

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TRABAJO DIRIGIDO

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL SISTEMA
 $\text{Li Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (M = nada, Fe, Mn) DE ÍNTERES COMO MATERIAL CATÓDICO EN
BATERÍAS DE ION-LITIO**

Trabajo para optar el grado de Licenciado en Ciencias Químicas

Postulante: Jaime Villca Choque

Tutores: Dr. Saúl Cabrera
Dra. María E. García
Ing. Mario Blanco

Tribunales: Dr. Heriberto Castañeta Maroni
Dr. Waldo Yapú

LA PAZ - BOLIVIA

2012

DEDICATORIA

A mis padres Martirian Villca y

*a mi señoramadre Benancia Choque por su
apoyo incondicional, en los momentos difíciles*

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar mis más sinceros agradecimientos a la casa de estudios superiores a la Universidad Mayor de San Andrés, por hacer realidad mis sueños de ser profesional, en especial a la carrera de Ciencias Químicas al Instituto de Investigaciones Químicas, a la área de Ciencias Materiales Catálisis y Petroquímica, y un agradecimiento muy especial al Dr. Saúl Cabrera por sus consejos y por darme la fortaleza de seguir adelante con su sabiduría.

Un agradecimiento muy especial a IDH, por el financiamiento al proyecto de Instituto de Gas Natural.

Así mismo mis agradecimientos a la Gerencia de Recursos Evaporíticos de la COMIBOL, en especial a la Dirección de Electroquímica y Baterías a cargo del Ing. Ronandt Carballo por el auspicio, para la realización de la Práctica Profesional.

Un agradecimiento muy especial a Instituto de Investigaciones Metalúrgica y de Materiales (IIMET-MAT), Instituto de Investigaciones Geológicas y Medio Ambiente (IIGEMA)

Así mismo agradecer a los señores docentes de mi prestigiosa carrera, M.Sc. Pedro Crespo, Dr. Waldo Yapú, Dr. Heriberto Castañeta, Lic. Moisés Calliconde, Dr. Valerio Choque, por sus consejos, así mismo también al Ing. Mario Blanco, Dr. Rodny Balanza y Dr. Eduardo Palenque.

Así mismo un agradecimiento a, Lic. Luis López, Lic. Gustavo García, Ing. Jorge Velasco, Lic. Wilma Ticona, Lic. Maggy Alacama, Lic. Cesario Ajpi, Lic. Luz Quispe.

Así mismo a mis compañeros por su apoyo (grupo de Baterías), Max, Naviana, Edgar, Fabián, Martin, José Luis, Alejandro, Lidia.

INDICE

Dedicatoria.....i
Agradecimientos.....ii
Resumen.....iii
Índice de figuras.....iv
Índice de tablas.....vi

CONTENIDO

CAPITULO I..... 10
1. INTRODUCCIÓN 10
CAPITULO II..... 11
2. ANTECEDENTES..... 11
 2.1. Desarrollo de las baterías a nivel mundial 11
 2.2. Sistema de baterías de ion-litio 13
 2.3.1. Limitación de la potencia en un sistema de batería de ion-litio 14
 2.4. Características de los cátodos de baterías de ion-litio 15
 2.5. LiMn_2O_4 15
 2.6. LiFePO_4 17
 2.7. LiCoO_2 17
 2.8. JUSTIFICACIÓN..... 19
CAPITULO III 21
3. OBJETIVOS 21
 3.1. Objetivo General 21
 3.2. Objetivos específicos 21
CAPITULO IV 22
4. METODOLOGÍA 22
4.1. PARTE EXPERIMENTAL 22
4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACION 27

4.2.1. Caracterización estructural.....	27
4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DR-X).....	27
4.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM).....	27
4.2.2. Caracterización químico.....	28
4.2.2.1. Análisis por Espectroscopia de Inducción de Plasma (ICP)	28
4.2.2.2. Análisis Termogravimétrico y Diferencial (TGA-DTA)	28
4.2.3. Caracterización Electroquímica	28
4.2.3.1. Proceso de carga y descarga.....	28
CAPITULO V	30
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	30
5.1. Serie I. Variación de las condiciones de la atmosfera de reacción en la síntesis en estado sólido:	30
5.1.1. Serie I.1.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmosfera de aire.....	30
5.1.2. Serie I.2.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmósfera oxidante.....	32
5.2. Serie II: Variación de la temperatura de reacción: Relación molar Li: Co (1:1) en función de la temperatura de síntesis (T = 180; 300; 450; 600; 800; 900 y 950) °C en atmosfera oxidante.	34
5.3. Serie III: Variación del contenido de Li, litiación: Sistema Li_xCoO_2 donde (X = 0.50; 0.75; 1) con atmosfera oxidante.....	39
5.4. Serie IV: Variación del tiempo de síntesis en el producto con relación molar Li: Co (1:1):	43
5.4.1. Serie IV.1. Temperatura constante de 600 °C en función del tiempo, t = 1; 6; 12 y 18 horas con atmosfera oxidante.....	43
5.4.2. Serie IV.2: Temperatura de 800 °C en función del tiempo, t = 1; 6 y 30 horas con atmosfera oxidante.	44
5.5. Serie V. Evaluación preliminar de sustitución del Cobalto:	47
5.5.1. Serie V.1: Adición de Mn al sistema optimo de LiCoO_2 mediante el sistema $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde X = 0.125; 0.25; 0.50 y 0.75)	47
5.5.2. Serie V.2: Adición de Fe al sistema optimo de LiCoO_2 para la composición $\text{LiCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_2$	49
5.6. Evaluación electroquímica preliminar del sistema óptimo de LiCoO_2 en una celda de ion litio estandarizada.	50
CAPITULO VI	52
6. CONCLUSIONES	52
6.1. RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	55

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Evolución de mercados de baterías de ion litio [2]10

Figura 2. Energía específica y densidad de energía de varios sistemas de batería [4]11

Figura 3. Esquema de una batería de ion-litio cilíndrica. [3] 12

Figura 4. Representación esquemática del mecanismo de funcionamiento de una batería recargable de ion-litio [5]13

Figura 5. a) Esquema electroquímicamente desfavorecido (placa) y favoreció (varilla), morfologías de capas LiMO_2 . b) morfología de LiCoO_2 sintetizado por un método hidrotermico. La cara (003) de una partícula hexagonal está marcada 15

Figura 6. Estructura de LiMn_2O_4 15

Figura 7. Estructura de a) LiFePO_4 y FePO_4 b) PO_4 y FeO_6 grupos se muestran en blanco y negro tetraedros octaedros, respectivamente. Átomos de Li se muestran como esferas de color negro16

Figura 8. Estructura de LiCoO_2 se muestran la celda unidad y empaquetamiento compacto ABC de apilamiento de las diferentes capas de LiCoO_2 17

Figura 9. Tratamiento térmico para la obtención de material catódico de LiCoO_2 para la serie I21

Figura 10. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 correspondiente a la serie II. 23

Figura 11. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 a 600°C correspondiente a la serie IV.1 24

Figura 12. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 a temperatura de 800°C correspondiente a la serie IV.225

Figura 13. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de LiCoO_2 con atmosfera de aire a) 1-LC a 600°C 12 h b) 2-LC a 900°C 0 h y c) 3-LC a 900°C 24 h29

Figura 14. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en evaluación de la síntesis de LiCoO_2 en función de la temperatura con atmosfera oxidante 4-LC a 600°C 12 h; 5-LC a 900°C 0 h; y 6-LC a 900°C 24 h, en el proceso de optimización de LiCoO_2 31

Figura 15. Análisis TGA-DTA del estudio en el proceso de optimización de LiCoO_2 34

Figura 16. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de la síntesis de LiCoO_2 en función de la variación de temperatura de reacción 1) 7-LC a 180°C 2) 8-LC a 300°C 3) 9-LC a 450°C 4) 10-LC a 600°C 5) 11-LC a 800°C 6) 12-LC a 900°C y 7) 13-LC a 950°C , en el proceso de optimización de LiCoO_235

Figura 17. Imágenes SEM de las muestras en el proceso de optimización, del producto óptimo a 950°C a escala: a) $1\ \mu\text{m}$ y b) $10\ \mu\text{m}$36

Figura 18. Porcentaje de fases presentes en la síntesis de LiCoO_2 variación de la temperatura de reacción.....37

Figura 19. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de síntesis de litiación en el sistema Li_xCoO_2 donde ($X = 0.50; 0.75; 1$) obtenidos en el proceso de optimización de LiCoO_2 39.

Figura 20. Imágenes de las micrografías SEM tomadas de las distintas zonas de las muestras en el proceso de optimización de LiCoO_2 a) $2\ \mu\text{m}$ y c) $10\ \mu\text{m}$40

Figura 21. Porcentaje de fases por difracción de rayos X en la litiación.....41

Figura 22. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en función del tiempo de síntesis para el proceso de formación de LiCoO_2 , 1) a 600°C 1h 3) a 600°C 6h 5) a 600°C 12 h y 7) a 600°C 18 h, en el proceso de optimización de LiCoO_242

Figura 23. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de la síntesis de la cristalización de LiCoO_2 a 800°C en función tiempo 24-LC a 800°C 1h 25-LC a 800°C 6 h 26-LC a 800°C 30 h, en el proceso de optimización de LiCoO_244

Figura 24. Imágenes SEM en el proceso de optimización de LiCoO_2 a 800°C a) $1\ \mu\text{m}$ b) $5\ \mu\text{m}$ 45

Figura 25. Espectros de difracción de rayos X de las muestras, estudio preliminar del sistema $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde ($X = 0.125; 0.25; 0.50; 0.75$), por la adición de manganeso al producto óptimo de LiCoO_247

Figura 26. Estudio del sistema $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ donde ($X = 0.4$), por la adición de hierro al producto óptimo de LiCoO_248

Figura 27. Ciclo de carga y descarga de la muestra óptima de LiCoO_2 obtenido a $10\ \text{C}$49

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Algunos cátodos de litio común que muestra la gama de ciclismo, el voltaje medio la capacidad teórica específica (Li/LiTMO₂), y la densidad de energía teórica [32]14

Tabla 2. Relación molar y de masa para la síntesis de LiCoO₂ de la serie I.122

Tabla 3. Relación molar y de masa, para la obtención de LiCoO₂ de la serie I.222

Tabla 4. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO₂, de la serie II 2 variación de la temperatura de reacción23

Tabla 5. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO₂24

Tabla 6. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO₂25

Tabla 7. Análisis de Porcentaje de fases presentes en las muestras de la serie I.130

Tabla 8. Promedio de microdominios cristalinos en las muestras de la serie I.131

Tabla 9. Análisis de porcentaje de fases presentes en función de la difracción de rayos X con atmosfera oxidante serie I.232

Tabla 10. Microdominios cristalinos de la serie I.233

Tabla 11. Porcentajes de fases presentes en la síntesis de variación de la temperatura de reacción con un error de ±537

Tabla 12. Valores de microdominios cristalinos calculados con la ecuación de Scherrer38

Tabla 13. Se muestran los porcentajes de fases presentes en la litiación40

Tabla 14. Microdominios cristalinos de las muestras de LiCoO₂ de la serie IV.243

Tabla 15. Microdominios cristalinos en la síntesis realizado a 800 °C46

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de optimización de la fase laminar de LiCoO_2 en fase de reacción sólido-sólido, a partir de los precursores de Li_2CO_3 y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para la optimización de síntesis, se realizó 4 series I, II, III, IV bajo ciertos parámetros de temperatura, tiempo, concentración y atmosfera oxidante, donde para cada serie el tratamiento térmico realizado fueron distintos, el producto optimo obtenido fue a dos rampas de temperatura a 600 C por 12 horas y a 900 °C por 24 horas, que pertenece a la serie III de litiación. Donde el producto óptimo presenta ciertas características estructurales, se obtuvo el LiCoO_2 con un diámetro promedio de partícula de $1.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$, con microdominio cristalino de 1280 Å, el porcentaje de fase que presenta es del 100 %, no hay impurezas presentes, así mismo se sintetizo preliminarmente el sistema que pertenece a la serie V de un triple oxido de $\text{LiMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ por adición de MnCO_3 al producto optimo de LiCoO_2 donde ($x = 0.125; 0.250; 0.50$ y 0.75), también se sintetizo preliminarmente por adición de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ al producto optimo de LiCoO_2 de composición $\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$, si bien presentan buenas características con una cristalinidad alta y la relación señal ruido es baja, todavía se harán estudios posteriores de caracterización estructural, y su comportamiento electroquimico.

El producto óptimo sea evaluado preliminarmente en una celda estandarizada de ion litio mediante un ciclo de carga y descarga a una intensidad de 0.7 mA a 10 C, haciendo uso de su capacidad nominal que es de 137 mAh/g, presentando un desempeño electroquimico del ciclo de carga buena y un comportamiento deficiente en la descarga la carga se la hizo hasta 4,2 voltios y la descarga hasta 2.5 voltios, todavía se harán estudios posteriores para la estandarización con el material optimo sintetizado.

CAPITULO I

1. INTRODUCCIÓN

Desde los tiempos de la colonia Bolivia ha sido un país minero. Por décadas, el cerro rico de Potosí ha sido el yacimiento de minerales de plata más importante del mundo. Su descubrimiento en 1545 inicia el ciclo de la minería en el territorio que hoy constituye Bolivia. La revolución de 1952 nacionaliza las tres grandes compañías mineras existentes en el País y se funda la COMIBOL (Corporación Minera de Bolivia.). Desde entonces, la vida política boliviana es tan azarosa e inestable, que los inversionistas extranjeros no se arriesgan a invertir en la explotación del importante potencial geológico del país. En 1987 se produce la transferencia de muchas minas al sector privado, con la relocalización de miles de mineros, y la COMIBOL pasa a ser un operador, en el sector, en el 2006 se reactiva la COMIBOL, bajo la premisa de una recuperación de nuestros recursos mineros, asume nuevamente un rol responsable en toda la cadena, pero sobre minerales estratégico como plomo, plata, estaño, y zinc, pero a un solo reimpulsando las pocas minas que administra, no obstante se genera nueva líneas de desarrollo en la minería, como son el de la siderurgia (Mutún) y de los Recursos Evaporíticos. A raíz de ello crea la Dirección de Recursos Evaporíticos, que posteriormente (2010) se convierte en una Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, la misma cuenta con dos direcciones, una en Recursos Evaporíticos, y la otra en Electroquímica y Baterías bajo la dirección del Ing. Juan Ronandt Carballo Fernández. Dentro la política de industrialización de los recursos evaporíticos, se planifica como parte de la fase III el proceso de industrialización del Litio, hasta llegar a la producción de Baterías de Ion Litio para diferentes aplicaciones. Para eso crea una estrategia que pretende cubrir, no solo la producción de carbonato de litio, sino muchas otras materias primas más necesarias para producir materiales adecuados para la producción de baterías (Cátodos, Ánodos, Electrolitos, otros).

En este marco, surge la necesidad de desarrollar productos de interés para Baterías de ion Litio, los materiales catódicos como ser: LiCoO_2 , LiFePO_4 y LiMn_2O_4 , con valor agregado, con la potencialidad de cubrir una demanda interna, o incluso la exportación.

CAPITULO II

2. ANTECEDENTES

2.1. Desarrollo de las baterías a nivel mundial

El consumo de energía promedio para cada persona cada vez es mayor en los últimos 50 años, el consumo anual total de energía ha aumentado de manera significativa. En la figura N°1. Se muestra la evolución de mercados de baterías ion litio a partir del año 2000. Alrededor de 4/5 partes de la energía producida en el mundo es a partir de combustibles fósiles, tales como petróleo, gas natural y carbón [1]. La combustión de estos combustibles produce grandes cantidades de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono.

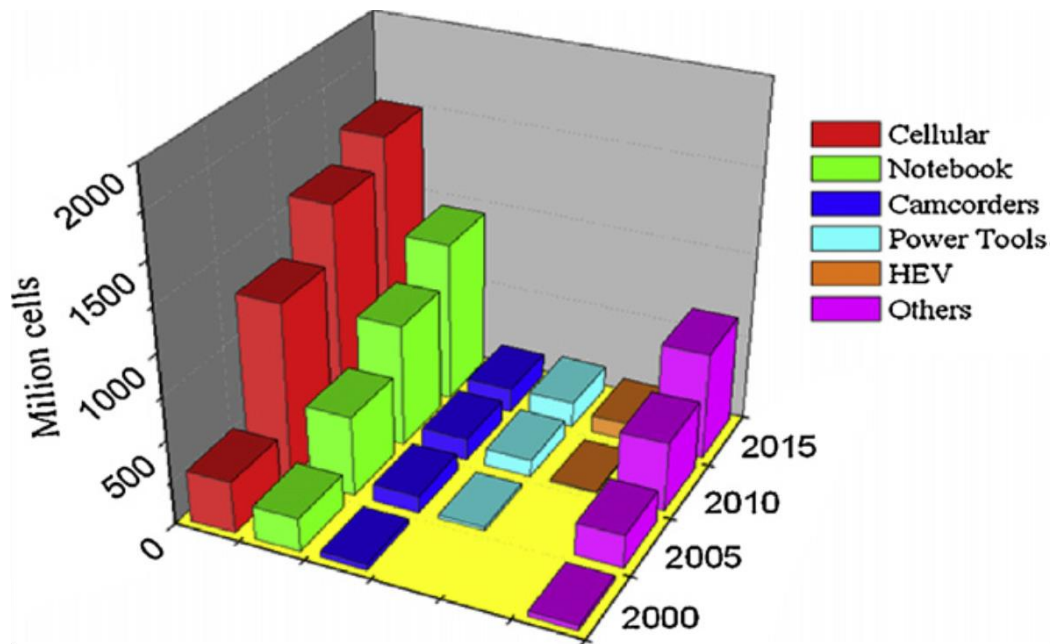


Figura 1. Evolución de mercados de baterías de ion litio [2].

Uno de los mayores motivos de contaminación a nivel mundial, es la producción de gases invernaderos por el sector automotriz, por lo que actualmente se pretende fortalecer la sustitución de vehículos mecánicos en base a combustibles hidrocarburiíferas, por otras alternativas menos contaminantes, en especial los vehículos híbridos eléctricos o los vehículos eléctricos. Para lograr este objetivo, las baterías recargables con altas densidades de

energíasuficientes y la potencia que se requiere. Además, para aprovechar al máximootros tipos de energías limpias como la solar, eólica, hidroeléctrica y la energía, los problemas asociados con el almacenamiento de energía. El uso de alta energía y las baterías recargables de alta potencia representan una posible solución. Entre las pilas recargables varias jamás inventado, el ion litio muestra la mejor densidad de energíavolumétrica y gravimétrica, como se muestra en la figura N° 2. [3]. Las baterías de ion litio también tienen las ventajas de vida de ciclismo largo y buena estabilidad entre otras baterías recargables (por ejemplo, Níquel-Hidruro y baterías de plomo-acido). Debido a las buenas actuaciones de baterías de ion litio, desde su primera producción comercial de SONY Co. en 1991, las baterías de ion litio se han convertido en el más popular de baterías recargables como fuente de alimentación para portátiles de bajo consumo y dispositivos eléctricos, como teléfonos celulares, cámaras y computadoras portátiles. Debido a su relativa baja en carga/descarga, la aplicación de baterías de ion litio para herramientas de alta potencia y dispositivos tales como los vehículoseléctricos y los vehículoseléctricoshíbridos, todavía se limita a unos pocos casos, como algunas bicicletas eléctricas y coches de golf.

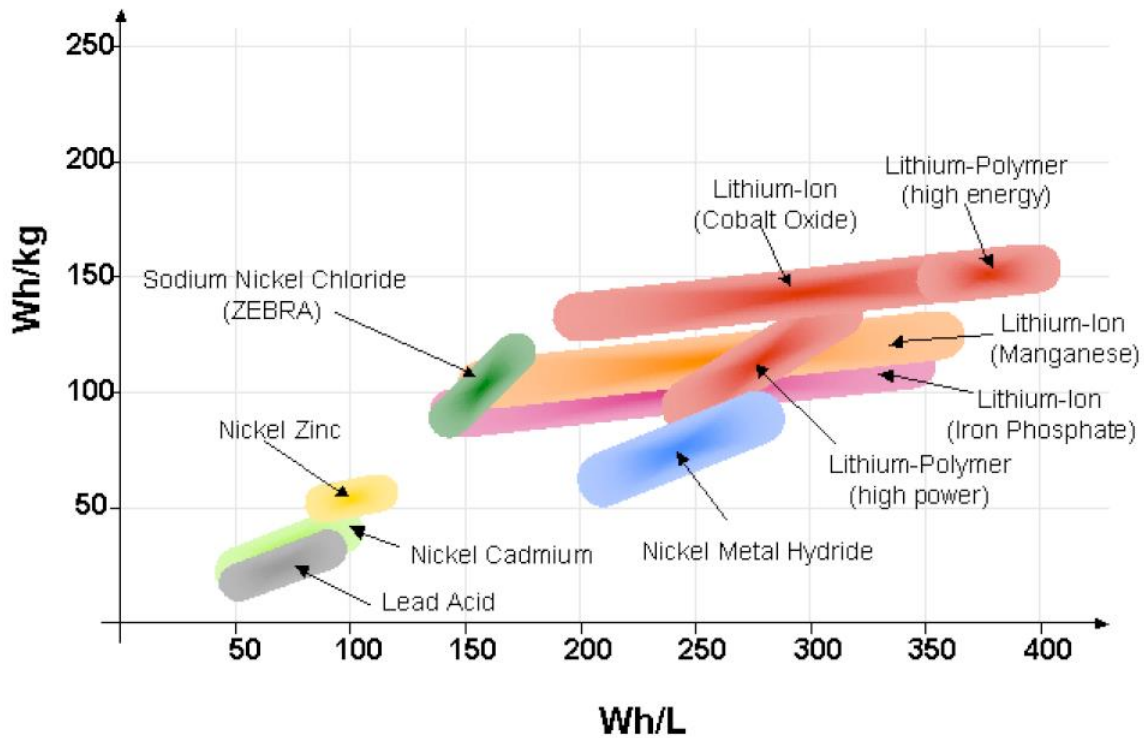


Figura 2. Energía específica y densidad de energía de varios sistemas de batería [4].

2.2. Sistema de baterías de ion-litio

Un sistema de batería de ion litio consta de 3 partes el cátodo, el ánodo y el electrolito. Dependiendo del tipo de electrolito utilizado, las baterías de ion litio generalmente se clasifican como (I) todo de estado sólido, baterías de ion litio en que los 3 componentes son compuestos de estado/composites (II) baterías de ion litio de electrolito líquido, donde el disolvente orgánico se utiliza para disolver las sales de litio. Un separador de membrana de polímero, empapada con la solución de electrolito líquido, se coloca entre el cátodo y el ánodo, como se muestran en la figura N°3 [3], y (III) Baterías de ion litio de polímero, donde las sales electrolíticas se llevan a cabo en un material compuesto polimérico, ya que es en la actualidad la batería de ion litio comercial más popular y ampliamente utilizada. El proceso de carga y de descarga de batería de ion litio se muestra esquemáticamente en la figura N° 4 [5]. En el proceso de carga de Baterías de ion litio, los iones litio se eliminan desde el cátodo, se difunden a través del electrolito y se reubican en el ánodo. Al mismo tiempo, una cantidad igual de electrones se eliminan desde el cátodo, y van a través de la salida del circuito al ánodo. El proceso de descarga es a la inversa. El ánodo y el cátodo de batería de ion litio son compuestos de intercalación de litio, con los materiales de cátodo que tienen mayores potenciales a Li/Li^+ de los ánodos. Materiales anódicos comunes incluyen (I) óxidos de litio y de metales de transición, por ejemplo, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [6,7] y LiV_3O_8 [8,9], (II) las aleaciones, por ejemplo, CuSn [10,11], (III) compuestos binarios, CoO [12], por ejemplo, grafito, meso carbón microperlas (MCMB) [13-15], silicio nanocristalino [16,17] y los nanocables de silicio [18,19].

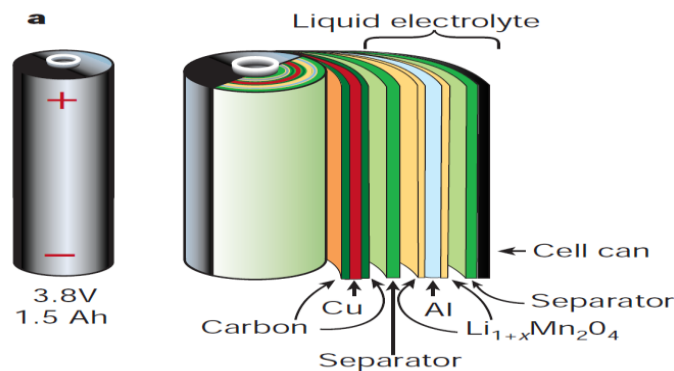


Figura 3. Esquema de una batería de ion-litio cilíndrica. [3].

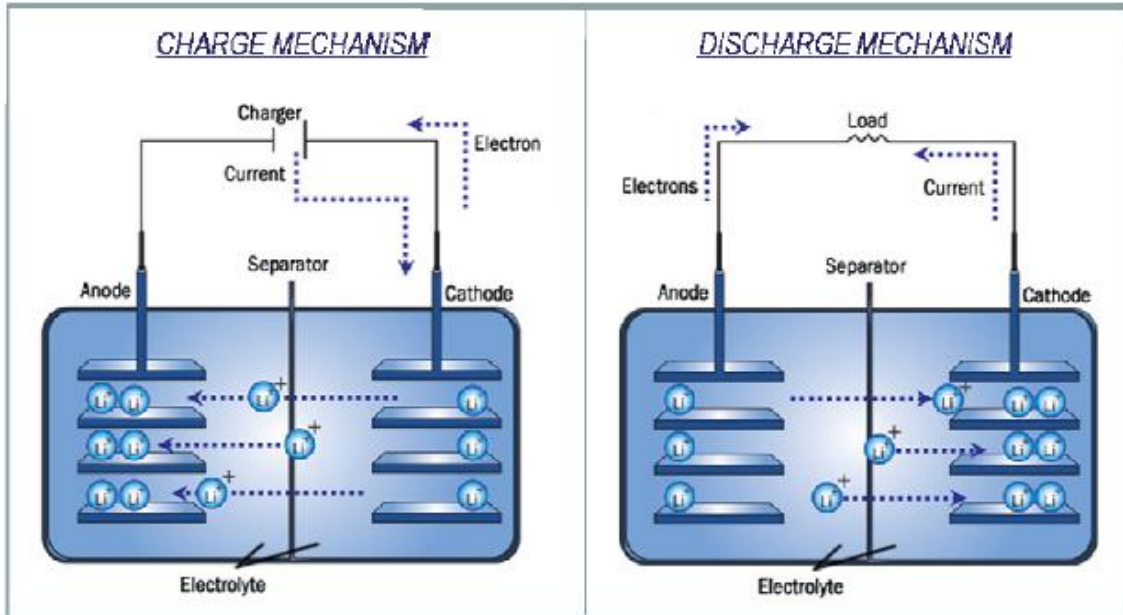


Figura 4. Representación esquemática del mecanismo de funcionamiento de una batería recargable de ion-litio[5].

El litio metálico también se ha utilizado como material anódico en las baterías primarias de litio, el inconveniente de seguridad debido a un corto circuito causado por la formación de dendritas de litio en la superficie del ánodo de metal litio, aunque todavía es ampliamente utilizado como el ánodo, se utiliza también como electrodo de referencia con el fin de calibrar el potencial de la célula Li/Li^+ . Los cátodos de baterías de ion litio incluyen 2 tipos principales de materiales: compuestos de intercalación y de los compuestos de conversión recientemente desarrollados. La mayoría de los compuestos de intercalación utilizados se pueden clasificar en 3 tipos por su red cristalina: (I) los óxidos de capas, LiCoO_2 (primer cátodo comercializado) [20] y LiNiO_2 [21, 22], (II) Las espinelas, LiMn_2O_4 [23, 24] (III), los olivinos LiFePO_4 [25-29] y LiMnPO_4 [30,31].

2.3. Baterías de ion-litio de alta potencia

2.3.1. Limitación de la potencia en un sistema de batería de ion-litio

Durante la carga o descarga la trayectoria de difusión de iones litio del cátodo al ánodo o viceversa, se puede dividir a muchos pasos:

1. La difusión de Li desde el núcleo a través del grosor de las partículas del material de cátodo a la superficie.

2. El transporte de litio desde la superficie del electrodo hacia el electrolito.
3. La difusión de litio en el electrolito líquido del lado del cátodo al lado del ánodo a través de los poros del separador.
4. El transporte de litio del electrolito a la superficie de la partícula de ánodo.
5. La difusión de litio desde la superficie hasta el núcleo de partículas del material de ánodo.

La difusión de litio en el lado del cátodo se cree que es la etapa de limitar la velocidad de la mayoría de los casos. Mejorar tanto la conducción iónica y eléctrica del cátodo es la clave para el desarrollo de las baterías de ion litio de frecuencia rápida.

2.4. Características de los cátodos de baterías de ion-litio

El material catódico de litio típico es un compuesto de intercalación de capas, generalmente un óxido de metal. Una lista de los cátodos comunes se presenta en la tabla 1.

CATODOS	RANGO DE CICLISMO	POTENCIAL PROMEDIO (V)	CAPACIDAD m*Ah/g	DENSIDAD DE ENERGIA Wh/kg
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	$1.0 \leq x \leq 2.0$ [7] ²	3.0	143	428
Li_xCoO_2	$0.5 \leq x \leq 1.0$ [8]	4.0	137	548
Li_xNiO_2	$0.5 \leq x \leq 1.0$ [9]	3.8	137	521
$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$	$0.4 \leq x \leq 1.0$ [10] ³	3.9	164	640
Li_xVO_2	$0.7 \leq x \leq 1.0$ [11]	3.6	89	320
Li_xFePO_4	$0.0 \leq x \leq 1.0$ [12]	3.5	170	595

Tabla 1. Algunos cátodos de litio común que muestra la gama de ciclismo, el voltaje medio la capacidad teórica específica (Li/LiTMO₂), y la densidad de energía teórica [32].

2.5. LiMn₂O₄

Debido al bajo costo y amigable con el medio ambiente de manganeso sobre cobalto el LiMn₂O₄ ha sido ampliamente estudiado como material de catódico para baterías de ion litio [33]. La figura N° 6 muestra la estructura cristalina de LiMn₂O₄. Tiene una estructura de celda tipo espinela, 3-D tridimensional formado.

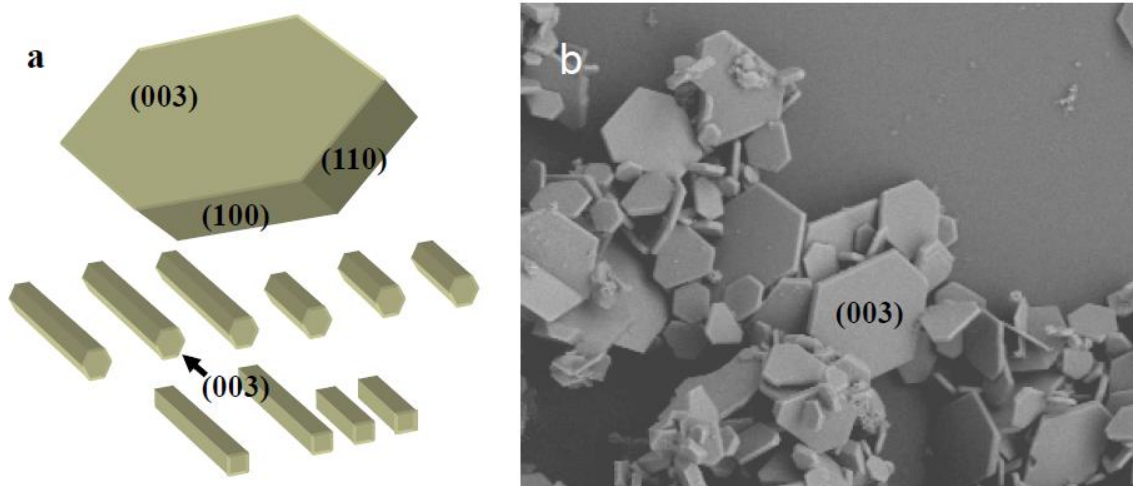


Figura 5. a) Esquema electroquímicamente desfavorecido (placa) y favoreció (varilla), morfologías de capas LiMO_2 . b) morfología de LiCoO_2 sintetizado por un método hidrotermico. La cara (003) de una partícula hexagonal está marcada.

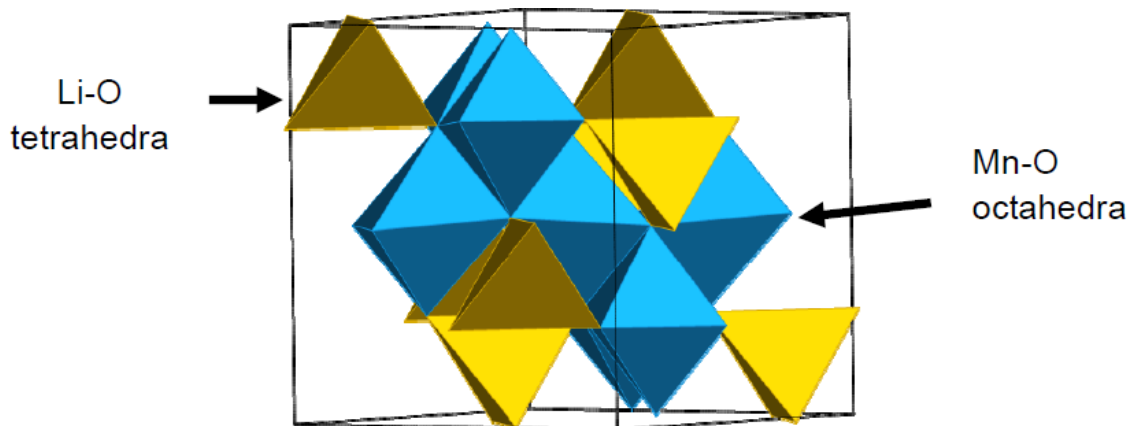


Figura 6. Estructura de LiMn_2O_4

Por el borde de intercambio de Mn-O octaédrico. El litio se encuentra en los sitios intersticiales tetraédricos. Debido a que tiene un cubico (grupo espacial Fd-3m) de celda, difusión de litio en este material es a través de los canales 3-D y por lo tanto es isotrópica. Esta difusión en 3-D se espera que sea más capaz en materia de ciclismo de alta velocidad que en el tipo 2-D. Sin embargo, este material presenta algunos problemas en ciclismo. En primer lugar es la disolución de manganeso en el electrolito. Esto tiene un gran efecto sobre la ciclabilidad, especialmente a temperaturas elevadas ($50\text{ }^\circ\text{C}$) [34,35]. La capacidad teórica de LiMn_2O_4 es solo de $120\text{ m}^*\text{Ah/g}$, por debajo de los compuestos en capas. Esto es porque la reacción de litio con LiMn_2O_4 para formar $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ está asociada con la distorsión efecto Jahn-Teller de

Mn^{3+} y esta reacción no puede ser utilizada en un batería de ion litio. Debido a este problema, la capacidad práctica de $LiMn_2O_4$ es solo 110 mAh/g, puesto que se añaden dopantes para evitar la distorsión Jahn-Teller que ocurre en la descarga profunda [36,37].

2.6. $LiFePO_4$

La aplicación de $LiFePO_4$ como un material de cátodo para baterías de ion litio informo por primera vez Goodenough y colaboradores en 1997. El $LiFePO_4$ y su fase delitiado, $FePO_4$, se muestran en la figura 7. [25]. Ambas pertenecen al grupo espacial tetragonal $Pmna$, y solo difieren ligeramente en parámetros de la celda con el fin de acomodar la ocupación de iones litio. La intercalación/desintercalación de litio de casi el 100 % reversible, cuando se informo por primera vez, el comportamiento electroquímico de $LiFePO_4$, especialmente su rote de ciclismo, era pobre debido a su baja conductividad electrónica. Armand y colaboradores [38].

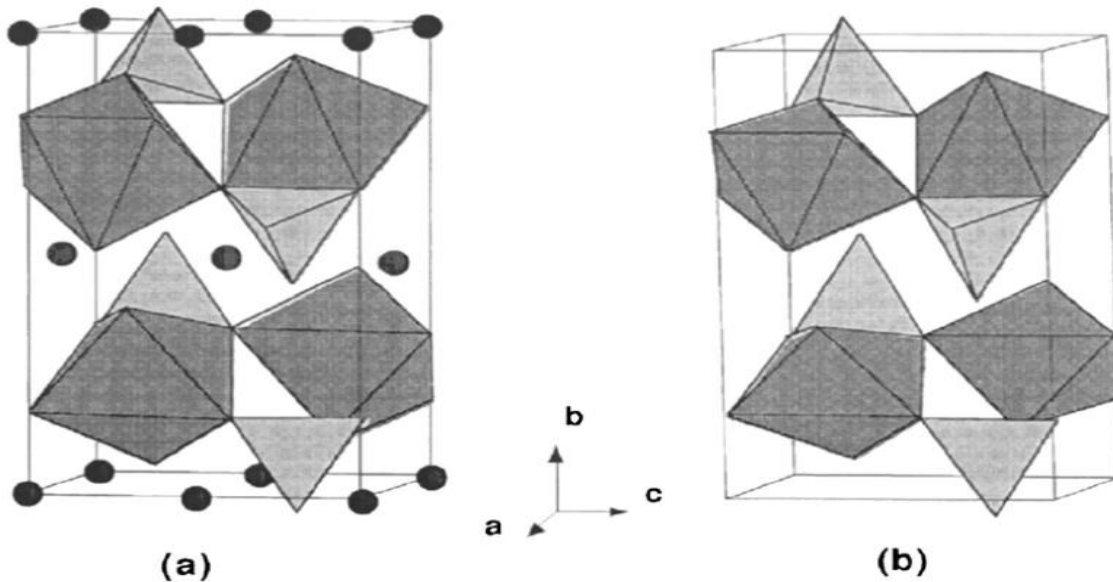


Figura 7. Estructura de a) $LiFePO_4$ y $FePO_4$ b) PO_4 y FeO_6 grupos se muestran en blanco y negro tetraedros octaedros, respectivamente. Átomos de Li se muestran como esferas de color negro.

2.7. $LiCoO_2$

Goodenough et al. Informó por primera vez el uso de $LiCoO_2$ como material catódico en 1980 [20]. Desde su primer uso en baterías de ion litio fue comercializado por SONY Co. En 1991, $LiCoO_2$ ha sido el material más popular entre los cátodos. La estructura cristalina de $LiCoO_2$ se muestra en la figura N°8. Los $Co-O$ octaedros 2-D capas de borde compartido y apilado en

una secuencia ABCABC, con Li-O octaedros que reside entre estas capas a través del borde compartido con los octaedros Co-O. El litio puede difundirse a través de los sitios octaédricos de la capa de litio. Sin embargo, la energía de activación para la difusión de litio a través de un sitio intermedio tetraédrico a la capa de Co es mucho mayor. Por lo tanto la difusión de litio en este tipo de material en capas es típicamente la difusión en 2-D. La capacidad teórica de LiCoO_2 es 274 mAh/g, si todo el litio en la fórmula puede ser eliminado. Sin embargo en la práctica, solo alrededor del 50 % del total de litio puede ser reversible e intercalada. Esto es debido a la transición de fase irreversible cuando más de 50 % de litio se extrae [32-36]. Por lo tanto, la capacidad práctica de LiCoO_2 es entre (130-140) mAh/g, con una entrada de tensión de trabajo de 3.5-4.2 V. El LiCoO_2 muestra la vida de ciclismo largo. Pero debido a que el Co es caro y tóxico para el medio ambiente, otros metales de transición se utilizan para sustituir el Co o para dopar el Co en la estructura en capas. Muchos compuestos metálicos de transición tienen sustitución isoestructurales de LiCoO_2 o similares con estructuras en capas han sido estudiados, LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ y $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$.

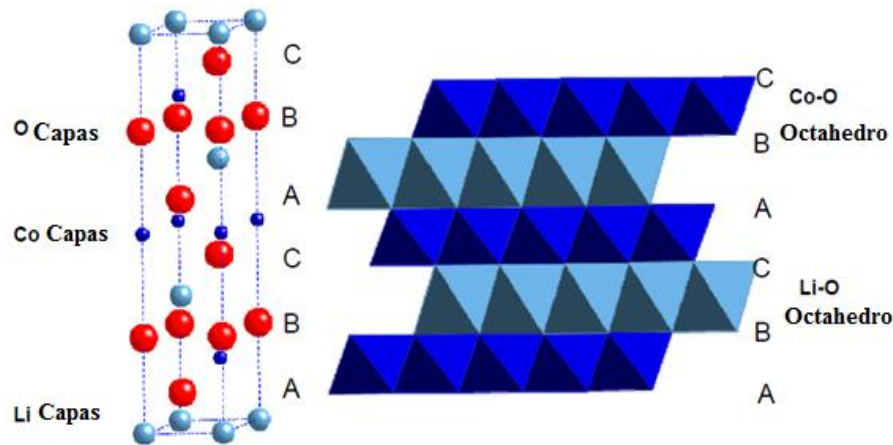


Figura 8. Estructura de LiCoO_2 se muestran la celda unidad y empaquetamiento compacto ABC de apilamiento de las diferentes capas de LiCoO_2

El LiNiO_2 es isoestructural a LiCoO_2 y muestra una mayor capacidad práctica de LiCoO_2 [21]. Sin embargo, la reacción de intercalación de litio para LiNiO_2 no es tan reversible como LiCoO_2 . Esto es debido a toda una cantidad (3-12) % [37-43] de sitio níquel intercambios con el bloqueo de la difusión de litio en los canales 2-D. El compuesto de Mn-dopado, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$, tiene problemas similares y muestran baja capacidad de frecuencia rápida. Kang et al. Mejoró la velocidad de rendimiento de este compuesto mediante la eliminación de

Ni-Li cambio en las capas. Para LiCoO_2 , el intercambio Co-Li es muy pequeña, que es también una razón para LiCoO_2 que muestra un mejor comportamiento de la velocidad. La otra transición de compuestos múltiples metal-dopado, $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, muestra que se comporta bien.

También se atribuye al intercambio relativamente baja de Ni-Li [68] por la disminución de la cantidad de Ni y el aumento de la cantidad de Co en las capas de metales transición. También mostraron que el cambio en el catión y la separación entre las capas juegan un rol muy importante en el control de la energía de activación para la difusión. La difusión de Li en 2 dimensiones en los materiales estratificados sugiere que el rendimiento electroquímico de estos materiales es dependiente de la orientación y morfología. El plano (110) orientada obtenidas por crecimiento de la película de LiCoO_2 , en canales de 2 dimensiones entre los planos (003) siendo expuestos en la superficie de la película fina, da una normal curva de carga-descarga y buena capacidad. Para potencias de LiCoO_2 , la morfología de las partículas juega un papel importante en su rendimiento electroquímico. Para la placa hexagonal como la morfología, la superficie activa, donde el ion litio se puede extraer o insertar en la estructura, en los bordes delgados de la partícula, el área es muy pequeña. El “no activo de superficie”, la superficie en el plano (003), es muy grande. La intercalación de litio solo puede ocurrir a través de la superficie activa en los bordes, esta morfología no es electroquímicamente favorable. Para los compuestos en capas de LiCoO_2 con celdas hexagonales, la morfología típica de LiCoO_2 sintetizado por el método hidrotérmico, que muestra un rendimiento de ciclismo pobre. Para mejorar el rendimiento de la velocidad, el control de morfología es muy importante.

2.8. JUSTIFICACIÓN

Los métodos de síntesis empleados para la obtención del LiCoO_2 son: solido-solido, hidrotérmico y sol-gel, y entre estos métodos de síntesis en la que más énfasis dieron distintos investigadores, es en fase solido-solido, y actualmente a nivel industrial es el método comercial más empleado, debido a que no necesita un tratamiento especial, es un proceso de tratamiento térmico sencillo.

Nuestro país cuenta con materias primas muy importantes, y entre ellos se encuentra el interés de producir Li_2CO_3 , por otro lado existe el mineral cobaltina, y una manera de darle un valor

agregado a estas materias primas, es desarrollando materiales catódicos de LiCoO_2 , en nuestro país no existe antecedentes en el desarrollo de este tipo de materiales catódicos, por lo que es necesario evaluar los procesos de obtención en estado sólido, por otro lado por su alto nivel de contaminación del Co es necesario explorar su sustitución parcial por otros metales.

CAPITULO III

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Obtener el material catódico LiCoO_2 optimizado, para su evaluación preliminar de la sustitución parcial del Co por Fe o Mn en la estructura, de interés como material catódico para baterías de ion litio.

3.2. Objetivos específicos

- Estandarizar el método de síntesis para la obtención del producto más óptimo del LiCoO_2 , en función de la atmosfera de reacción.
- Caracterizar estructuralmente los materiales de LiCoO_2 obtenidos por las técnicas de DR-X, SEM, ATD- ATG.
- Desarrollar la síntesis preliminar de los sistemas sustituidos $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ donde (X= Fe, Mn)
- Evaluación preliminar de los materiales optimizados del sistema LiCoO_2 en una celda de ión litio estandarizada.

CAPITULO IV

4. METODOLOGÍA

4.1. PARTE EXPERIMENTAL

La metodología empleada en este proceso de síntesis para la obtención de LiCoO_2 es mediante la reacción en fase sólido-sólido, donde los precursores de partida son: el Li_2CO_3 con una pureza del $\geq 99,9\%$, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del $\geq 99,00\%$, en atmósfera oxidante, la relación estequiométrica empleada fué la siguiente, $\text{Li} : \text{Co} = 1 : 1$.

Se realizó el tratamiento térmico con el propósito de optimizar parámetros de atmósfera, temperatura, contenido de litio, y tiempo.

Serie I. Variación de las condiciones de la atmósfera de reacción en la síntesis en estado sólido:

El tratamiento térmico para la síntesis fué realizado a dos rampas de temperatura a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas y $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, como se muestra a continuación:

En los puntos que se muestran figuras de hexágono, son los puntos donde se hizo el quenching para cada muestra.

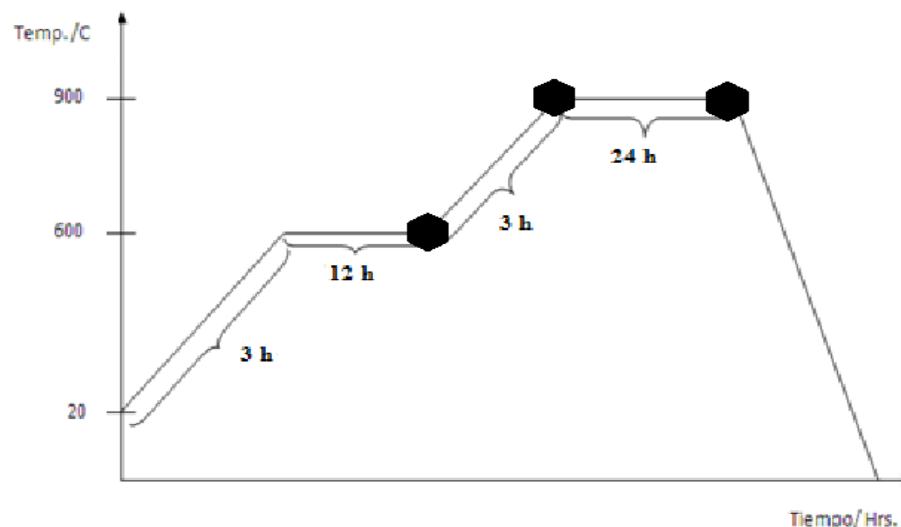


Figura 9. Tratamiento térmico para la obtención de material catódico de LiCoO_2 para la serie I

Serie I.1.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmosfera de aire.

En la Tabla N°2 se muestran las relaciones molares y de masa de litio y cobalto para la obtención en fase sólido de LiCoO_2 .

Muestras	n/m Li	n/m Co	masa total
1-LC	1/0,4925g	1/3,8792g	4,3717g
2-LC	1/0,4925g	1/3,8792g	4,3717g
3-LC	1/1,4776g	1/11,6376g	4,3717g

Tabla 2. Relación molar y de masa para la síntesis de LiCoO_2 de la serie I.1.

Serie I.2.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmosfera oxidante.

En la tabla N°3 se muestra las cantidades molares y de masa para la obtención de LiCoO_2 .

Muestras	n/m Li	n/m Co	masa total
4-LC	1/1,1082g	1/8,7279g	9,8361g
5-LC	1/1,4776g	1/11,6376g	13,1148g
6-LC	1/1,4776g	1/11,6376g	13,1148g

Tabla 3. Relación molar y de masa, para la obtención de LiCoO_2 de la serie I.2

Serie II: Variación de la temperatura de reacción: Relación molar Li: Co (1:1) en función de la temperatura de síntesis ($T = 180; 300; 450; 600; 800; 900$ y 950) $^{\circ}\text{C}$ en atmosfera oxidante.

El tratamiento térmico en función de la temperatura de reacción fue con una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Como se muestra a continuación:

Los puntos donde se muestra con triangulo es donde se hizo el quenching para cada muestra a diferentes temperaturas.

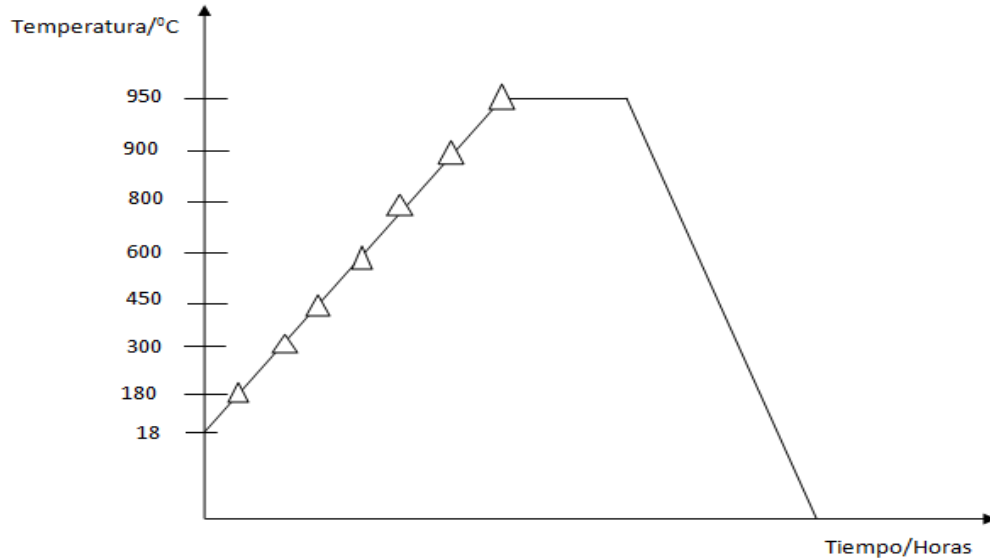


Figura 10. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 correspondiente a la serie II

En la tabla N° 4 se muestra las cantidades molares y de masa que se obtuvieron en la parte experimental, en medio atmosférico oxidante.

Muestras	Temperaturas/ $^{\circ}\text{C}$	n/m Li	n/m Co	masa total
7-LC	180	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
8-LC	300	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
9-LC	450	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
10-LC	600	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
11-LC	800	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
12-LC	900	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
13-LC	950	1/1,478g	1/11,641g	13,119g

Tabla 4. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO_2 , de la serie II variación de la temperatura de reacción.

Serie III: Variación del contenido de Li, litiación: Sistema Li_xCoO_2 donde ($X = 0.50; 0.75; 1$) con atmosfera oxidante.

El tratamiento térmico para la obtención del LiCoO_2 para la variación del contenido de litio es como se describe en la figura N° 9. De la serie I, con 2 rampas de temperatura a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 12 h y $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 24 h.

Serie IV: Variación del tiempo de síntesis en el producto con relación molar Li: Co (1:1):

Serie IV.1. Temperatura constante de 600 °C en función del tiempo, $t = 1; 6; 12$ y 18 horas con atmosfera oxidante.

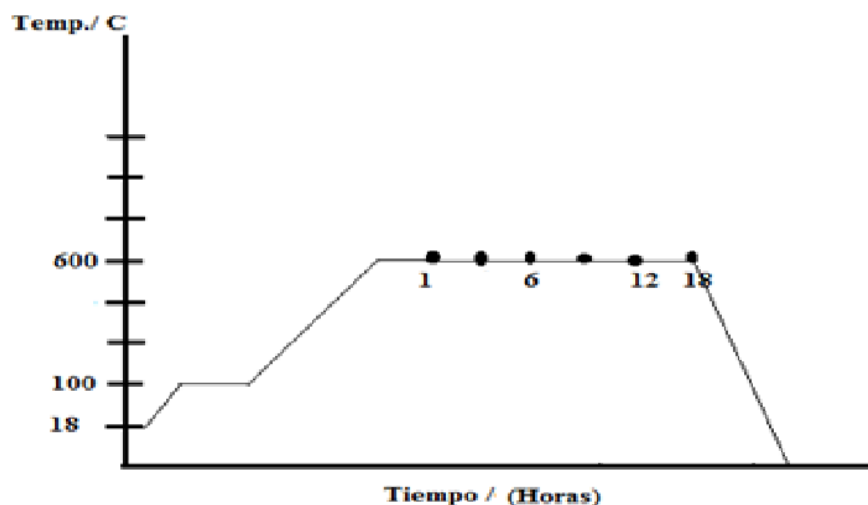


Figura 11. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 a 600 °C correspondiente a la serie IV.1.

En la siguiente tabla N°5 se muestra las relaciones molares y de masa para el proceso de formación de LiCoO_2 .

Muestras	Temperaturas/°C	n/m Li	n/m Co	masa total
17-LC	600 1h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
18-LC	600 6h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
19-LC	600 12h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
20-LC	600 18h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g

Tabla 5. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO_2

Serie IV.2: Temperatura de 800 °C en función del tiempo, $t = 1; 3; 6; 12; 18; 24$ y 30 horas con atmosfera oxidante.

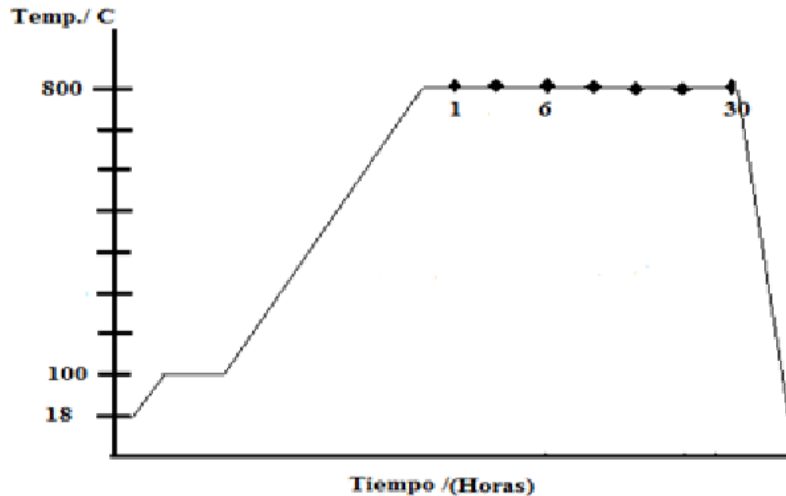


Figura 12. Tratamiento térmico para la obtención de LiCoO_2 a temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ correspondiente a la serie IV.2.

Muestras	Temperaturas/ $^\circ\text{C}$	n/m Li	n/m Co	masa total
21-LC	800 1h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
22-LC	800 6h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g
23-LC	800 30h	1/1,478g	1/11,641g	13,119g

Tabla 6. Relación molar y de masa en el proceso de optimización de LiCoO_2

Serie V. Evaluación preliminar de sustitución del Cobalto:

El tratamiento térmico para la sustitución de Co por Mn o Fe es con dos rampas de temperatura a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. El tratamiento térmico es similar, como se muestra en la figura 9. De la serie I

Serie V.1: Adición de Mn al sistema óptimo de LiCoO_2 mediante el sistema $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde $X = 0.125; 0.25; 0.50$ y 0.75)

La metodología empleada en este proceso de síntesis mediante el sistema $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde ($X = 0.125; 0.25; 0.50$ y 0.75), la reacción en fase sólido-sólido, donde los precursores de partida son: el Li_2CO_3 con una pureza del $\geq 99,9\%$, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del $\geq 99,00\%$ y MnCO_3 con una pureza de $\geq 99\%$, en atmosfera oxidante.

Serie V.2: Adición de Fe al sistema óptimo de LiCoO_2 para la composición $\text{LiCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_2$.

La metodología empleada en este proceso de síntesis para la composición de $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ donde la reacción es en fase sólido-sólido, donde los precursores de partida son: el Li_2CO_3 con una pureza del $\geq 99,9 \%$, el $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con una pureza del $\geq 99,00 \%$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ con una pureza de $\geq 98 \%$, en atmosfera oxidante.

4.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACION

4.2.1. Caracterización estructural

4.2.1.1. Difracción de Rayos X (DR-X)

La caracterización estructural se realizó con un equipo de Difracción de Rayos X (DR-X) RigakuvGeigerflex, con fuente de cobre $\text{Cu}/\text{K}\alpha-1 = 1.54 \text{ \AA}$

Este método de caracterización estructural por Difracción de rayos X, permite determinar las fases presentes en el compuesto sintetizado, también se puede determinar los microdominios cristalinos en el compuesto.

Los resultados que provienen de este método nos permiten determinar la pureza, el tamaño promedio de microdominios cristalinos, donde se utiliza un software de programa X-pert, que contiene una base de datos para compararlos.

Para el cálculo de Microdominios cristalinos se utiliza la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K * \lambda}{B * \cos \theta} \quad \text{Ec. 1}$$

D = Diámetro promedio de microdominio cristalino

K = Es una constante igual a 0,89

λ = Es la longitud de onda de los rayos X 1.54 \AA para $\text{K}\alpha-1$ de Cu

θ = Es el ángulo de Bragg

B = Es el ancho en la posición media de la señal estudiada expresado en radianes

4.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

La caracterización estructural se realizó con un microscopio electrónico de barrido Phillips XL-30.

La caracterización estructural por microscopio electrónico de barrido permite determinar la morfología y el tamaño cristalino.

4.2.2. Caracterización química

4.2.2.1. Análisis por Espectroscopia de Inducción de Plasma (ICP)

El análisis por ICP, permite determinar la composición química de los elementos presentes en el producto sintetizado.

4.2.2.2. Análisis Termogravimétrico y Diferencial (TGA-DTA)

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa.

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA) se mide la diferencia de temperatura entre la muestra y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

Es una técnica cualitativa que indica la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y si el proceso es endotérmico o exotérmico. Sin embargo, con un adecuado calibrado es posible convertirla en semicuantitativa y obtener información del calor involucrado en el proceso.

4.2.3. Caracterización Electroquímica

4.2.3.1. Proceso de carga y descarga

La caracterización electroquímica por ciclo de carga y descarga permite determinar el comportamiento de ciertos materiales catódicos, anódicos, bajo ciertos parámetros de voltaje, capacidad e intensidad de corriente, donde mediante una curva de voltaje en función del tiempo de carga y descarga se puede observar el comportamiento de estos materiales si son buenos, con alta ciclabilidad. Las pruebas se la hace en una celda estándar de ion litio.

Para la caracterización electroquímica se utilizó un equipo del tipo Potenciostato/Galvanostato/ZRA600-Gamry lo cual permite obtener medidas de ciclos de carga y descarga en el modo Galvanostática.

CAPITULO V

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

A continuación se muestran los resultados encontrados en la parte experimental de la metodología, en la obtención del material catódico de LiCoO_2

5.1. Serie I. Variación de las condiciones de la atmosfera de reacción en la síntesis en estado sólido:

En la serie I se describen la variación de las condiciones de la atmosfera de reacción para la obtención de LiCoO_2 en fase sólido.

5.1.1. Serie I.1.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmosfera de aire.

En la figura N° 13, se muestran los resultados de DR-X, donde se identificaron las fases presentes en los difractogramas así mismo los fases se muestran señaladas con circulo y estrella, en los difractogramas indican las fases pertenecientes a LiCoO_2 de tipo laminar y la fase cubica de Co_3O_4 .

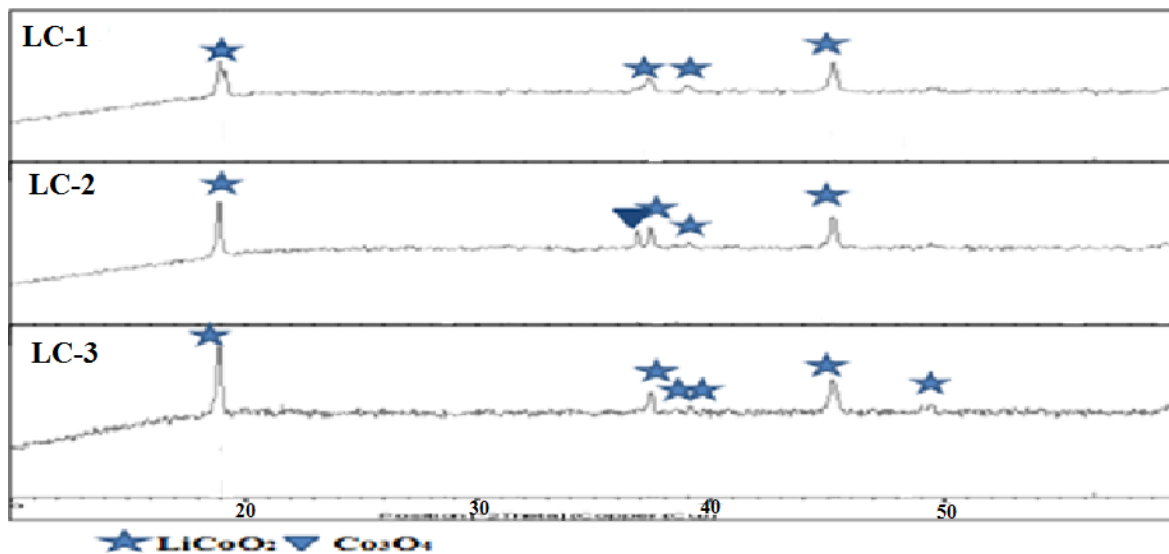


Figura 13. Espectros de difracción de rayos X de las muestras de LiCoO_2 con atmosfera de aire a) 1-LC a 600°C 12 h b) 2-LC a 900°C 0 h y c) 3-LC a 900°C 24 h.

En la figura N°13. Se observa que a temperaturas mayores a 600°C la formación y cristalización del producto van incrementándose, a 900°C y a tiempo 0 h. se observa la

formación de una fase impureza de Co_3O_4 de tipo cubica, cuando este alcanza los 24 h a 900°C , esta impureza de fase desaparece y solo existe la fase laminar que pertenece a LiCoO_2 , si bien la cristalinidad no es muy buena esto se debe a la deficiencia del medio oxidante, por la velocidad de subida en la temperatura de síntesis, existen zonas amorfas con baja cristalinidad, no se utilizó un medio oxidante, se realizó con atmosfera de aire, si se trabaja con el cobalto, necesariamente necesita oxidarse de Co^{+2} a Co^{+3} , para formar la fase LiCoO_2 de tipo laminar hexagonal. La oxidación de cobalto no es espontaneo debido a que tiene un potencial de oxidación de $E = -1.87$ voltios [72].

En la tabla N° 7 se muestra los porcentajes de fases presentes en el difractograma del 2-LC, se puede observar que el 76,5 % pertenece al LiCoO_2 , de tipo laminar y el 23,5 % corresponde a la fase Co_3O_4 de tipo cubico.

Relación yLi/xCo	% de Fases 1 LiCoO_2 $\pm 5\%$	% de Fases 2 Co_3O_4 $\pm 5\%$
1-LC 1Li/1Co	100	
2-LC 1Li/1Co	76,5	23,5
3-LC 1Li/1Co	100	

Tabla 7. Análisis de Porcentaje de fases presentes en las muestras de la serie I.1.

Se muestra los porcentajes de fases presentes en la muestra 2-LC donde el porcentaje de la fase laminar de LiCoO_2 es de 76,5 % y la fase Co_3O_4 es del 23,5 %, debido al incremento rapido de temperatura entre $(600-900)^\circ\text{C}$, por deficiencia de atmosfera aire por el cambio de temperatura, existen zonas amorfas o de baja cristalinidad, a causa de este fenómeno, se produce la formación de Co_3O_4 de la muestra 2-LC, por la descompensación de atmosfera de aire. En la muestra 3-LC de la figura N° 13 se observa la fase de LiCoO_2 de tipo laminar, no se observan fases de impurezas presentes debido a la estabilidad termodinámica a 900°C .

En tabla N° 8 se muestran los promedios de los microdominios cristalinos calculados con la ecuación de Scherrer.

Muestras	Microdominios cristalinos $\text{Å} \pm 10\%$

1-LC 600 °C 12 h	200
2-LC 900 °C 0 h	250
3-LC 900 °C 24 h	560

Tabla 8. Promedio de microdominios cristalinos en las muestras de la serie I.1.

A medida que se va incrementando la temperatura de síntesis con atmosfera de aire, el promedio de los microdominios va incrementándose conforme va prolongándose el tiempo de síntesis, pero los valores encontrados siguen siendo pequeños, y esto se observa en la figura N° 13. Los picos son anchos y de definición baja.

La muestra sintetizada en el proceso de optimización de LiCoO_2 en función de la temperatura con atmosfera de aire, muestra señales de picos no muy finos y de definición baja, la relación de las señales de los picos y el ruido es alta, la cristalinidad del producto es baja.

5.1.2. Serie I.2.: Relación molar Li: Co (1:1) con atmósfera oxidante.

La figura N° 14 muestra los espectros de difracción de rayos X perteneciente a la serie I.2, obtenidos en medio atmosférico oxidante, donde se pueden observar la existencia de una sola fase presente en la última difractograma 6-LC, la fase presente corresponden al producto de interés, al LiCoO_2 de tipo laminar, la fase se encuentra señalada con estrella.

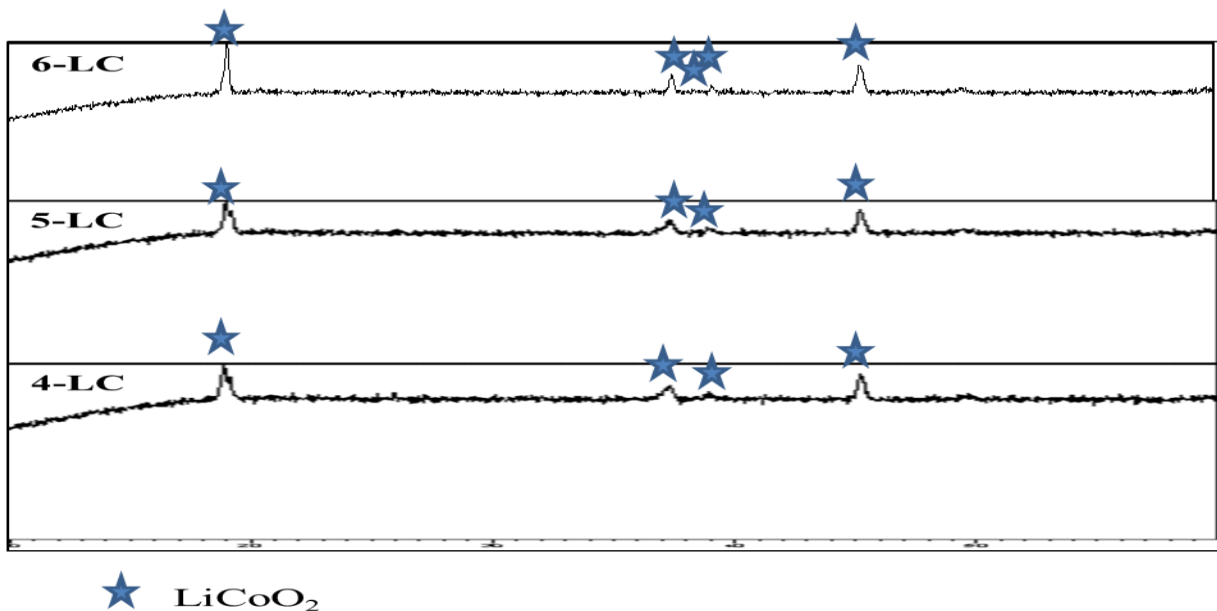


Figura 14. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en evaluación de la síntesis de LiCoO_2 en función de la temperatura con atmosfera oxidante 4-LC a 600°C 12 h; 5-LC a 900°C 0 h; y 6-LC a 900°C 24 h, en el proceso de optimización de LiCoO_2 .

Haciendo una comparación entre los 3 difractos mostrados, se observa que a medida que se va incrementado la temperatura y con flujo oxidante en el medio la formación del producto y la cristalización, se va favoreciendo la formación de los picos característicos que pertenecen a la fase laminar hexagonal de LiCoO_2 . En el espectro 6-LC de la figura N° 14, se observa solamente la fase de LiCoO_2 de tipo laminar hexagonal.

Haciendo una comparación entre la serie I.1 con atmosfera de aire y I2 con atmosfera oxidante, entre los espectros 1-LC y 4-LC, se observa que el atmosfera oxidante favorece la formación de la fase del LiCoO_2 , así mismo se observa los señales de los picos con mayor definición, como se observa en los difractogramas de la figura 13 y 14.

También haciendo una comparación entre los espectros 2-LC y 5-LC de la figura N° 13 y 14, en la segunda etapa que es el proceso de cristalización, en el difractograma de 2-LC se observa señal de un pico de fase que pertenece al Co_3O_4 , por la ausencia de atmosfera oxidante esto se debe a inestabilidad termodinámica por la velocidad de subida de la temperatura existe la presencia de esta fase, pero a medida que se vuelve estable la temperatura a 900°C , esta fase desaparece completamente y la fase que predomina es el LiCoO_2 de tipo laminar.

En la tabla N° 9 se muestra los porcentajes de las fases presentes, tanto del producto de interés LiCoO_2 de tipo laminar y la fase de Co_3O_4 de tipo cubico.

Relación molar xLi/yCo	% de fases 1 LiCoO_2 ± 5
4-LC 1Li/1Co	100
5-LC 1Li/1Co	100
6-LC 1Li/1Co	100

Tabla 9. Análisis de porcentaje de fases presentes en función de la difracción de rayos X con atmosfera oxidante serie I.2.

En la tabla N° 9. Se muestra que el medio atmosférico oxidante favorece la formación de la fase de LiCoO_2 de tipo laminar, el porcentaje de LiCoO_2 es constanteno existe la formación de impurezas de fases, por la presencia de atmosfera oxidante.

A continuación en la tabla N° 10 se muestran los promedios de los microdominios cristalinos que pertenecen a la serie I.2.

Muestras	Microdominios cristalinos/Å ±10%
4-LC 600 °C 12 h	311
5-LC 900 °C 0 h	302
6-LC 900 °C 24 h	1131

Tabla 10. *Microdominios cristalinos de la serie I.2.*

En la tabla N° 10 se muestran los microdominios cristalinos, a medida que se va incrementando la temperatura los microdominios cristalinos van incrementándose, cada vez el valor va en aumento debido la cristalinidad que presenta la muestra 6-LC que tiene un promedio microdominio cristalino de (1131 ± 10) Å

En conclusión en presencia de la atmosfera oxidante se ha favorecido la formación de LiCoO_2 de tipo laminar hexagonal y también la oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} , y la cristalinidad del producto se mejoró, el valor de microdominios cristalinos es alta de la muestra 6-LC (1131 ± 10) Å en comparación con la muestra 3-LC que es de (560 ± 10) Å, si bien la relación de las señales de los picos representativos y el ruido es alta sea mejorado en comparación con la serie I.1, por la presencia de atmosfera oxidante.

5.2. Serie II: Variación de la temperatura de reacción: Relación molar Li: Co (1:1) en función de la temperatura de síntesis (T = 180; 300; 450; 600; 800; 900 y 950) °C en atmosfera oxidante.

En la figura N° 15 se muestra el análisis TGA y DTA del LiCoO_2 donde se observa mediante una curva TGA, el % de pérdida de masa en el transcurso de la reacción a 1000 °C, con una velocidad de subida de temperatura de 10 °C/min. Así mismo se observa las reacciones endotérmicas de descomposición y formación de fases, mediante la curva DTA, que ocurren durante el proceso.

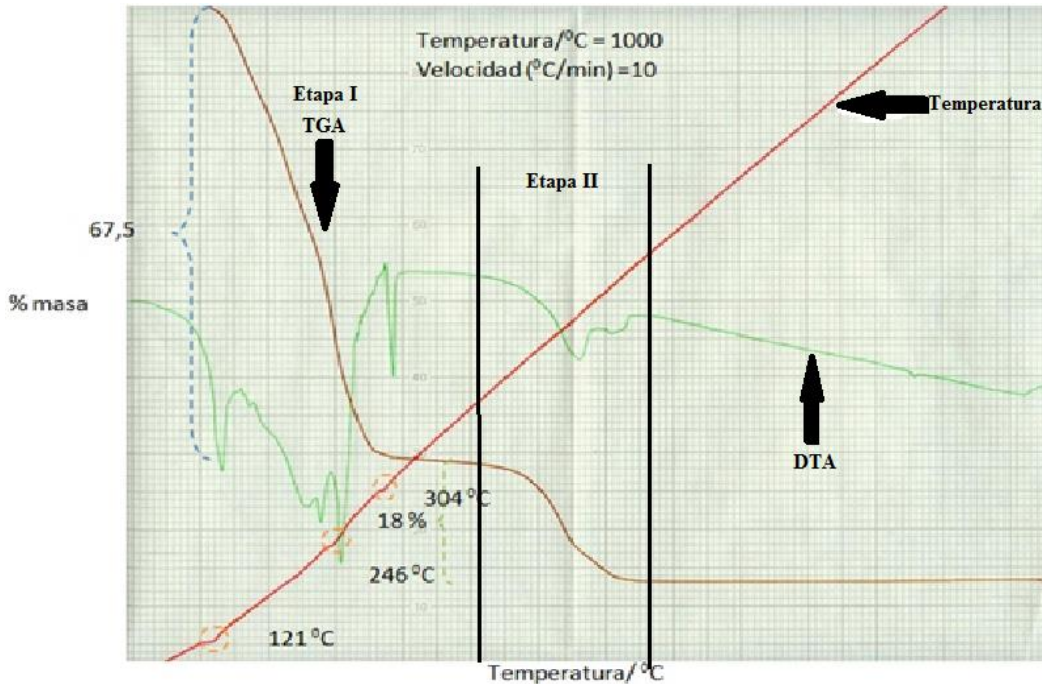
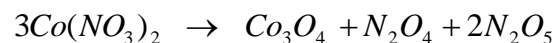
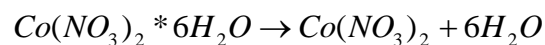


Figura 15. Análisis TGA-DTA del estudio en el proceso de optimización de LiCoO_2

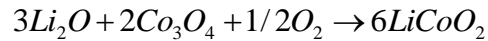
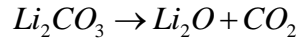
En la figura N° 15. Se muestra el análisis por el tratamiento termogravimetrico y tratamiento térmico diferencial, se divide en dos etapas I de descomposición y II de formación. En el análisis termogravimetrico se puede observar una pérdida de masa de la mezcla del 67.5 %, entre la temperatura de (10-304) °C, entre este rango de temperatura existe caídas de picos en 121 °C, 246°C y 304°C, del DTA, debido a que se producen cambios energéticos por descomposición de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, por la pérdida de aguas y descomposición de nitratos proceso (endotérmico), [49] que da paso a la formación de Co_3O_4 , así mismo el Li_2CO_3 , no se produce ningún cambio. Entre la temperatura de (300-650) °C, existe una pérdida de masa de 18 %, en el transcurso de esta etapa, se produce la formación total de Co_3O_4 , y la descomposición del Li_2CO_3 para la formación LiCoO_2 [48].

Reacciones [48, 49,50]:

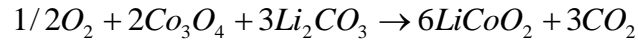
Etapa I



Etapa II



Reacción General



En la figura N° 16 se muestra los difractos que corresponden a la serie II, en el proceso de variación de la temperatura de reacción, con atmosfera oxidante, también se observan los señales de los picos de las fases presentes, a diferentes temperaturas.

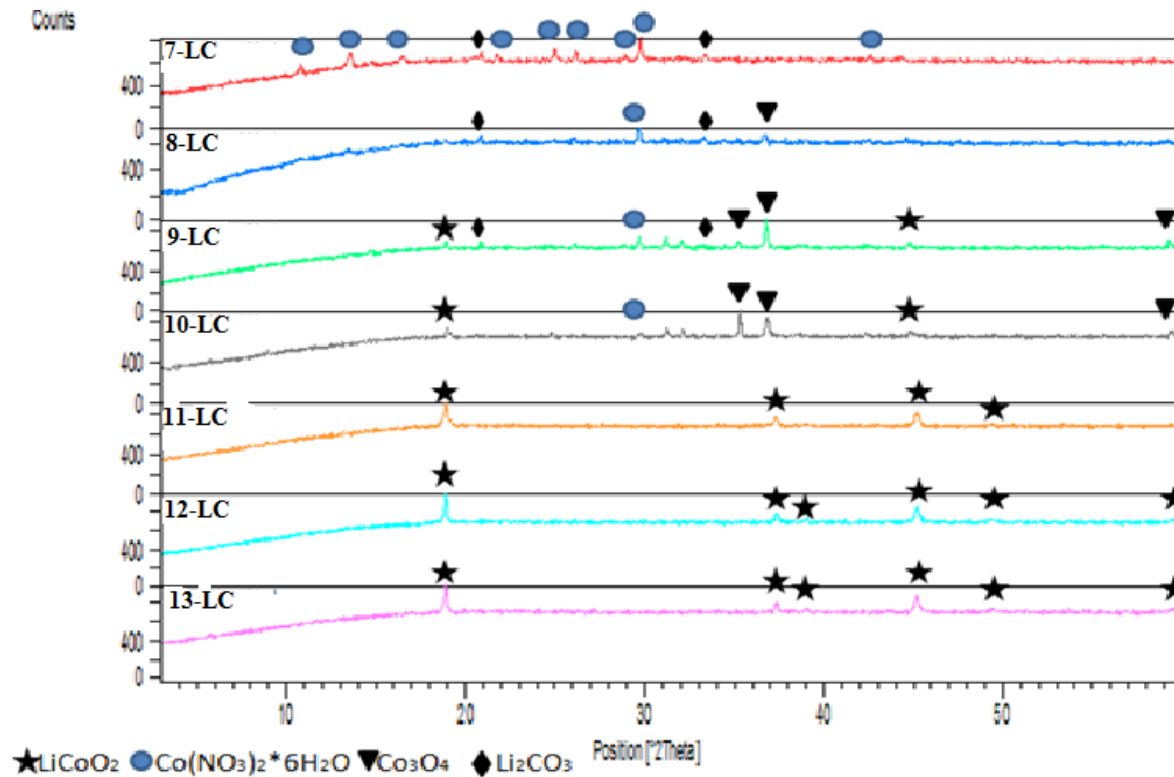
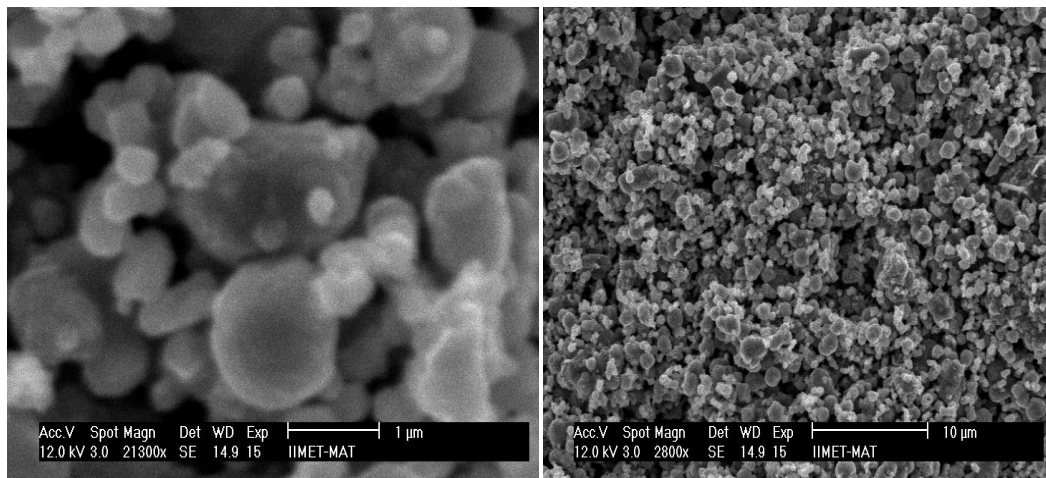


Figura 16. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de la síntesis de LiCoO₂ en función de la variación de temperatura de reacción 1) 7-LC a 180 °C 2) 8-LC a 300 °C 3) 9-LC a 450 °C 4) 10-LC a 600 °C 5) 11-LC a 800 °C 6) 12-LC a 900 °C y 7) 13-LC a 950 °C, en el proceso de optimización de LiCoO₂.

En la figura N° 16 se observa el estudio de síntesis realizado a diferentes temperaturas, se identifica inicialmente la presencia de las señales características de Li₂CO₃, y

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, las cuales van desapareciendo en función del incremento de la temperatura, con la formación de fases intermedias de Co_3O_4 en el rango de $(180-450)^\circ\text{C}$, posteriormente se observa la desaparición por completo de las fases de carbonato, y nitrato, y del óxido mixto de cobalto, con la formación de fase única de LiCoO_2 de tipo laminar consistente con la aparición de la señal del pico (003) a $2\theta = 18.5^\circ$, a medida que se va incrementando la temperatura hasta 800°C se va mejorando la cristalinidad, apareciendo una segunda señal característica (104) en $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$ que forma el compuesto laminar. La alta relación en intensidades (001)/(104) sugiere una buena cristalinidad en el material [45, 46]. Al mismo tiempo no se identifican señales de los picos que pertenecen a la fase cubica del óxido mixto de Cobalto Co_3O_4 .

En la figura N° 17 se muestra las imágenes de SEM de la muestra óptima obtenida a 950°C con atmosfera oxidante, mediante el proceso de variación de temperatura de reacción.



(a)(b)

Figura 17. Imágenes SEM de las muestras en el proceso de optimización, del producto óptimo a 950°C a escala: a) $1\ \mu\text{m}$ y b) $10\ \mu\text{m}$.

Las microfotografías de los imágenes SEM tomados de varias zonas, de la muestra obtenida a 950°C , permite identificar una distribución de tamaño homogénea de la muestra, identificándose partículas aglomeradas, con un tamaño promedio de partículas del orden de $1.2 \pm 0.5\ \mu\text{m}$ este producto muestra un tamaño menor, reportado por los materiales comerciales de LiCoO_2 de las distintas empresas.

En la tabla N° 11 se muestra los % porcentajes de las fases presentes a diferentes temperaturas, así mismo se observan que la temperatura de formación de LiCoO_2 es a partir de $450\text{ }^\circ\text{C}$, así también va disminuyendo de intensidad y va desapareciendo la fase de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$, los porcentajes de las distintas fases por la variación de la temperatura son los siguientes: a $180\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la existencia de 2 fases 25 % Li_2CO_3 y 75 % $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a $300\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la formación de la fase de Co_3O_4 en un 25 % de tipo cubico y así mismo disminuye las otras fases, a medida que se va incrementando la temperatura a $800\text{ }^\circ\text{C}$ solo se observa el % de fase de LiCoO_2 en un 100 % no existe presentes otras fases.

Temperatura/ $^\circ\text{C}$	% LiCoO_2	% Li_2CO_3	% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	% Co_3O_4
180	0	25	75	0
300	0	25	50	25
450	10	10	20	60
600	25	0	0	75
800	100	0	0	0
900	100	0	0	0
950	100	0	0	0

Tabla 11. Porcentajes de fases presentes en la síntesis de variación de la temperatura de reacción con un error de ± 5 .

En el gráfico N° 18 se muestra todas las fases presentes en función de la variación de la temperatura, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se observa la existencia solo de la fase de interés el LiCoO_2 de tipo laminar en un 100 %, pero con cristalinidad media.

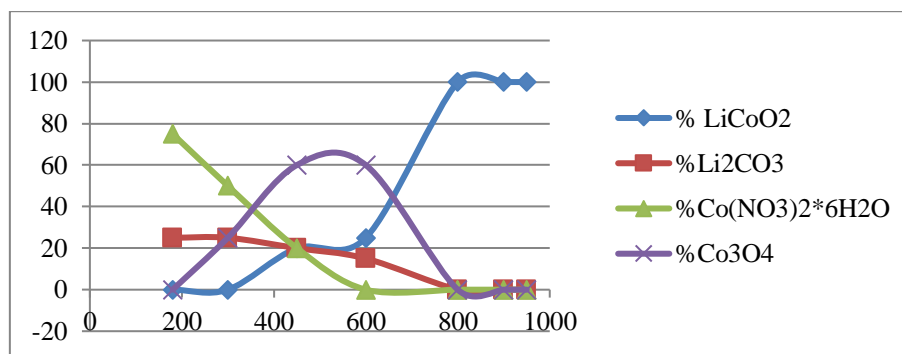


Figura 18. Porcentaje de fases presentes en la síntesis de LiCoO_2 variación de la temperatura de reacción

En la tabla 12 se muestra los valores de los tamaños de microdominios cristalinos a (800; 900; y 950) °C.

Muestras	Temperatura/ °C	Microdominios cristalinos/(Å)±10	Tamaño de partícula/(Å)±10
5-LC	800	905	
6-LC	900	1060	
7-LC	950	2598	12000

Tabla 12. Valores de microdominios cristalinos calculados con la ecuación de Scherrer

En la tabla N° 12 se muestran los microdominios cristalinos a (800; 900 y 950) °C, evaluando estas muestras, las zonas que presentan microdominios cristalinos altos a medida que se incrementa la temperatura el que presenta mayor microdominio cristalino es la muestra 7-LC de (2598±10) Å, por la existencia de una sola fase laminar de LiCoO₂.

En conclusión el estudio en función de la temperatura se observa que a medida que se va incrementado la temperatura las otras fases de impurezas presentes van desapareciendo, y solo se observa a 950 °C las señales de los picos que pertenecen a la fase Laminar de LiCoO₂ si bien la cristalinidad no es muy buena cabe recalcar que la síntesis se realizó durante 1 hora y media.

Estas reacciones endotérmicas se pueden corroborar con el análisis realizado por DTA donde se identifican los picos endotérmicos correspondientes a la descomposición de Co(NO₃)₃·6H₂O y formación Co₃O₄ y a partir de los 400 °C la descomposición Li₂CO₃ y la formación de la fase laminar de LiCoO₂.

5.3. Serie III: Variación del contenido de Li, litiación: Sistema Li_xCoO₂ donde (X = 0.50; 0.75; 1) con atmosfera oxidante.

En la figura N° 19 se muestra el proceso de variación del contenido de litio llamado litiación, con atmosfera oxidante, donde se observa en los difractos la formación de fases del producto en interés y algunas impurezas.

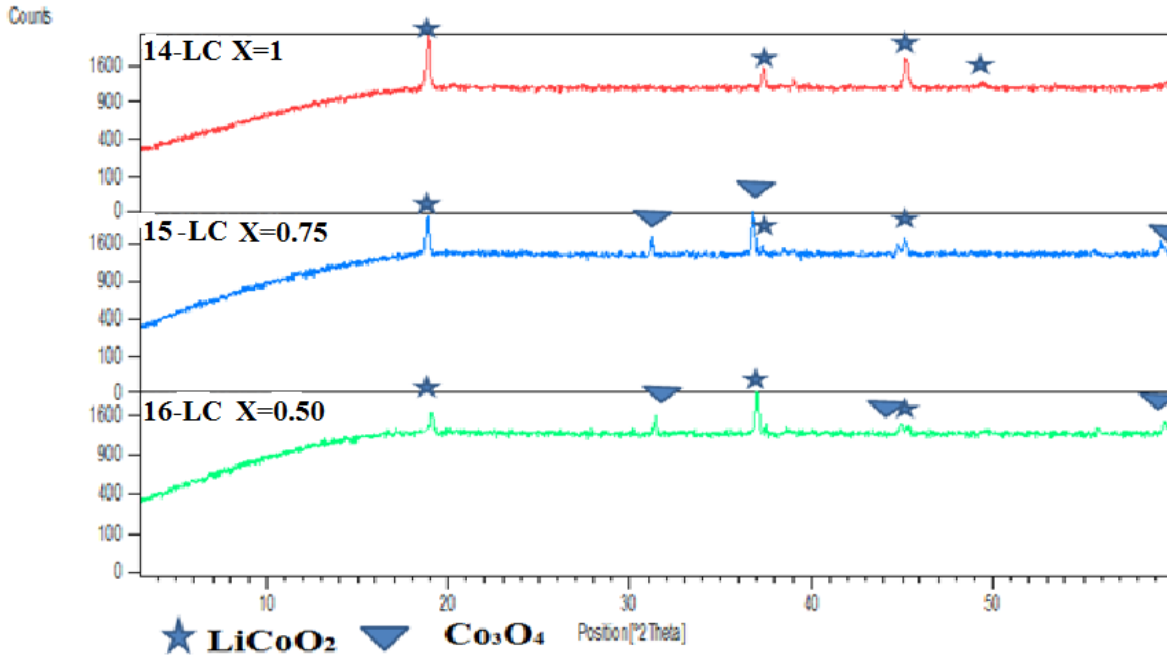
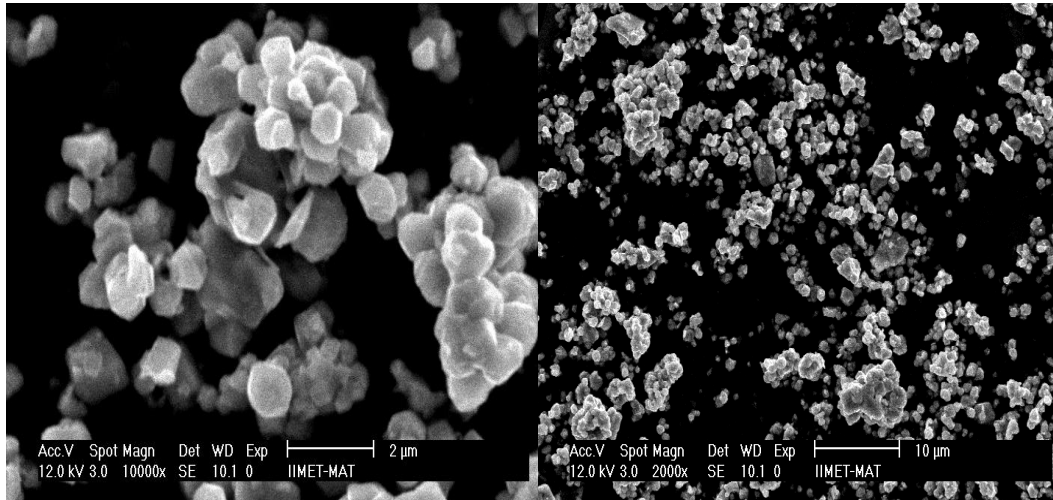


Figura 19. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de síntesis de litiación en el sistema Li_xCoO_2 donde ($X = 0.50; 0.75; 1$) obtenidos en el proceso de optimización de $LiCoO_2$.

Se ha sintetizado materiales en la serie III Li_xCoO_2 con $X = 1,0; 0,75$ y $0,50$ donde se evalúa el comportamiento estructural en el proceso de litiación, de hecho los espectros de difracción de rayos X en la Figura N° 19, muestran que el incremento de litio favorece el proceso de formación de la fase laminar de $LiCoO_2$ pura, haciendo desaparecer la fase cubica del oxido mixto de Cobalto Co_3O_4 . En la fase pura $x = 1,0$ se identifica claramente las señales del pico (003) a $2\theta = 18.5^\circ$ demostrando la estructura laminar característica del $LiCoO_2$, y el pico (104) a $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica $Co - O - Co$ que forma el compuesto laminar. La alta relación en intensidades (001)/(104) sugiere una buena cristalinidad en el material [45, 46].

En la figura N° 20 se muestra las fotografías SEM tomadas de varias zonas, donde existe aglomeración de partículas, también se observan la morfología y el plano hexagonal (003) del producto obtenido.



a)

b)

Figura 20. Imágenes de las micrografías SEM tomadas de las distintas zonas de las muestras en el proceso de optimización de LiCoO_2 a) $2 \mu\text{m}$ y c) $10 \mu\text{m}$.

Las micrografías SEM de varias zonas de la muestra óptima Li_xCoO_2 ($x = 1,0$), permite identificar que el producto presenta una distribución de tamaño homogéneo, identificándose zonas aglomerados de partículas, donde el tamaño medio de las partículas es del orden de $1,0 \pm 0,2 \mu\text{m}$, este producto muestra un tamaño menor a los materiales comerciales reportados, con una forma angular, muy próximo a productos obtenidos por métodos sol gel.

En la tabla N° 13 se muestra los porcentajes de fases presentes, obtenidos durante la variación de contenido de litio, así mismo solo existen 2 fases presentes el producto de interés y la otra fase que pertenece a la impureza presente, el proceso se la realizo con atmosfera oxidante.

Relación molar $x\text{Li}/y\text{Co}$	% de Fases 1 $\pm 5 \text{LiCoO}_2$	% de Fases 2 $\pm 5\text{Co}_3\text{O}_4$
3 1Li/1Co	100	0
2 0.75Li/1Co	50	50
1 0.50Li/0.50Co	33,3	66,7

Tabla 13. Se muestran los porcentajes de fases presentes en la litiación.

En la tabla N° 13 se muestran los % porcentajes de fases presentes así mismo, donde a medida que se va incrementado el contenido de litio se va favoreciendo la formación de LiCoO_2 de tipo laminar, así mismo las fases de impurezas presentes van disminuyendo los señales de los picos de impurezas presentes.

En la figura N° 21 se muestran los % porcentajes de fase laminar de LiCoO_2 presente es del 100 % con relación molar 1/1, a medida que se va incrementando el contenido de litio para $X=0,50$, el % de LiCoO_2 es del 33,3 %, y para $X=0,75$ el % de LiCoO_2 de tipo laminar es del 50 %, a mayor cantidad de incremento de litio se va favoreciendo a la formación de la fase laminar del % de LiCoO_2

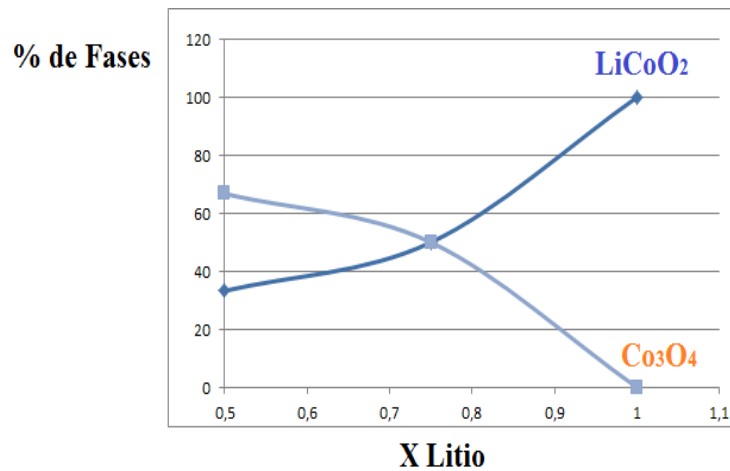


Figura 21. Porcentaje de fases por difracción de rayos X en la litiación

Con el incremento de litio se favorece la formación LiCoO_2 de tipo laminar, donde el porcentaje de la otra fase va disminuyendo, cuando la relación de Li/Co es 1:1 tenemos presente una sola fase de interés, en presencia de atmosfera oxidante.

En conclusión en la síntesis de la litiación en el proceso de optimización de LiCoO_2 se observa que a medida que se va incrementando el contenido de litio se va favoreciendo la formación de las señales de picos de la fase laminar de LiCoO_2 , y poco a poco van desapareciendo las señales de los picos de otra fase presente de Co_3O_4 de tipo cubico, entonces la relación para este tipo de síntesis es de $\text{Co/Li}=1$, esto es debido a que en el proceso de litiación la cantidad

de la sal de cobalto esta en exceso esto hace que no se forme el producto de LiCoO_2 en su totalidad debido a que se tiene una cantidad mínima de precursor de litio.

5.4. Serie IV: Variación del tiempo de síntesis en el producto con relación molar Li: Co (1:1):

En esta serie se estudia el proceso de formación de LiCoO_2 en función del tiempo a temperatura constante, con relación molar y de masa estequiometrica.

5.4.1. Serie IV.1. Temperatura constante de $600\text{ }^\circ\text{C}$ en función del tiempo, $t = 1; 6; 12$ y 18 horas con atmosfera oxidante.

En la figura N° 22 se observa el crecimiento de los señales de los picos en función del tiempo de síntesis, en el proceso de formación de la fase laminar de LiCoO_2 que es el material catódico de interés.

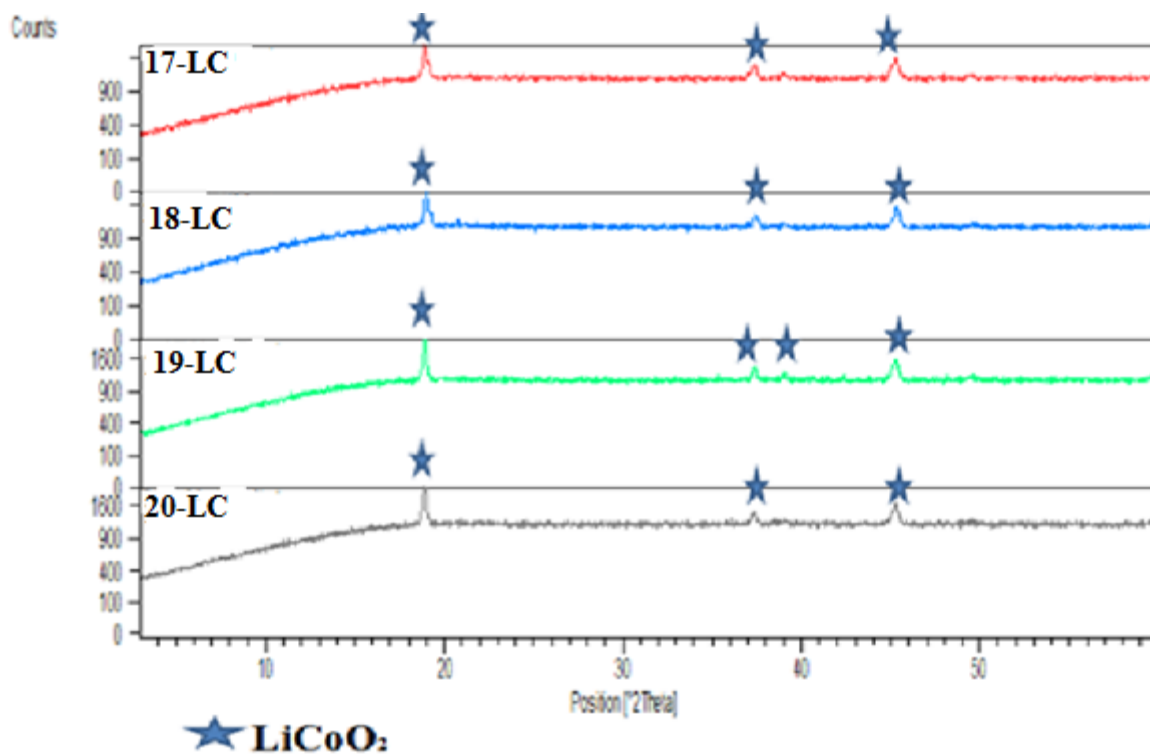


Figura 22. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en función del tiempo de síntesis para el proceso de formación de LiCoO_2 , 17-LC a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 1h 18-LC a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 6h 19-LC a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 12 h y 20-LC a $600\text{ }^\circ\text{C}$ 18 h, en el proceso de optimización de LiCoO_2 .

En la figura N° 22, se muestra el estudio realizado en la etapa de formación de la fase laminar de LiCoO_2 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos, donde se observa la formación de las señales de los

picos (003) a $2\theta = 18.5^\circ$ y (104) a $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica Co – O – Co que forma el compuesto laminar. Característico de la fase laminar de LiCoO_2 , donde inicialmente a un tiempo de 1 hora, no es muy definido, pero a medida que se va incrementado el tiempo hasta llegar a los 18 horas, las señales de los picos característicos de la fase laminar de LiCoO_2 son más finos y definidos, no existen otras fases presentes que en la serie sintetizada anteriormente, como el Co_3O_4 de tipo cubica.

Muestras de LCO	Microdominios cristalinos/Å
17-LC600 °C 1h	340
18- LC600 °C 6h	334
19- LC600 °C 12h	650
20- LC 600°C 18 h	2119

Tabla 14. Microdominios cristalinos de las muestras de LiCoO_2 de la serie IV.2.

Los microdominios cristalinos a medida que se va prolongando el tiempo de síntesis va aumentando la formación y cristalinidad de LiCoO_2 , mostrando valores de microdominios cristalinos cada vez más altas en la partícula.

Si bien se ha estudiado la etapa de formación de la fase laminar de LiCoO_2 en función del tiempo la cristalización aun sigue siendo bajo, debido a que este tratamiento térmico tiene 2 etapas en el proceso de síntesis, solo se ha estudiado la primera etapa en este proceso de síntesis.

5.4.2. Serie IV.2: Temperatura de 800 °C en función del tiempo, t = 1; 6 y 30 horas con atmosfera oxidante.

En la figuraN° 23 se muestra el estudio del LiCoO_2 en función del tiempo a temperatura de 800 °C del producto óptimo de LiCoO_2 .

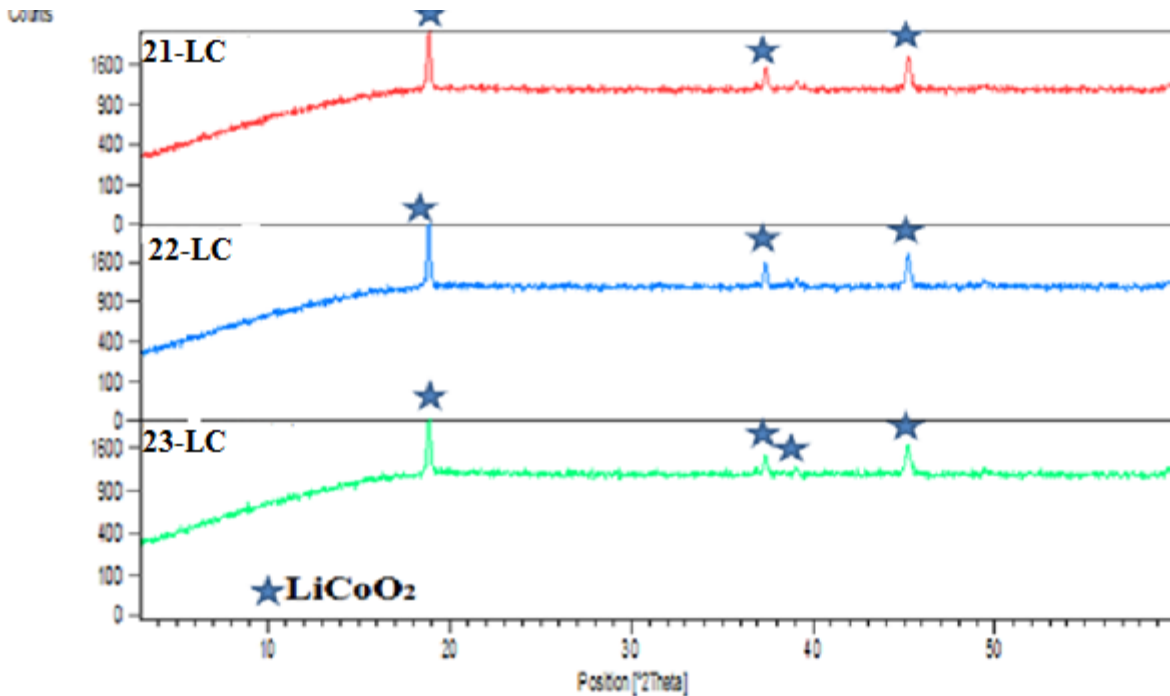
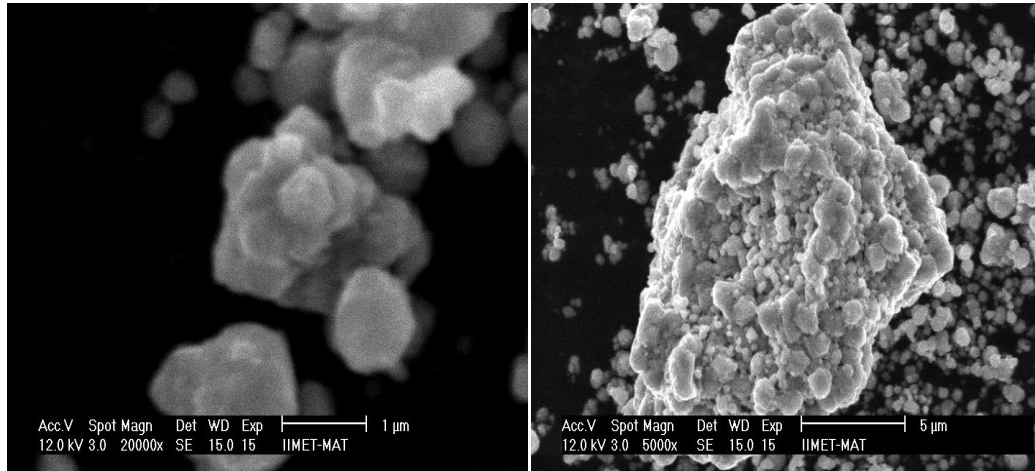


Figura 23. Espectros de difracción de rayos X de las muestras en estudio de la síntesis de la cristalización de LiCoO_2 a 800°C en función tiempo 21-LC a 800°C 1h 22-LC a 800°C 6 h 23-LC a 800°C 30 h, en el proceso de optimización de LiCoO_2 .

En la figura N° 23 se muestra el estudio de la cristalización en función del tiempo a 800°C , para encontrar la temperatura y el tiempo óptimo de síntesis, para la obtención de LiCoO_2 , a medida que se va incrementado el tiempo de síntesis, las señales de los picos del plano(003) a $2\theta = 18.5^\circ$ que es el pico característico de la fase laminar de LiCoO_2 y el segundo pico característico en plano (104) a $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica Co – O – Co que forma el compuesto laminar de LiCoO_2 , cada vez se hacen más finos y definidos, a tiempos prolongados, así como también la cristalinidad se va incrementando como se muestra el espectro 23-LC a 800°C obtenidos a un tiempo de 30h, no existen otras fases de impurezas presentes [45, 46].



a)

b)

Figura 24. Imágenes SEM en el proceso de optimización de LiCoO_2 a 800°C a) $1\ \mu\text{m}$ b) $5\ \mu\text{m}$

Las micrografías de las imágenes SEM tomadas de varias zonas, de la muestra obtenida a 800°C a 30 h, permite identificar una distribución de tamaño no homogénea de la muestra, identificándose partículas aglomeradas de tamaños diferentes, con un tamaño promedio de partículas del orden de $1.2 \pm 0.5\ \mu\text{m}$ este producto muestra un tamaño menor, reportado por las empresas que comercializan materiales de LiCoO_2 .

Si bien la cristalinidad es buena del espectro 21-LC 1 h y 22-LC 6h que se observa en la figura 23, en el espectro 23-LC de LiCoO_2 30 h se observa una disminución en la cristalinidad, en comparación de los espectros 21-LC y 22-LC, esto se debe tal vez a que la síntesis se realizó por etapas y no se hizo un corrido directo, así también no se observan los señales característicos de menor intensidad que pertenecen a la fase laminar de LiCoO_2 , debido a que la síntesis se realizó sin rampas de temperatura la velocidad de subida fue de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 800°C .

En la tabla N° 15 se muestra el promedio de microdominios cristalinos en función del tiempo de síntesis en el proceso de cristalización a 800°C , se observa que a un tiempo de 6 horas el promedio de los microdominios cristalinos es alta en comparación a un tiempo de síntesis de 30 horas.

Relación molar 1Li/1Co	Microdominios cristalinos/ $\text{Å} \pm 10$
21-LC a 800°C 1h	1019

22-LC a 800 C 6h	1280
23-LC a 800 C 30h	970

Tabla 15. *Microdominios cristalinos en la síntesis realizado a 800 °C*

En la tabla N° 15 se muestra que a 800 °C durante 6 horas el promedio de microdominios cristalinos es 1280 Å, pero a un tiempo de 30 horas es 970 Å, esto se debe a la cristalinidad del producto, cuanto más cristalino sea el LiCoO₂ es mayor el valor del promedio de microdominios cristalinos debido a que existen una aglomeración alta de partículas en distintas zonas, esto se observa en el difractograma debido al tamaño fino de la señal del pico característico del LiCoO₂ de tipo laminar.

La distribución de tamaño de partícula no es homogéneo, si bien existen zonas aglomeradas, pero son de tamaños diferentes, el tamaño promedio de partícula es de 1.0±0.5 µm.

5.5. Serie V. Evaluación preliminar de sustitución del Cobalto:

En este proceso se evaluara una sustitución parcial del cobalto con el manganeso.

5.5.1. Serie V.1: Adición de Mn al sistema optimo de LiCoO₂ mediante el sistema LiCo_{1-x}Mn_xO₂ donde X = 0.125; 0.25; 0.50 y 0.75)

En la figura N° 25 se observa la aparición de los señales de los picos de LiCoO₂, cuando se va incrementado el contenido de manganeso en lugar de cobalto, así mismo se utiliza un medio atmosférico oxidante, durante el desarrollo de la síntesis se observa que existe la presencia de 3 fases, como ser: el LiCoO₂ de tipo laminar, la presencia de un triple óxido de Li₂Mn₃CoO₈ de tipo cubico, así mismo el Co₃O₄ de tipo cubico.

Cuando se le adiciona más cantidad de manganeso al producto optimo de LiCoO₂, predomina la fase de un triple óxido de Li₂Mn₃CoO₈ de tipo cubico, así mismo se observa dobletes de picos no muy definidos, esto no se puede determinar o decir que es el mismo triple óxido de Li₂Mn₃CoO₈, se podría decir que hay una mezcla de fases que están superpuestas, esto hace que sea muy difícil determinar a qué tipos de fases corresponde.

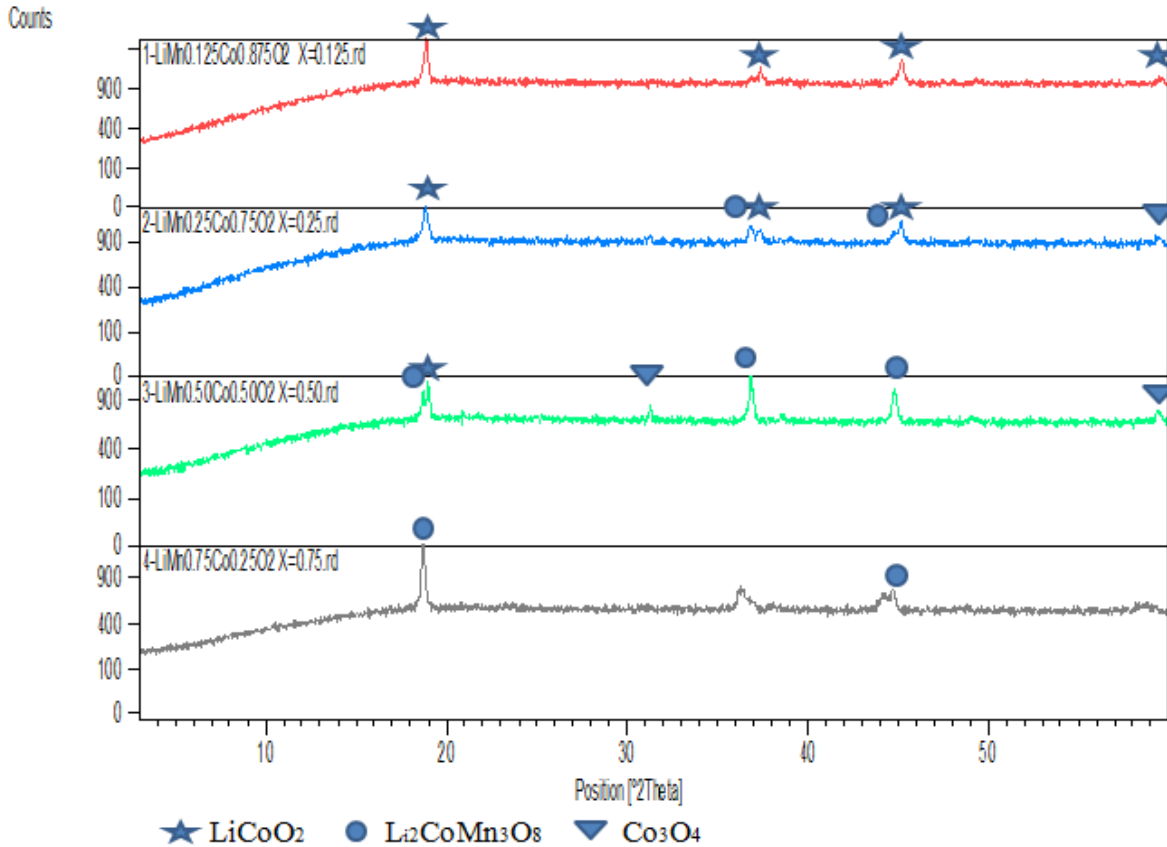


Figura 25. Espectros de difracción de rayos X de las muestras, estudio preliminar del sistema $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ donde ($x = 0.125; 0.25; 0.50; 0.75$), por la adición de manganeso al producto óptimo de LiCoO_2 .

En la figura N° 25 se muestra el estudio preliminar por la adición de manganeso a la muestra óptima de la fase laminar de LiCoO_2 en función de la temperatura y tiempo a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h ya $900\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 h para encontrar la temperatura y el tiempo óptimo de síntesis, para la obtención de LiCoO_2 , a medida que se va incrementado la cantidad de manganeso el segundo señal del pico característico de LiCoO_2 , el plano(104) a $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$; Mn-O-Co o Mn-O-Mn , el cual puede ser una sustitución isoestructural que forma el compuesto laminar de este LiCoMnO_2 característicos, las señales de los picos (003) a $2\theta = 18.5^\circ$ y (104), cada vez se hacen más finos y definidos, la cristalinidad se va incrementando como se muestra el espectro 4, existen otras fases de impurezas presentes que están superpuestas.

Si bien la cristalinidad de la señal del pico característico que pertenece al producto $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{CoO}_8$ es alta, pero las otras señales de importancia no son muy definidos existen dobletes que aun no se han podido identificar, y decir a qué tipo de fases podría pertenecer.

Se seguirá optimizando el sistema preliminarmente estudiado, bajo ciertos parámetros que aun no se han tomado en cuenta como ser la temperatura, atmosfera oxidante, tiempo y concentración adecuada. También se tomara en cuenta si es necesario utilizar rampa de síntesis o no es necesario.

5.5.2. Serie V.2: Adición de Fe al sistema optimo de LiCoO_2 para la composición $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$.

En la figura 25 se muestra la adición de hierro al sistema óptimo de LiCoO_2 , mediante una sustitución parcial, planteado en la parte experimental.

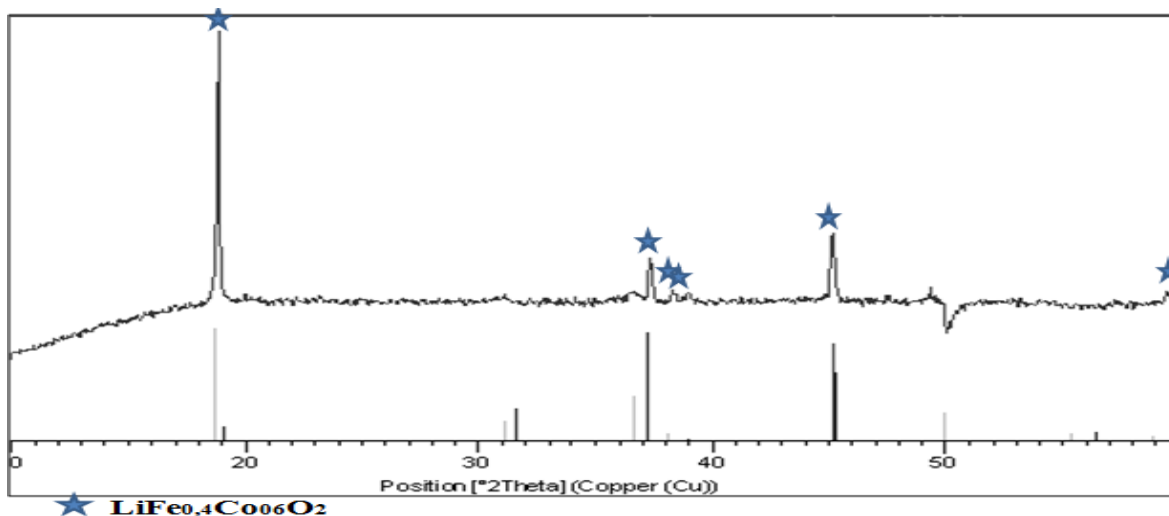


Figura 26. Estudio del sistema $\text{LiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$ donde ($X= 0.4$), por la adición de hierro al producto óptimo de LiCoO_2 .

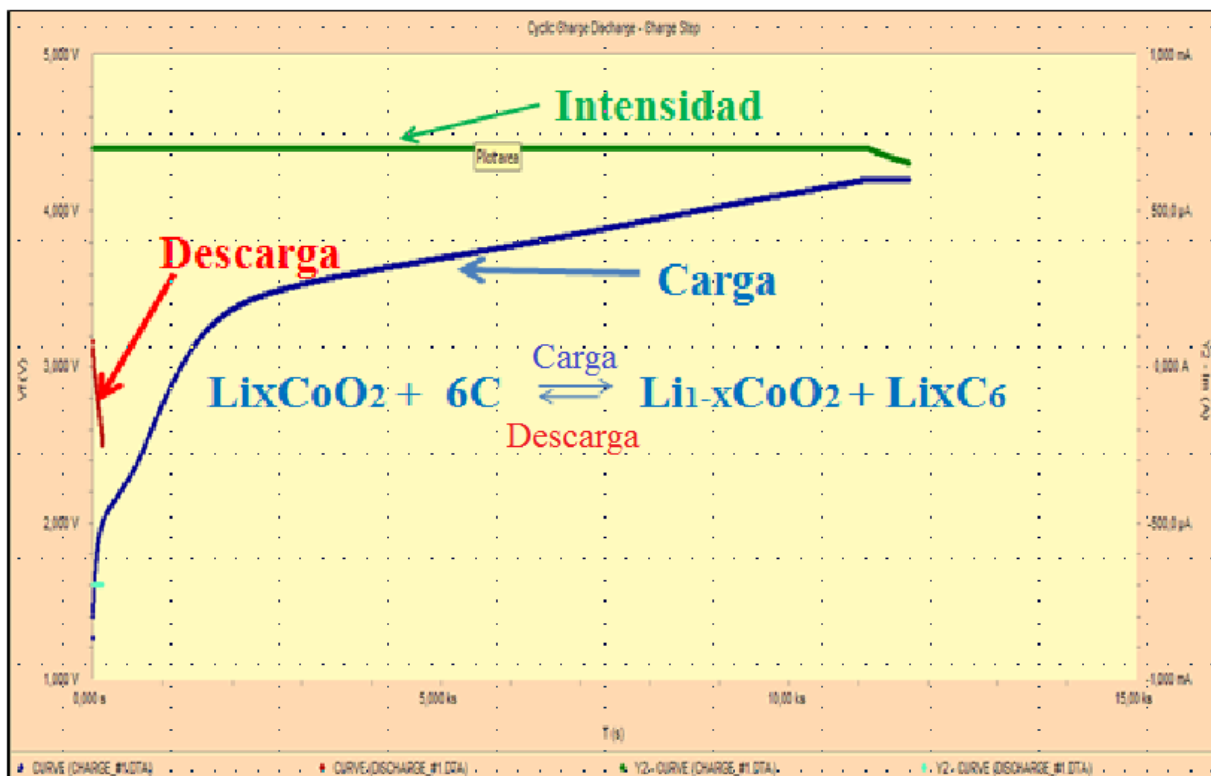
En la figuraN° 26 Se muestra el estudio de la adición de hierro en el producto óptimo de LiCoO_2 , se observa las señales de los picos (003) a $2\theta = 18.5^\circ$ y (104) a $2\theta = 45^\circ$ el cual indica la unidad básica $\text{Co} - \text{O} - \text{Co}$ que forma el compuesto laminar de LiCoO_2 . Donde el hierro puede tener una sustitución isoestructural Fe-O-Fe ó Co-O-Fe , son finos y definidos, la cristalinidad es alta, también se observa una pureza alta, no hay fases de impurezas presentes.

Posiblemente exista una aglomeración de partículas en toda zona, al parecer tiene un promedio de microdominios cristalinos alta, debido a su cristalinidad que es alta.

En la síntesis preliminar de la composición $\text{LiCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_2$ por la adición de hierro al producto óptimo de LiCoO_2 se ve favorecida la cristalinidad, la relación señal ruido es baja, en la estructura existe una sustitución isomorfica.

5.6. Evaluación electroquímica preliminar del sistema óptimo de LiCoO_2 en una celda de ion litio estandarizada.

En la figura N° 27 se muestra una grafica de Voltaje vs tiempo, así mismo se observa la curva de carga/descarga del LiCoO_2 de tipo laminar optimo.



delta V = 2,941
 delta Q = 2,279e-3 A-hr
 Capacitance = 2,790 F

Figura 27. Ciclo de carga y descarga de la muestra optima de LiCoO_2 obtenido a 10 C

En esta figura N° 27 se observa el comportamiento de la curva de carga y descarga del producto óptimo sintetizado, muestra un comportamiento muy bueno en el ciclismo de carga de 3 horas con una intensidad de 0,7 mA. La curva de descarga solo 2.2 minutos. Es deficiente

debido a que no se tomaron en cuenta varios factores como ser la preparación del electrolito, el porcentaje de LiCoO_2 adecuado en la preparación también el porcentaje de grafito en el ánodo, el prensado de la muestras depositada en el colector, la molienda y mezclado de los precursores en la preparación tanto del cátodo como del ánodo y el electrolito, como se hizo una evaluación preliminar, esto a futuro se evaluara con más cuidado, tomando esto y otros factores que influyeron en el ciclo de descarga, el ciclo de carga y descarga se hizo a 10 C.

CAPITULO VI

6. CONCLUSIONES

La muestra sintetizada en el proceso de optimización de LiCoO_2 en función de la temperatura con atmósfera de aire muestra señales de picos no muy finos y de definición baja, la relación de las señales de los picos y el ruido es alta, la cristalinidad del producto es baja, debido a la oxidación parcial de cobalto, la oxidación de cobalto no es espontánea debido a que su potencial de oxidación es $E = -1.87 \text{ V}$.

En presencia de la atmósfera oxidante se ha favorecido la formación de LiCoO_2 de tipo laminar hexagonal debido a la oxidación de Co^{+2} a Co^{+3} , También se ha favorecido la cristalinidad del producto, la relación de las señales de picos y el ruido es media existe una mejora en comparación con la serie I.1.

En el estudio en función de la temperatura, se observó que a medida que se va incrementando la temperatura las otras fases de impurezas presentes desaparecen, y solo se observa a 950°C los señales de los picos que pertenecen a la fase laminar de LiCoO_2 si bien la cristalinidad no es muy buena cabe recalcar que la síntesis se realizó en un tiempo corto.

Estas reacciones endotérmicas se pueden corroborar con el análisis realizado por DTA por las reacciones endotérmicas que ocurren en el medio durante la síntesis, que pertenecen a la descomposición de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y Li_2CO_3 la formación de Co_3O_4 en el intermedio, para la formación de la fase laminar de LiCoO_2 .

En la síntesis de la litiación en el proceso de optimización de LiCoO_2 se observa que a medida que se va incrementando el contenido de litio se va favoreciendo la formación de las señales de picos de la fase laminar de LiCoO_2 , y poco a poco van desapareciendo las señales de los picos de otra fase presente de Co_3O_4 de tipo cúbico, entonces la relación para este tipo de síntesis es de $\text{Co/Li}=1$, esto es debido a que en el proceso de litiación la cantidad de la sal de cobalto está en exceso, esto hace que se forme la fase de impureza presente de Co_3O_4 en proporcionalidad media y no en su totalidad de LiCoO_2 que se tiene una cantidad minoritaria, anteriormente, debido a que la sal de litio se tiene en una proporcionalidad baja.

Si bien se ha estudiado la etapa de formación de la fase laminar de LiCoO_2 en función del tiempo la cristalización aun sigue siendo baja, debido a que este tratamiento térmico tiene 2

etapas en el proceso de síntesis, solo se ha estudiado la primera etapa en este proceso de síntesis, que es la de formación a 600 °C.

Si bien la cristalinidad es buena del espectro 21-LC a 1h y 22-LC a 6h que se observa en la figura 23, en el espectro 23-LC LiCoO_2 30 h se observa una disminución en la cristalinidad, en comparación de los espectros 1 y 3, esto se debe tal vez a que la síntesis se realizó por etapas y no se hizo un corrido directo, así también no se observan los señales característicos de menor intensidad que pertenecen a la fase laminar de LiCoO_2 , debido a que la síntesis se realizó sin rampas de temperatura la velocidad de subida fue de 10 °C/min hasta 800 °C.

La distribución de tamaño de partícula no es homogéneo, si bien existen zonas aglomeradas, pero son de tamaños diferentes, el tamaño promedio de partícula es de $1.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$.

Se ha optimizado en presencia de atmosfera oxidante el LiCoO_2 en función de la temperatura y tiempo.

En la síntesis preliminar la adición de manganeso al producto optimo favorece la cristalinidad de la señal del pico característico al mismo tiempo las señales de los picos secundarios se van tornando cada vez menos definidos existe una sobre posición de fases, esto se debe tal vez a que debería hacerse un estudio más profundo para poder identificar cual es el tiempo y la temperatura adecuada para este tipo de sistema, también se debería hacer un estudio acerca de la rampa de temperatura, también debería estudiar cuanto de atmosfera oxidante necesitaría dicho tratamiento.

En la síntesis preliminar del sistema $\text{LiCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_2$ por la adición de hierro al producto óptimo de LiCoO_2 se ve favorecida la cristalinidad, la relación señal ruido es baja, en la estructura existe una sustitución isomórfica.

El tamaño de las partículas es mucho menor que la del comercial, de $1.2 \mu\text{m}$ esto favorecería la difusión de litio en el proceso de carga y descarga, si bien la curva de carga es buena la descarga es deficiente.

Se ha optimizado el LiCoO_2 de tipo laminar, se ve favorecida la formación del producto y la cristalinidad por la presencia de la atmosfera oxidante, correspondiente a la serie III así como también la relación molar adecuada para la formación de LiCoO_2 es $\text{Co/Li} = 1:1$, el tamaño promedio cristalino es de $1.2 \pm 0.5 \mu\text{m}$, con un promedio de microdominio cristalino de 1280 Å. en la adición de manganeso al producto óptimo de LiCoO_2 , se ve favorecida la cristalinidad

del pico característico de $\text{LiCo}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$ de tipo laminar que pertenece al plano (003) $2\theta = 18.5$, un pico fino y definido, la adición de hierro al producto óptimo favorece la cristalinidad así también podría tener sustitución isoestructural.

El proceso de carga es favorable en la prueba preliminar de LiCoO_2 óptimo, la descarga es deficiente debido a que no se tomaron en cuenta varios factores como ser la molienda en la preparación, el prensado, el secado y la preparación del electrolito en el vacío.

6.1. RECOMENDACIONES

En el calcinado de las muestras se debe tener mucho cuidado ya que se somete a temperaturas altas las muestras ebulen y puede ver pérdidas de masa.

En el proceso de síntesis en estado sólido-sólido es muy difícil controlar el tamaño de partícula, para controlar el tamaño de partícula lo mejor es trabajar con métodos alternativos como ser: método sol gel o hidrotermal.

Se recomienda realizar la síntesis con el dopado de otros metales de transición a la temperatura y tiempos optimizados.

REFERENCIAS

1. <http://www.energy.gov/>.
2. Bruno Scrosati; Jurgén Garche **Lithium Batteries; Status prospects an future**
Journal of Power Sources 195 (2010) 2419-2430
3. Tarascon, J. M.; Armand, M., *Nature* **2001**, 414, (6861), 359-367.
4. Justin Amirault, Joshua Chien, Saurabh Garg, Drew Gibbons, Ben Ross, Maureen Tang, Jia Xing IkhlaqSidhu (PI), Phil Kaminsky, Burghardt Tenderich
The Electric Vehicle Battery Landscape: Opportunities and Challenges Center for Entrepreneurship & Technology (CET) Technical Brief
Number: 2009.9.v.1.1 Revision Date: December 21, 2009
5. www.howstuffswork.com.
6. Ferg, E.; Gummow, R. J.; Dekock, A.; Thackeray, M. M., *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, (11), L147-L150.
7. Zaghbi, K.; Simoneau, M.; Armand, M.; Gauthier, M., *J. Power Sources* **1999**, 81, 300-305.
8. Cao, A. M.; Hu, J. S.; Liang, H. P.; Wan, L. J., *Angew. Chem. Int. Edit.* **2005**, 44, (28), 4391-4395.
9. West, K.; Zachau Christiansen, B.; Skaarup, S.; Saidi, Y.; Barker, J.; Olsen, II; Pynenburg, R.; Koksang, R., *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (3), 820-825.
10. Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M., *J. Power Sources* **1999**, 81, 383-387.
11. Tamura, N.; Ohshita, R.; Fujimoto, M.; Fujitani, S.; Kamino, M.; Yonezu, I., *J. Power Sources* **2002**, 107, (1), 48-55.
12. Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J. M., *Nature* **2000**, 407, (6803), 496-499.
13. Debart, A.; Dupont, L.; Poizot, P.; Leriche, J. B.; Tarascon, J. M., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (11), A1266-A1274.28
14. Park, J. C.; Kim, J.; Kwon, H.; Song, H., *Adv. Mater.* **2009**, 21, (7), 803-+.
15. Mabuchi, A.; Tokumitsu, K.; Fujimoto, H.; Kasuh, T., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, (4), 1041-1046.
16. Richard, M. N.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (6), 2068-2077.
17. Wang, Q.; Li, H.; Chen, L. Q.; Huang, X. J., *Solid State Ionics* **2002**, 152, 43-50.

18. Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q.; Wu, Z. G.; Liang, Y., *Electrochem. Solid State Lett.* **1999**, 2, (11), 547-549.
19. Li, H.; Huang, X. J.; Chen, L. Q.; Zhou, G. W.; Zhang, Z.; Yu, D. P.; Mo, Y. J.; Pei, N., *Solid State Ionics* **2000**, 135, 181-191.
20. Cui, L. F.; Ruffo, R.; Chan, C. K.; Peng, H. L.; Cui, Y., *Nano Lett.* **2009**, 9, (1), 491-495.
21. Chan, C. K.; Peng, H. L.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y., *Nat. Nanotechnol.* **2008**, 3, (1), 31-35.
22. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, (6), 783-789.
23. Dahn, J. R.; Vonsacken, U.; Juzkow, M. W.; Aljanaby, H., *J. Electrochem. Soc.* **1991**, 138, (8), 2207-2211.
24. Ohzuku, T.; Makimura, Y., *Chem. Lett.* **2001**, (7), 642-643.
25. Thackeray, M. M.; David, W. I. F.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1983**, 18, (4), 461-472.
26. Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; Depicciotto, L. A.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B., *Mater. Res. Bull.* **1984**, 19, (2), 179-187.
27. Padhi, A. K.; Nanjundaswamy, K. S.; Goodenough, J. B., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, (4), 1188-1194.
28. Chung, S. Y.; Bloking, J. T.; Chiang, Y. M., *Nat. Mater.* **2002**, 1, (2), 123-128.
29. Yamada, A.; Chung, S. C.; Hinokuma, K., *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, (3), A224-A229.
30. Huang, H.; Yin, S. C.; Nazar, L. F., *Electrochem. Solid State Lett.* **2001**, 4, (10), A170-A172.
31. Yang, S. F.; Zavalij, P. Y.; Whittingham, M. S., *Electrochem. Commun.* **2001**, 3, (9), 505-508.
32. Jason Graetz **Electronic Environments and Electrochemical Properties of Lithium Storage Materials** Thesis In Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Doctor of Philosophy California Institute of Technology Pasadena, California 2003.
33. Gummow, R. J.; Dekock, A.; Thackeray, M. M., *Solid State Ionics* **1994**, 69, (1), 59-67.
34. Jang, D. H.; Shin, Y. J.; Oh, S. M., *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (7), 2204-2211.

35. Xia, Y. Y.; Zhou, Y. H.; Yoshio, M. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2593-2600.
36. Ravet, N.; Chouinard, Y.; Magnan, J. F.; Besner, S.; Gauthier, M.; Armand, M., *J. Power Sources* **2001**, 97-8, 503-507.
37. Lee, K. P.; Manesh, K. M.; Kim, K. S.; Gopalan, A. Y., *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, 9, (1), 417-422.
38. Zhou, F.; Zhao, X. M.; Liu, Y. Q.; Li, L.; Yuan, C. G., *J. Phys. Chem. Solids* **2008**, 3239, (8), 2061-2065.
40. Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B. J.; Hart, F. X.; Jun, H. P.; Hackney, S. A., *J. Electrochem. Soc.* **2000**, 147, (1), 59-70.
41. Wang, H. F.; Jang, Y. I.; Huang, B. Y.; Sadoway, D. R.; Chiang, Y. T., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, (2), 473-480.
42. Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C., *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, (3), 1114-1123.
43. Ozawa, K., *Solid State Ionics* **1994**, 69, (3-4), 212-221.
44. Whitfield, P. S.; Davidson, I. J.; Cranswick, L. M. D.; Swainson, I. P.; Stephens, P. W., *Solid State Ionics* **2005**, 176, (5-6), 463-471.
45. LIAO Gang I HU Guorong PENG Zhongdong XIAO Jin 2 ZHANG Xinlong
Effect of La Dopant on the Structure and Electrochemical Properties of LiCoO₂
Vol. 20 No.4 Journal of Wuhan University of Technology - Mater.Sci.Ed. Dec. 2005.
46. GUO Hua-jun, LI Xinhai, ZHANG Xin-ming, ZENG Su-ming, WANG Zhi-xing, PENG Wen-jie
Characteristics of LiCoO₂, LiMn₂O₄ and LiNi_{0.45}Co_{0.1}Mn_{0.45}O₂ as cathodes of lithium ion batteries
Vol. 12 Suppl. 1 J. CENT. SOUTH UNIV. TECHNOL. Oct. 2005.
47. LI Jinhui, ZHONG Shengwen, XIONG Daoling, and CHEN Hao
Synthesis and electrochemical performances of LiCoO₂ recycled from the incisors bound of Li-ion batteries
Received 5 August 2008; received in revised form 13 November 2008; accepted 10 December 2008
48. X. L. Zeng, Y. Y. Huang, F. L. Luo, Y. B. He • D. G. Tong
Synthesis of LiCoO₂ by L-apple acid assisted sol-gel method and its electrochemical behavior in aqueous lithium-ion battery
J Sol-Gel Sci Technol (2010) 54:139-146
49. Claus Ehrhardt, Mimoza Gjokaj, Wolfgang Brockner*. **Thermal decomposition of cobalt nitrate compounds, Preparation of anhydrous cobalt (II) nitrate and its characterisation by Infrared and Raman spectra**

Thermochimica Acta 432 (2005) 36-40

50. Do-Hoon Kim, Euh-Duck Jeong,¹ Sang-Pil Kim,² and Yoon-Bo Shim* **Effect of pH on the Synthesis of LiCoO₂ with Malonic Acid and Its Charge/Discharge Behavior for a Lithium Secondary Battery**

Bull. Korean Chem. Soc. **2000**, Vol. 21, No. 11