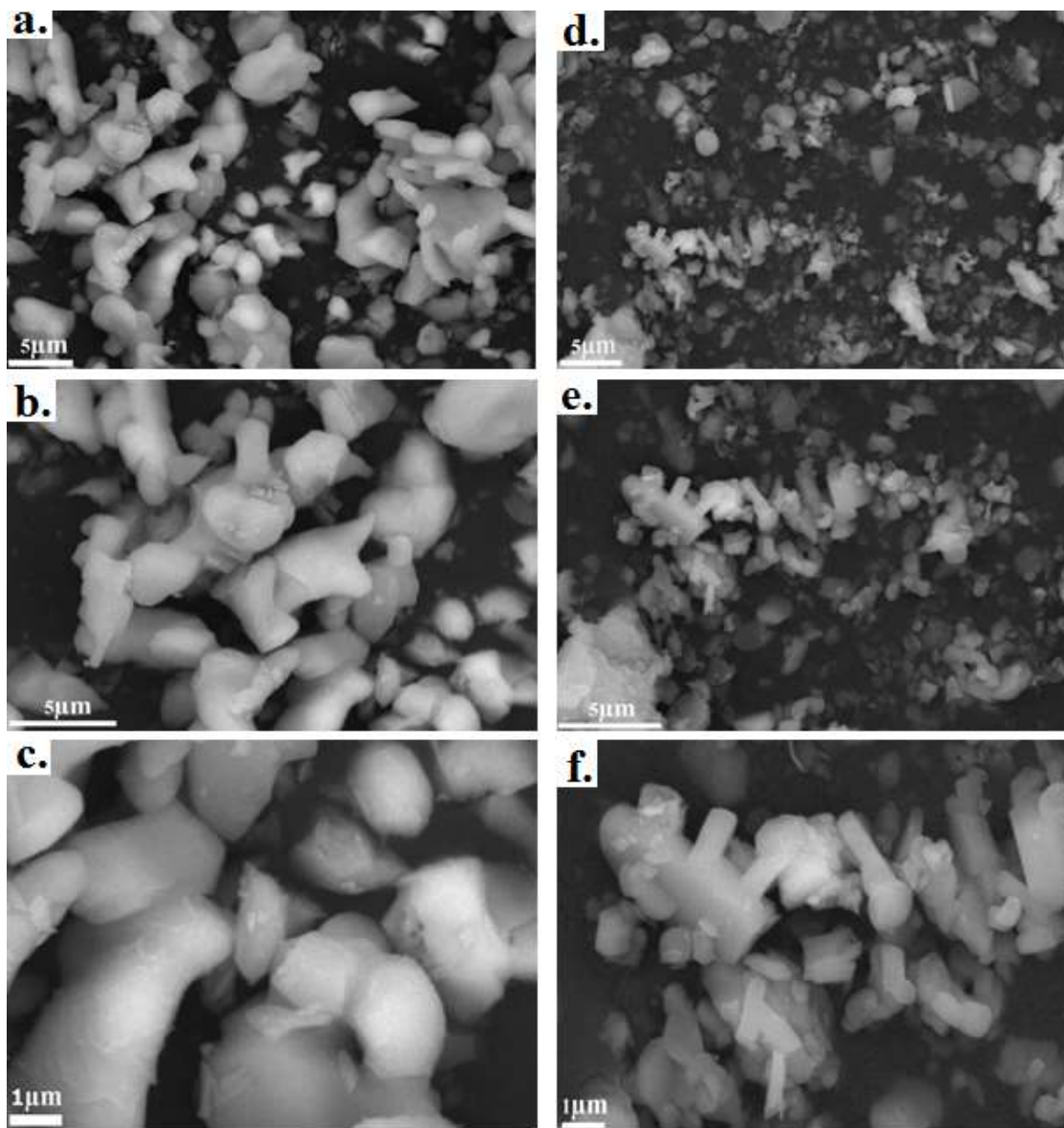


Figura 36. Micrografías SEM para el sistema LiCoO_2 (a-c) y LiMn_2O_4 (d-f).

Estas características morfológicas presentes en los sólidos son generadas en el proceso de autocombustión y posterior calcinación debido a la salida de sustancias volátiles, que se producen por la descomposición de las especies orgánicas durante el tratamiento térmico;

favoreciendo la aparición de una morfología compacta reflejada en la intensidad de las señales de los difractogramas de rayos X de los óxidos en los planos (0 0 3) y (1 1 1).

Los resultados de microscopía electrónica de transmisión (TEM) permitieron hacer un recuento estadístico a partir de las micrografías tomando como referencia una población de 150 partículas obteniendo una gráfica con tendencia gaussiana (*Figura 37*), donde los tamaños del cristalito que se encuentran en el rango de 5-8 nm, además se evidenciaron en las micrografías de la *figura 38-39* las distancias interplanares de 0.45nm.

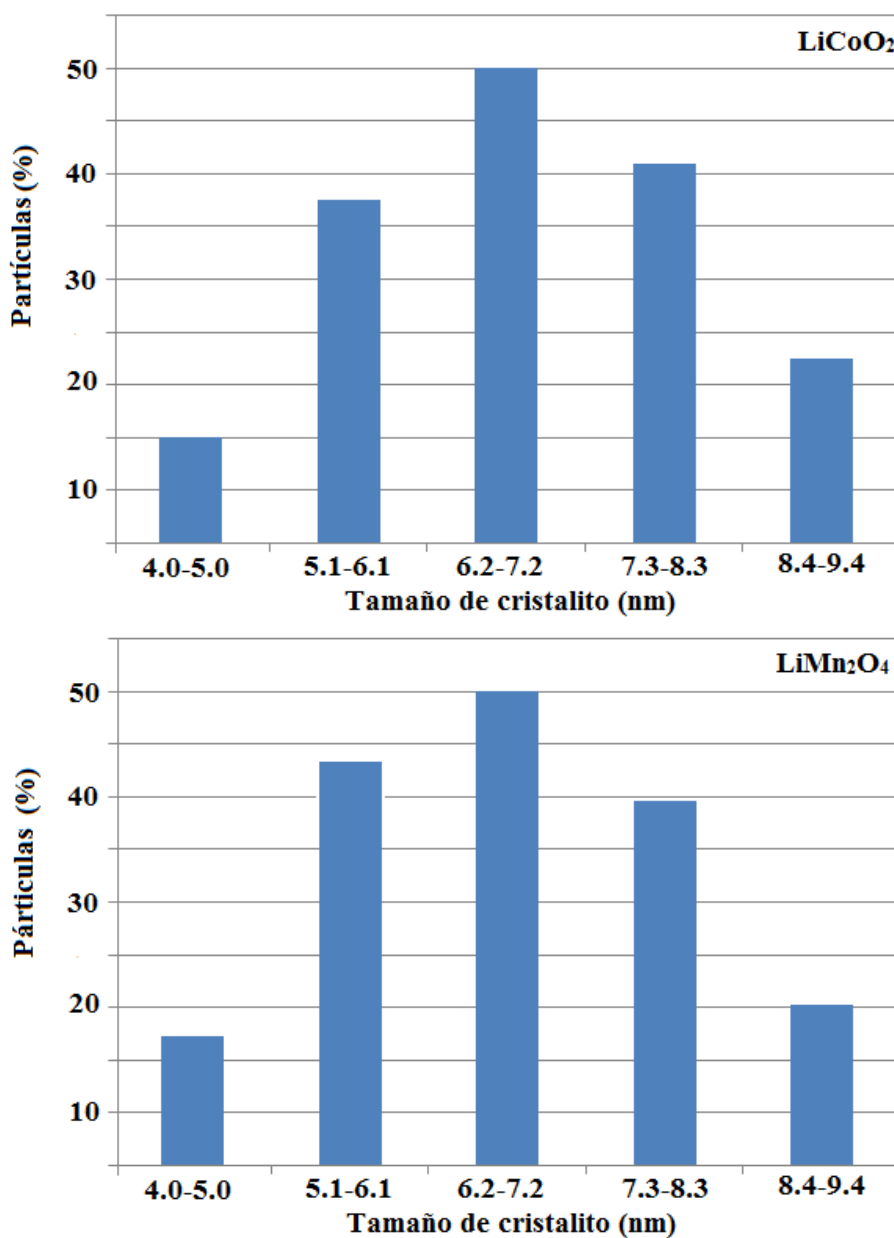


Figura 37. Distribución de tamaño de cristalito para los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4

Adicionalmente, los análisis de isotermas de adsorción (BET) se analizaron mediante el programa ASAP 2020 donde se obtuvo como resultado que los materiales presentan un área superficial de $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, corroborando que a menor tamaño de cristal mayor área específica, característica requerida para que ocurra un mayor contacto con el electrolito en la batería y por ende mejorar su desempeño [27], guardando relación con el estudio realizado por difracción de rayos X y microscopía electrónica, demostrando como el método de síntesis le confiere a los sólidos ciertas características texturales y morfológicas específicas generadas al proceso de combustión, causados por el desprendimiento de gases.

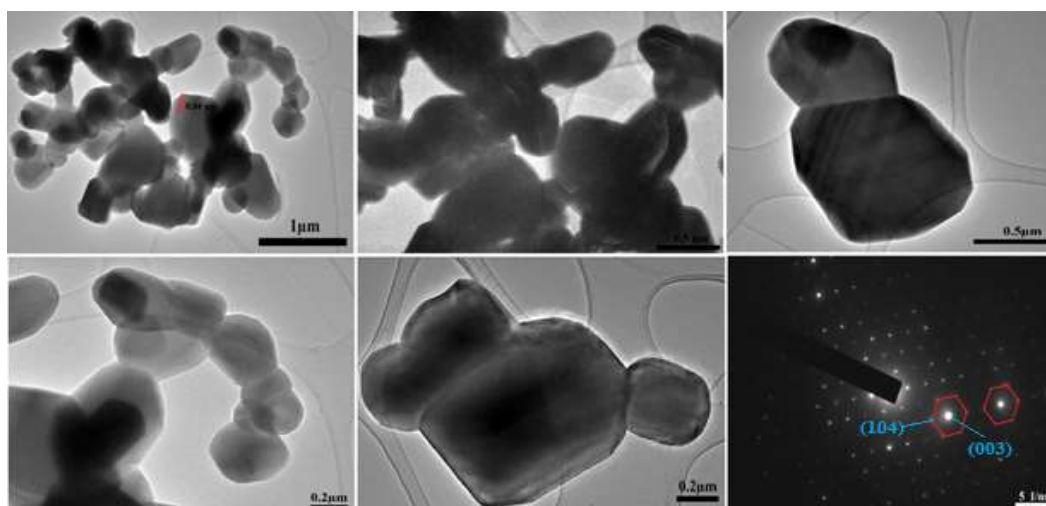


Figura 38. Micrografías de transmisión LiCoO_2

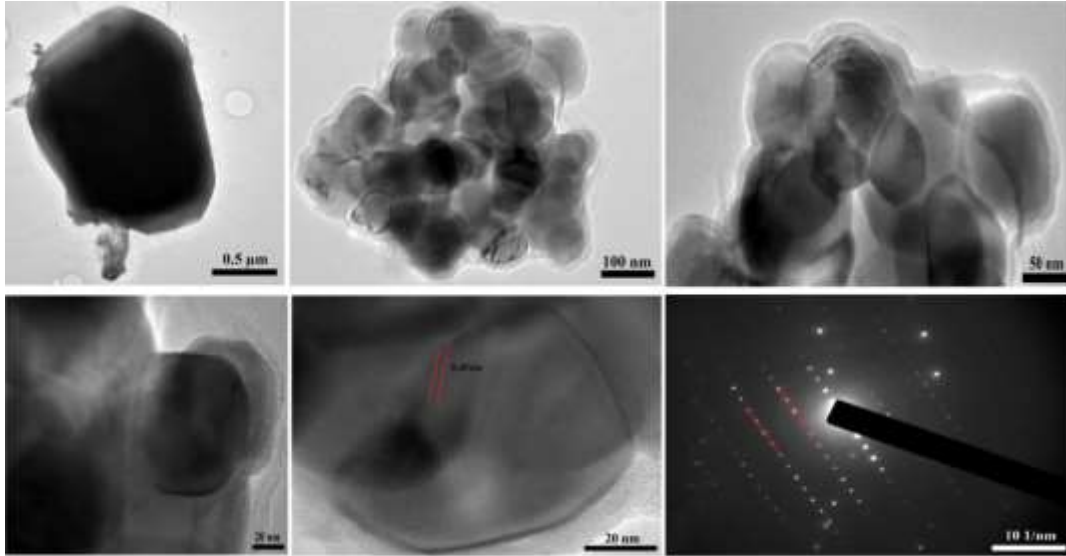


Figura 39. Micrografías de transmisión LiMn_2O_4

Los datos obtenidos permitieron determinar que los cristales crecen en dirección a los planos preferenciales (0 0 3) y (1 1 1), revelando la naturaleza altamente cristalina de estos sistemas, confirmando los análisis anteriores de difracción de rayos X, con la identificación de los agregados nanométricos, con una reducción de tamaño comparado con lo reportado por Okubo M. *et al.* y Cheng-Gong *et al.* [28,23].

El patrón de difracción de electrones de los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 en el que se observa, primero una geometría característica de las estructuras tipo olivina en forma de capas, confirma la distancia entre los planos (0 0 3) y (1 0 4) como se evidencia en la *Figura 38*. En la segunda (*Figura 39*), se confirma la estructura cubica tipo espinela del material donde se encuentran hileras de átomos sugiriendo así la presencia de varios cristales de la misma fase orientados en dirección al plano (1 1 1), que generalmente son de geometría cubica centrada en las caras (*FCC*), de acuerdo a lo reportado por Wang H. *et al.* [29] característica que permite el mejoramiento de la conductividad electrónica del material al incrementar el transporte del ion litio (Li^+) dentro de las estructuras (*Figura 40*). Estos resultados se atribuyen a las temperaturas de los tratamientos en la reacción de polimerización -combustión haciendo que los materiales tengan potenciales aplicaciones futuras en la creación de acumuladores electroquímicos.

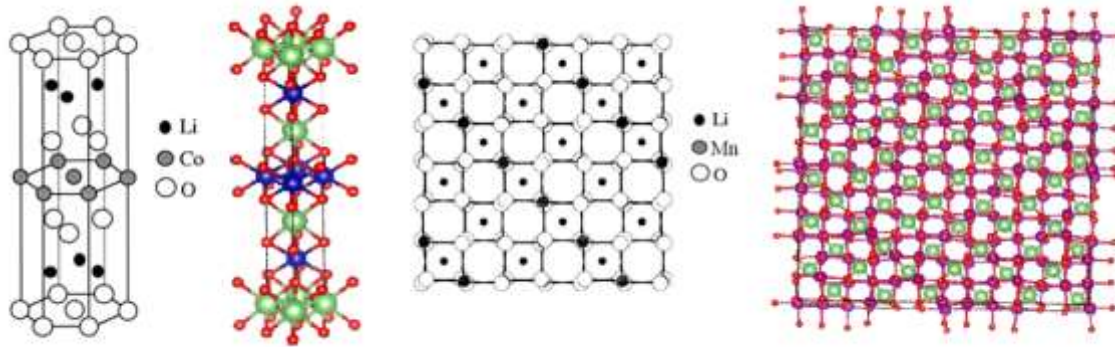


Figura 40. Geometría de los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 en dos y tres dimensiones.

3.10 Análisis de impedancia.

El análisis por espectroscopía de impedancias de estado sólido (IS), permitió describir el comportamiento de los materiales en respuesta a una perturbación sinusoidal de la medida de potencial (V), con el fin de establecer los valores de resistividad eléctrica y conductividad.

El diagrama de Bode para la muestra LiCoO_2 , representado en la *Figura 41*, muestra una tendencia logarítmica de pendiente negativa, lo cual indica la presencia de resistencias en el circuito equivalente debido a la parte de la meseta horizontal y la inclinación de la pendiente se asocia al comportamiento de un capacitor indicando una transferencia de carga en su estructura, estos procesos que ocurren en los sitios activos de inserción y desinserción de iones litio, dependen principalmente de la disposición atómica y los defectos que el material presenta como se logró observar en los resultados de difracción de electrones, estos valores se expresaron por medio de la simulación de un circuito equivalente el cual consta de diferentes elementos eléctricos asociados a su comportamiento donde R_{sol} es la resistencia del medio en la interface cuando la señal alterna con una frecuencia de 5.00 Hz pasa a través de la pastilla del material, C la capacitancia de doble capa y R la resistencia a la transferencia de carga con un valor de 160Ω ; como se muestra en la *Figura 41*, estas reacciones de transporte de carga según la tendencia de la gráfica ocurren en las fronteras de los granos del material [30].

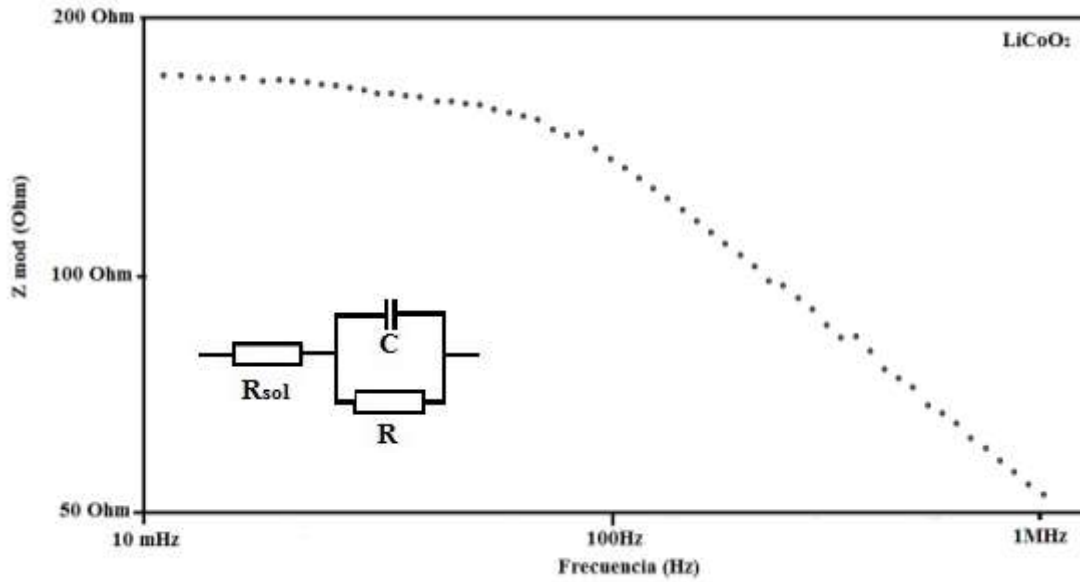


Figura 41. Diagrama de Bode para el sistema LiCoO₂

Para corroborar lo anterior se aplica la *Ec. (6)* determinando el valor de la conductividad

$$C = \frac{1}{Z} \quad \text{Ecuación 6}$$

$$C = \frac{1}{159.3 \Omega}$$

$$C = 6.277 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Dando un valor de $6.277 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ relacionado a la resistencia que ocurre en las fronteras de grano, a la baja temperatura y a la concentración de huecos electrónicos en el interior de del grano según lo reportado por Vollmann y Waser [31].

En el diagrama de Nyquist presentado para el sistema LiMn_2O_4 (Figura 42), aparecen tanto la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión con tendencia lineal; permitiéndonos evaluar el efecto de la transferencia de cargas iónicas que se da por efecto de las vacancias de oxígeno que pueden formarse en los óxidos de litio con una configuración de tipo espinela de acuerdo a los análisis de XPS.

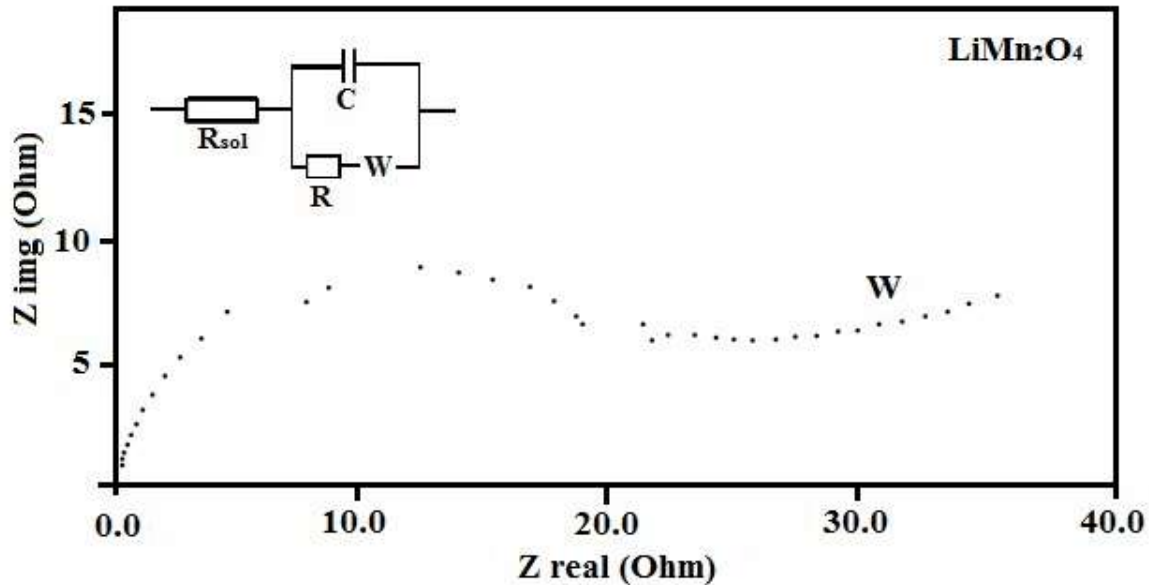


Figura 42. Diagrama de Nyquist para el sistema LiMn_2O_4 .

Los resultados obtenidos se ajustaron a un modelo de circuito eléctrico, obteniendo así parámetros eléctricos como: la capacitancia C , la resistencia de polarización, la resistencia a la transferencia de electrones $R = 3.7 \times 10^5 \Omega$ y el coeficiente de Warburg (W) equivalente a $0.1932 \text{ cm}^2/\text{s}$ asociado a los procesos de difusión de iones litio superficialmente en el proceso de inserción.

Estos valores nos demuestran que el material actúa como conductor MIEC con un valor de conductividad de $2.70 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ producto de la ecuación 6. La primera región del diagrama corresponde a una transferencia limitada por las condiciones frontera de grano a altas frecuencias, mientras que a bajas frecuencias se encuentra limitado por la resistencia a transportar cargas y dominado por el proceso de difusión de masa al interior del grano [32], que consiste en la migración de iones litio por canales unidimensionales entre los sitios

tetraédricos (8a) y los sitios octaédricos (16c) como lo indica el análisis de difracción de rayos X. La espinela LiMn_2O_4 cuenta con una valencia mixta (3+ y 4+) debido a que el catión manganeso se presenta con un estado 3.5+ de acuerdo a los análisis de XPS, esto quiere decir que el proceso de transporte de electrones se lleva a cabo entre una valencia alta y una baja; por tanto la conductividad de este compuesto está directamente relacionado con la concentración de los portadores de electrones en este caso el manganeso y la longitud entre los átomos Mn-Mn, que se verán afectados en el momento de carga y descarga de la batería.

En este caso el material de geometría romboédrica presenta mayor conductividad en comparación con LiMn_2O_4 debido a la disposición de los átomos en su estructura y el modo de transporte de cargas y de iones, este comportamiento es típico en materiales semiconductores tipo p durante el proceso de transporte eléctrico [33,34], así, estos resultados demuestran el desarrollo de características relevantes de los sólidos en su finalidad para aplicación en el diseño de materiales catódicos en baterías recargables.

El sistema tipo espinela obtuvo un valor de conductividad que se encuentra entre la brecha de aislante-semiconductor, lo cual permite deducir que a temperaturas superiores a la ambiente puede mejorar sus propiedades de conductividad eléctrica.

3.11 Curvas de polarización de Tafel.

Las curvas de polarización de Tafel de la *figura 43*, permiten encontrar los valores de las pendientes anódica y catódica en cada uno de los materiales y así determinar los valores de la densidad de corriente de cada uno. El comportamiento de los materiales LiCoO_2 y LiMn_2O_4 muestran un límite potencial de reducción de -0.1271 A y de oxidación de 0.4376 A, asociándose a la tendencia que presentan por su capacidad de transferencia de electrones y de iones-electrones, estos presentan variaciones en el comportamiento electroquímico de los óxidos LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , dentro de los cuales se encuentran dos dominios de potencial: a valores de potencial por debajo de -10,00 V se encuentra el dominio catódico, donde la densidad de corriente es de signo negativo producto de la reacción de reducción del Co^{2+} y Mn^{2+} Ec. (7) y a valores de potencial por encima de -10,00 V se encuentra el

dominio anódico, densidad de corriente de signo positivo producto de la reacción de oxidación del Co^0 y Mn^0 Ec. (8).

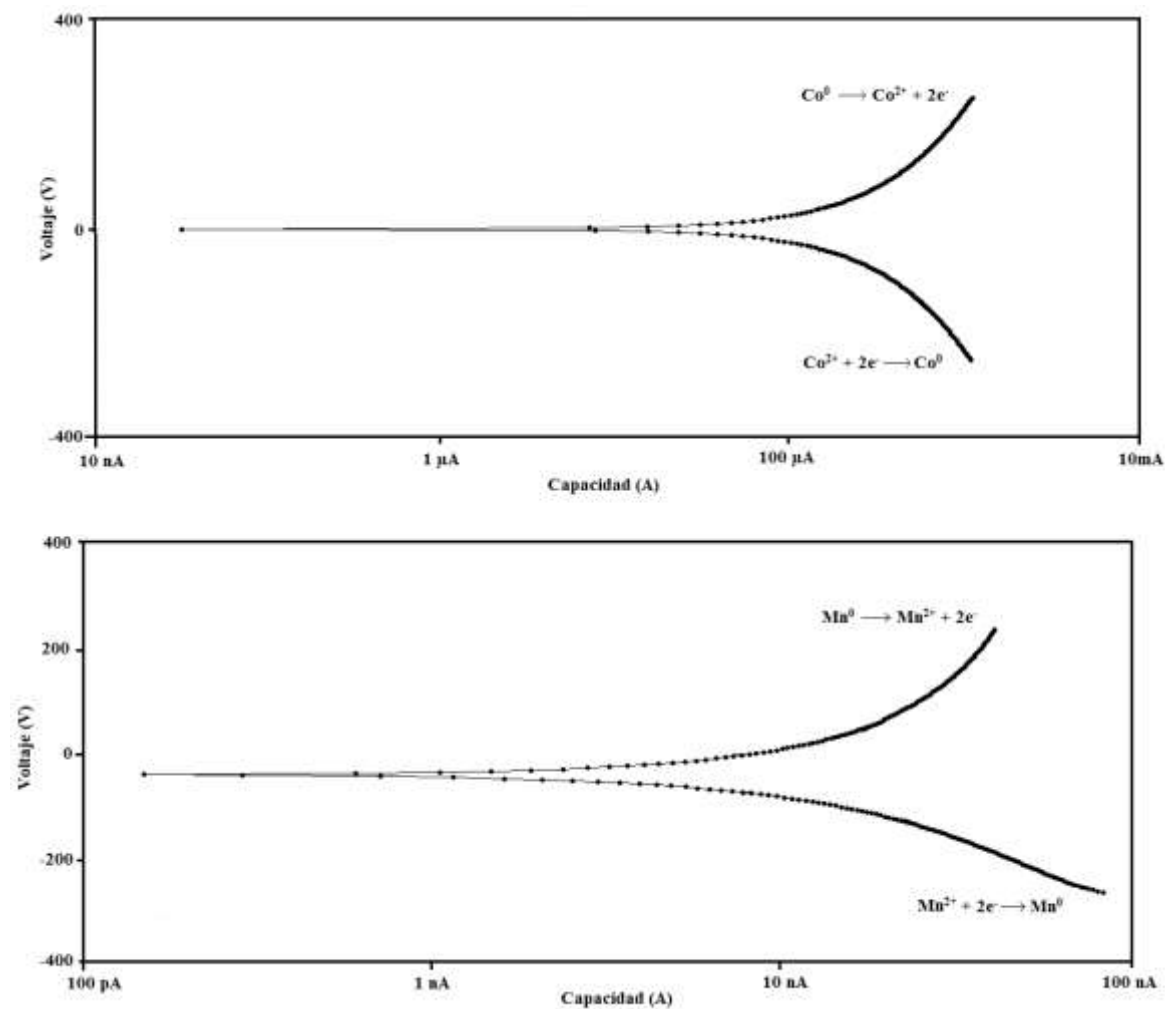
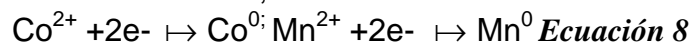
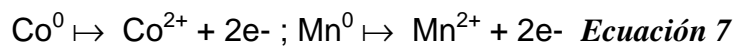


Figura 43. Curva Tafel de los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4

En las curvas de polarización de los dos materiales, el dominio en el eje negativo es mayor que el positivo indicando así que los sistemas LiCoO_2 y LiMn_2O_4 presentan un comportamiento catódico prevaleciendo la reacción de reducción y aumentando el nivel de conductividad según investigaciones realizadas por Wang J. [35]. Además para el caso de LiMn_2O_4 se observa que la longitud de la curva catódica es mayor significativamente en comparación con la anódica lo cual representa que hay control de la polarización por

concentración a causa de procesos de difusión y transporte de masa según lo reportado por C. Rendón confirmando así el resultado obtenido en espectroscopia de impedancias [36].

CONCLUSIONES

- Se obtuvieron dos materiales del orden nanométrico con alto grado de pureza, superficie específica elevada y homogeneidad; características importantes para ser empleados como materiales catódicos en baterías de ion-litio, confirmando que el proceso de síntesis fue exitoso; quedando demostrado en los análisis realizados.
- Los resultados de espectrofotometría UV-Vis arrojaron frecuencias de transición electrónica de 9.96×10^{-11} y $9.93 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$ asociadas a los materiales sintetizados principalmente del catión cobalto y manganeso con un band gap de valor 1.27-1.26 eV, cationes activos localizados en la posición B de la estructura tipo olivina y espinela dada su configuración electrónica, presentando un comportamiento semiconductor.
- Se logró confirmar la presencia de especies tipo citrato en los compuestos metal-orgánicos sintetizados ya que corresponden con los grupos funcionales característicos de estos compuestos de coordinación, siendo la base fundamental para la consolidación de las fases cristalinas en función de la proporción molar de los precursores empleados especies tipo citrato y nitratos metálicos.
- El análisis de las curvas termogravimétricas permitieron determinar una temperatura ideal de tratamiento térmico (190 y 180 °C) y el proceso de calcinación a una temperatura mayor a los 800 °C, que favoreció la obtención de los sistemas de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 con coherencia entre la composición propuesta y obtenida mostrando excelentes resultados.
- Se logró identificar el porcentaje de la composición química superficial de los óxidos cerámicos que reflejan la presencia de los elementos Co, Mn, Li y O lo cual significa un buen control estequiométrico en el proceso de síntesis. Estos óxidos además, presentaron unas transiciones características a los elementos de transición (Co y Mn) donde prevaleció la presencia de los iones 3+ y 4+ debido a que brinda una mayor estabilidad en las estructuras.

- La caracterización estructural de las muestras mediante difracción de rayos X, condujo a una clasificación de los materiales con geometría romboédrica y cúbica con sitios de simetría octaédricos -tetraédricos. Presentando tamaños de cristalitos nanométricos en el intervalo de 5-8 nm con un área superficial de $115 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ – $119 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, confirmándolo con los resultados del análisis por microscopía electrónica de transmisión donde se evidenció que los cristales crecen en dirección a los planos preferenciales (0 0 3) y (1 1 1) revelando la naturaleza altamente cristalina de los dos sistemas.
- La técnica de espectroscopía de impedancia permitió determinar la conductividad eléctrica de los nanomateriales. Dando como resultado valores de conductividad de $6.2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para LiCoO_2 y $2.7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para la LiMn_2O_4 , ambos clasificados como semiconductores tipo p, uno con mayor capacidad para transportar electrones a temperatura ambiente y el otro con una conducción mixta que probablemente aumente al someterlo a temperaturas elevadas, lo cual los hace potencialmente aplicables como cátodos en baterías secundarias.
- En los dos materiales los resultados de las curvas de Tafel mostraron que el dominio en el eje negativo fue mayor que el positivo, indicando así, que LiCoO_2 y LiMn_2O_4 presentan un comportamiento catódico prevaleciendo la reacción de reducción y aumentando el nivel de conductividad de cada óxido.

RECOMENDACIONES

Con base en la anterior investigación se recomienda:

- Aplicar la técnica de impedancias al material variando las temperaturas y ver su respectivo comportamiento y así evaluar si la conductividad de los materiales es térmicamente activada.
- Realizar el análisis de voltamperometría cíclica a cada sistema para evaluar su comportamiento eléctrico por acción de las reacciones redox.
- Evaluar sus propiedades magnéticas mediante pruebas de magnetización para identificar su naturaleza.
- Realizar la aplicación directa del material en un prototipo de batería de ión litio, realizar sus procesos de ciclaje para ver su desempeño de carga descarga.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Z. Guo, P. Konstantinov, G. Wang, H. Liu, S. Dou. "Preparation of orthorhombic LiMnO_2 material via the sol-gel process". *J. Power Sources*. Vol. 119, pp. 221-225. 2003
- [2] K. Ellmer, "Transparent conductive Zinc oxide", *Ed. Springer Berlin Heidelberg*, 1^{ed.}, p.p. 1-2, 79-80. 2008.
- [3] Liu, H. R. *et al.* "Sunlight-Sensitive Anti-Fouling Nanostructured TiO_2 coated Cu Meshes for Ultrafast Oily Water Treatment". *Sci. Rep.* Vol. 6, pp. 25414. 2016
- [4] M. Helan, L.J. Berchmans, V.S.S. Kumari, R. RaviSankar, V.M. Shanmugam, *Mater. Res. Innovations*. Vol. 15, pp. 130. 2011.
- [5] J A Gómez-Cuaspué, J Valencia-Ríos. *Rev. Col. Quim.* Vol. 38, pp. 289-302. 2009.
- [6] J.A. Gómez-Cuaspué, Schmal, M, *Int. J. Hydrogen Energy*. Vol. 38, pp. 7458-7468. 2013.
- [7] M. Barbooti, Mahmood; A. Al-Sammerrai, Dhoab, "Thermal Decomposition Of Citric Acid", *Termochimica Acta*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Vol. 98, pp. 119-126. 1986.
- [8] Z. Petrović, M. Ristić, M. Marcus, B. Sepiol, H. Peterlik, M. Ivanda, S. Musić, "Formation of RuO_2 nanoparticles by thermal decomposition of $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ", *Ceramics International*. 2015.
- [9] F. Cruz, *et al.* "Synthesis of praseodymium doped cerium oxides by the polymerization-combustion method for application as anodic component in SOFC devices". *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 687. 2016
- [10] N. Azilina A. Aziz *et al.* "Synthesis of LiCoO_2 Prepared by Sol-gel Method". *Procedia Chemistry*. Vol. 19, pp. 861-86. 2016.
- [11] Z. Kong. *et al.* "Li-modified MnO_2 catalyst and LiMn_2O_4 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 ", *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol. 42(12), pp. 1447-1454. 2014.
- [12] Z. Lian, F. Liu, H. He, *et al.* "Manganese-niobium mixed oxide catalyst for the selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 at low temperatures". *Chem Eng J*, Vol. 250: pp. 390-398. 2014.
- [13] P. Kalyani, N. Kalaiselvi. "Various aspects of LiNiO_2 chemistry: A review". *Science and technology of advanced materials*, Vol. 6, pp. 689. 2005.
- [14] C.M. Burba *et al.* "Infrared and Raman spectroscopy of nanostructured LT- LiCoO_2 cathodes for Li-ion rechargeable batteries". *Vibrational Spectroscopy*. Vol. 51, pp. 248-250. 2009.
- [15] C. Julien, C. Letranchant, S. Rangan, M. Lemal, *et al.* *Mater. Sci. Eng.* Vol. 76, pp. 145. 2000.
- [16] L. Escobar, E. Haro. *Mater. Chem. Phys.* Vol. 68, pp. 210-216. 2001.
- [17] J.C. Mayor, J.C. Panitz, B. Grob, W. Durisch, "A Raman spectroscopic study of rare earth mixed oxides", *J. Alloy and Compd*, Vol. 30 pp. 340-344. 2000.
- [18] S. Wills, N. P. Raju, J.E. Greedan, *Chem. Mater.*, Vol. 11, pp. 1510. 1999.
- [19] H. Xia, Q. Xia, B. Lin, *et al.* "Self-standing porous LiMn_2O_4 nanowall arrays as promising cathodes for advanced 3D microbatteries and flexible lithium-ion batteries", *Nano Energy*, Vol. 10, pp. 1016. 2016.
- [20] M. S. Wilson, S. Gottesfeld, "Thin-film catalyst layers for polymer electrolyte fuel cell electrodes", *Journal of Applied Electrochemistry*. Vol. 22, pp. 1-7. 1992.

- [21] H.-Q. Wang et al. “Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based cathode materials for lithium-ion batteries”. *Electrochimica Acta* . Vol. 177, pp. 290–297. 2015
- [22] L. Daheron, R. Dedryvere, H. Martinez, M. et al. *Adv. Mat. Lett.* Vol. 4(8), pp. 615-620. 2013.
- [23] C. Gong. et al. “Improved electrochemical performance of LiMn_2O_4 surface-modified by a Mn^{4+} -rich phase for rechargeable lithium-ion batteries”. *Electrochimica Acta*, Vol. 209, pp. 225–234. 2016.
- [24] A Y Neira-Guio et al. “Chemical obtaining of LiMO_2 and LiM_2O_4 (M=Co, Mn) oxides, for cathodic applications in Li-ion Batteries”. 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* Vol. 10, pp. 1-6. 2017.
- [25] S Cabrera, F Benavente, et al. *Revista Boliviana de Química*, Vol. 1, pp. 29. 2001.
- [26] M Levi, K Gamolsky, D Aurbach, U Heider, R Oesten. *Electrochemical Acta* Vol. 45, pp. 1781-1789. 2000.
- [27] S.. Myung . et al. “Nanostructured cathode materials for rechargeable lithium batteries”. *Journal of Power Sources*. Vol. 283, pp. 219-236. 2015.
- [28] M Okubo, E Hosono, J Kim, M Enomoto, N Kojima, T Kudo, H Zhou, I Honma. *J. Am. Chem.Soc.* Vol. 129, pp. 7444-7452. 2007.
- [29] H. Q. Wang. et al., “Excellent stability of spinel LiMn_2O_4 -based cathode materials for lithium-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, Vol. 177, pp. 290–297, 2015.
- [30] A J Bard, L R Faulkner. “Electrochemical methods: fundamentals and applications 2a edition” (United States: Wiley) pp 376-380. 2001.
- [31] M. Vollmann, R. Waser. “Grain boundary defect chemistry of acceptor-doped titanates: high field effects”. *J. Electroceramics*, vol. 1(1), pp. 51-64, 1997.
- [32] J Gómez. “Síntesis y caracterización de composites nanométricos de silicio para su uso como electrodos en baterías de ión-litio”. Universidad de Córdoba. pp 11-23. 2010.
- [33] D Andre, M Meiler, K Steiner, H Walz, T Soczka-guth, D Sauer. *Journal of Power Sources*, vol. 196, pp. 5334-5341. 2011.
- [34] J Vetter, P Novák, M Wagner, C Veit, K Möller, J Besenhard, M Winter, M Wohlfahrt-mehrens, C Vogler, A Hammouche. *Journal of Power Sources*. Vol. 147, pp. 269-281. 2005.
- [35] J. Wang et al.” All-manganese-based Li-ion batteries with high rate capability and ultralong cycle life”. *NanoEnergy*. Vol. 22, pp. 524–532. 2016.
- [36] Rendón Reyes Castillo, “Evaluación Electroquímica de Extractos Vegetales como Inhibidores de Corrosión” Tesis de Licenciatura. Poza Rica Hgo. pp. 54-59, 62, pp. 79-84. 2011.