

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES

CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



TRABAJO DIRIGIDO

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL SISTEMAS
Li:Fe:P PARA SU USO COMO CÁTODOS EN BATERÍAS
DE POTENCIA DE ION LITIO”**

Trabajo para optar al grado de Licenciatura en Ciencias Químicas

Postulante: *Univ. Max Vargas Mena*

Tutores: *Dr. Saúl Cabrera Medina
Ing. Mario Blanco Casas*

Tribunal: *Dr. Waldo Yapu Machicado*

La Paz – Bolivia

2012

DEDICATORIA

El presente trabajo realizado en la prestigiosa UMSA se la dedico con todo amor a mis abuelos y a mi familia.

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mis agradecimientos a UMSA por darme la oportunidad de formar parte de esta prestigiosa universidad y a todos los trabajadores de Bolivia que cada día dan su granito de arena para que nuestro país sobresalga.

Así mismo quiero agradecer a la Carrera Cs. Químicas que forma parte de la facultad de Ciencias Puras y Naturales por darme la oportunidad de realizar mi sueño, formarme como un químico, darme la enseñanza y cultivar en mi la sabiduría para poder desenvolverme como investigador en el campo de la ciencia.

También quiero expresar mi agradecimiento a un científico con una inmensa sabiduría, inteligencia, amigo, gracias a su constante ayuda y enseñanza en el mundo de la Química no hubiera sido posible el presente trabajo al *Dr. Saúl Cabrera*.

A mis docentes de mi Carrera por sus enseñanzas y consejos que forjaron el carácter de Investigador Químico.

Asimismo agradezco a la **DIRECCIÓN DE ELECTROQUÍMICA Y BATERÍAS** encargado por el Ing. *Juan Ronandt Carballo Fernández* por abrirnos las puertas de esta prestigiosa institución que forma parte de la **GERENCIA NACIONAL DE RECURSOS EVAPORÍTICOS** de la COMIBOL y darnos el auspicio para la realización de esta práctica profesional, elemento fundamental para orientar adecuadamente el trabajo de investigación realizado.

A todos mis compañeros que colaboraron y ayudaron para que esta investigación sobresalga en especial a quienes tuvimos que soportar situaciones críticas de desesperación y tristeza cuando los experimentos no funcionaban en el laboratorio; *Navi, Manuel, Jaime (Chuculum), Martin (Pincho), Fabian, Jose Luis* y a todos del grupo del **AREA DE CIENCIA DE CIENCIA DE MATERIALES CATALISIS Y PETROQUIMICA**: *Maggy,*

Maritza, Luz, Lidia, Edgar, Fidel, Luis López, Gustavo, Fátima por haberme brindado su apoyo.

A mi padre, hermanos, abuelos a quienes dieron su apoyo para concluir mis estudios. A mi madre por traerme a esta vida tan maravillosa.

Muchas gracias

ÍNDICE

CONTENIDO	Páginas
ÍNDICE DE FIGURAS	6
ÍNDICE DE TABLAS	8
1. RESUMEN	9
2. INTRODUCCIÓN	10
3. ANTECEDENTES	
3.1 Descripción de las Baterías de Ion Litio.....	11
3.1.1 Descripción del Materiales Catódicos y Anódicos.....	13
3.1.2 Síntesis de Material Catódicos LiFePO_4	16
3.1.3 Recubrimiento con Carbón al LiFePO_4	19
3.1.4 Síntesis del Sistema Li:Fe:P por el Método Hidrotermal.....	19
4. JUSTIFICACIÓN	20
5. OBJETIVOS	
5.1 Objetivo General	20
5.2 Objetivos Específicos.....	21
6. METODOLOGÍA	
6.1 Parte Experimental.....	21
6.1.1 Síntesis del Sistema Li:Fe:P.....	21
6.2 Métodos de Caracterización Estructural.....	22
6.2.1 Difracción de Rayos X	22
6.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido	23
6.2.3 Análisis Espectroscopia de Plasma de Inducción (ICP).....	24

6.2 Caracterización Electroquímica	
6.2.1 Elaboración de Celda de Prueba.....	24
6.2.2 Proceso de Optimización de Carga – Descarga.....	25
6.2.3 Evaluación Preliminar del Proceso Carga-Descarga de LiFePO ₄ vs Grafito.....	25
7. RESULTADOS Y DISCUSIONES	
7.1 Proceso de Estandarización del Método de Síntesis	
7.1.1 Caracterización Estructural del Sistema Li:Fe:P.....	26
7.1.1.1 Difracción de Rayos X.....	26
7.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	32
7.1.1.3 Análisis Espectroscopia de Plasma de Inducción (ICP).....	35
7.2 Caracterización Electroquímica	
7.2.1 Diseño y Construcción de una Celda Electroquímica de Prueba.....	37
7.2.2 Proceso de Optimización de Carga – Descarga.....	37
7.2.3 Evaluación Preliminar Carga-Pescarga de LiFePO ₄ vs Grafito.....	40
8. CONCLUSIONES.....	42
9. RECOMENDACIONES.....	45
10. REFERENCIAS.....	46

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura No. 1: *Figura N° 1: A) proceso de carga, B) proceso de descarga en una batería de ion litio [4] Pág.12*

Figura No. 2: *Estructura del carbón tipo grafito (espaciado interlaminar $c/2 = 3,35\text{Å}$) (izquierda), la incorporación de iones litio aumenta el parámetro c ($c/2 = 3,75\text{Å}$) (derecha) [32]. Pág.15*

Figura No. 3 : *Estructura del FePO_4 , y del LiFePO_4 antes y después del proceso de carga / descarga (la dirección del eje b de la celda unidad es correspondiente con el eje de transporte de iones litio) [31] Pág. 18*

Figura N° 4: *Equipo de Difractómetro Rigaku Geigerflex, laboratorio de Geología–UMSA.....Pág. 23*

Figura N° 5: *Equipo de SEM , PHILIPS/FEI XL-30, IMETMAT–UMSA.....Pág. 24*

Figura N° 6: *Equipo Potenciostato/Galvanostato GAMRY REFERENCE 600Pág.25*

Figura No. 7: *Espectro de DRX de la serie $x\text{Li:Fe:P}$ con $x= 0.25: 0.50 : 0.75: 1.00; 2.00: 3.00$ y el incremento de la fase de LiFePO_4 ($2\theta = 32.3^\circ$) con el incremento de Litio. FePO_4 y LiFePO_4 Pág. 27*

Figura No. 8: *Relación en la composición de fases en la formación de estructuras cristalinas de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ y Li Fe PO_4 en la Serie 1Pág. 28*

Figura No. 9: *Espectro de DRX de la serie 2 del sistema $x\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ en función del pH con $\text{pH} = 8.0: 7.0 : 6.0 : 5.0$ Pág. 31*

Figura No. 10: *Micro imágenes SEM para los sistemas $\text{Li:Fe:P} = x:1:1$ con $x=0.25$ a), $x=0.50$ b), $x=0.75$ c), $x=1.00$ d), $x=2.00$ e), $x=3.00$ f)..... Pág. 32*

Figura No. 11: *Micro imágenes SEM de la serie 2 del sistema $Li:Fe:P = x:1:1$ con $x=3:1:1$ en función del pH con pH=7.00 a), pH=6.00 b), pH=5.00 c)..... Pág. 34*

Figura No. 12 *Celda electroquímica de prueba Pág. 37*

Figura No. 13 *Proceso de carga –descarga de una batería de ion litio Pág. 38*

Figura No. 14 *Proceso de carga –descarga de $LiCoO_2$ vs Grafito (materiales comerciales) en una celda electroquímica de prueba Pág. 39*

Figura No. 15 *Proceso de carga –descarga de $LiFePO_4$ vs Grafito una celda electroquímica de prueba..... Pág. 41*

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla No. 1: Materiales catódicos, con capacidades específicas y las densidades de energía.....	Pág.14
Tabla No. 2: Parámetros de celda de las fases LiFePO_4 y FePO_4	Pág.18
Tabla No. 3: Parámetros fundamentales de síntesis del sistema $x\text{Li}:1\text{Fe}:1\text{P}$ a) primera serie, b) segunda serie.....	Pág. 22
Tabla No. 4: Relación porcentual de fases presentes con respecto a los resultados de DRX.....	Pág.29
Tabla No. 5: Tamaño promedio de microdominios cristalinos de la serie 1 del sistema $\text{Li:Fe:P} = x:1:1$ con el incremento de litio.....	Pág.29
Tabla No. 6: Relación molar comparativa entre el teórico y experimental de DRX.....	Pág. 30
Tabla No. 7: Tamaño promedio de microdominios cristalinos de la serie 2 del sistema $x\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ en función del pH.....	Pág. 31
Tabla No. 8: Comparación de Microdominios cristalinos y tamaño de partícula de la serie 1 con diferentes relaciones molares $x\text{Li} : 1\text{Fe}$	Pág.33
Tabla No. 9: Comparación de Microdominios cristalinos y tamaño de partícula de la serie 2 del sistema $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ en función del pH.....	Pág.35
Tabla No. 10: Análisis de ICP de la serie 1 y serie 2 de los productos mas optimos en relación estequiometria de Li;Fe , 3.00;1.00	Pág. 35

1. RESUMEN

Se ha obtenido el material catódico LiFePO_4 , por la ruta hidrotermal, optimizándose parámetros de relación molar Li:Fe y pH en el proceso de síntesis. El producto óptimo presenta una alta cristalinidad con un hábito cristalino regular, un tamaño medio de partícula pequeño y altamente homogéneo. Se ha diseñado y construido una celda electroquímica de prueba, para procesos de carga y descarga de sistemas de ion litio, optimizándola con materiales comerciales (LiCoO_2 / Grafito) y se ha realizado pruebas preliminares con el material sintético de LiFePO_4 optimizado, encontrándose un buen proceso de carga, pero un mal comportamiento en la descarga, probablemente por problemas de ensamblado en la celda de prueba o descomposición del electrodo, o el no recubrimiento con carbono de las partículas de LiFePO_4 , factor clave para este tipo de electrodo.

2. INTRODUCCIÓN

Bolivia posee grandes recursos naturales, de hecho su economía actualmente esta basada en la explotación de los recursos minerales, como el hierro en el Mutún, Níquel en rincón del Tigre en el departamento de Santa Cruz, fósforo en Cochabamba y litio con la gran reversa mundial del salar de Uyuni en el departamento de Potosí, viendo esta gran variedad de recursos naturales que existe en Bolivia no faltaron quienes saquearon las riquezas bolivianas (Oro y plata de Potosí en los siglos XVI a XIX, petróleo y gas en el siglo XX) y otros que se aprovecharon de estos recursos, dejando así ningún beneficio para Bolivia. En el 2006, el gobierno de *Evo Morales* desarrolla una política que favorece la industrialización de los recursos minerales (en especial los recursos evaporíticos, entre ellos el litio) para que beneficien a nuestro país.

Instituciones como YPFB y la COMIBOL están desarrollando procesos de valorización de los recursos naturales, como son los hidrocarburos y minerales. De estas instituciones la COMIBOL está encargada de administrar el desarrollo de la cadena productiva minera, logrando niveles superiores de producción, potenciándose y promoviendo la diversificación de actividades minero metalúrgica, para contribuir en la generación de ingresos económicos y aportar al desarrollo del país, con responsabilidad social y medioambiental. En su estructura organizativa la **COMIBOL** creó la **GERENCIA NACIONAL DE RECURSOS EVAPORÍTICOS** con el fin de realizar la prospección, explotación e industrialización de los recursos evaporíticos en Bolivia, dentro esta gerencia nacional se encuentra la **DIRECCIÓN DE ELECTROQUÍMICA Y BATERÍAS** bajo la responsabilidad del Ing. **Juan Ronandt Carballo Fernández**, esta dirección, encargada del desarrollo de Baterías de Litio en Bolivia, esta auspiciando en la UMSA la investigación y desarrollo para la obtención de materiales catódicos, anódicos y electrolitos para baterías de ion litio a partir de nuestros recursos naturales, como es el Litio del Salar, esta actividad se esta desarrollando en un Programa conjunto dentro la UMSA, donde participan varios Institutos, entre ellos el Instituto de Investigaciones Químicas de la Facultad de Ciencias Puras y Naturales, en este marco se desarrollo el presente trabajo de

investigación para la obtención de Fosfato de Hierro Litio para su evaluación preliminar de sus propiedades electroquímicas.

3. ANTECEDENTES

3.1 Descripción de las Baterías de Ion Litio.

Con el desarrollo de nuevos dispositivos electrónicos, nuestra sociedad se ha vuelto más y más depende de la electricidad y con dispositivos portátiles viene la necesidad de electricidad portátil [1]. La aplicación de las baterías incluye su uso en teléfonos móviles, ordenadores portátiles o reproductores de MP3 y iPod. Estas aplicaciones requieren una alta densidad de energía ya que los consumidores desean equipos a un más pequeños y más ligeros [2]. El desarrollo de baterías de ion litio, permitió además la entrada al mercado, por primera vez de vehículos eléctricos o híbridos, siendo actualmente este un tema candente debido a las preocupaciones ambientales. Los vehículos eléctricos pueden reducir nuestra dependencia del petróleo y reducir las contaminaciones emitidas.

Las baterías de ion litio se caracterizan en dos tipos: primaria y secundaria. Las baterías primarias *son no recargables* siendo solo para un único uso, mientras que las baterías secundarias *son recargables* y pueden ser reutilizados muchas veces [3]. El desarrollo de los componentes de estas baterías ha permitido producirlas cada vez mas más pequeñas y más ligeras, debido a su la alta densidad de energía. El litio metálico presenta baja masa atómica y una capacidad específica de 3860 mAh / g, además las baterías de litio utilizan un electrolito no acuoso, lo que permite mayor tensión que en los sistemas acuosos ya que estos están limitados a tensiones inferiores a 1,23 V debido a la limitación termodinámica del agua a 25°C, los voltajes de las baterías de litio son también mucho más altos que los de plomo-ácido, níquel-metal o celdas de hidruro de litio, porque es el elemento más electropositivo que se encuentra en la naturaleza [4].

Una celda electroquímica convierte la energía química en energía eléctrica a través de una reacción química espontanea. Los elementos de una pila electroquímica

incluyen un cátodo, ánodo, separador y electrolito. El cátodo, también referido como el electrodo positivo, es un electrodo oxidante, que acepta electrones y se reduce durante el proceso de descarga. El ánodo o electrodo negativo, es un electrodo de reducción, que abandona electrones y se oxida durante la reacción misma. Estos procesos se producen durante la descarga de la celda, cuando la energía eléctrica se genera en la celda (figura N°1a), durante la carga de una celda, ocurre lo contrario, el cátodo se oxida y el ánodo se reduce (figura N°1b).

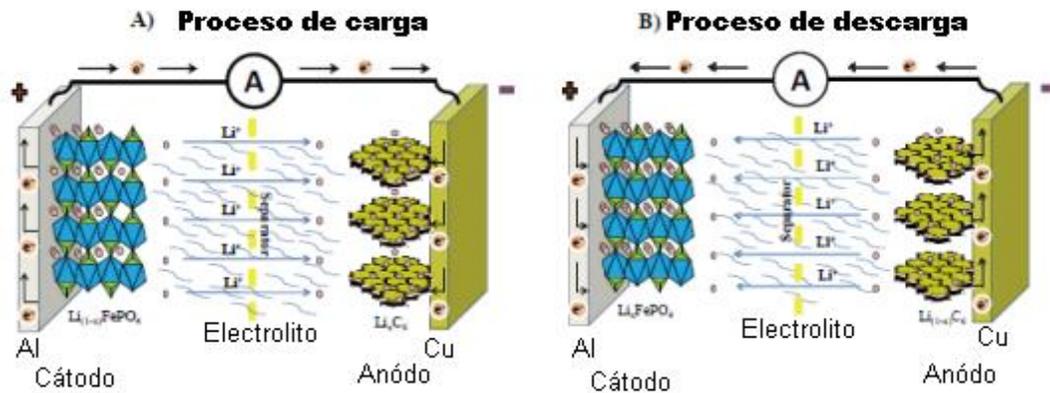


Figura N° 1: A) proceso de carga, B) proceso de descarga en una batería de ion litio [4]

En una celda de ion litio durante la descarga los iones litio se desintercalan desde el material del ánodo y se transporta a través de un electrolito a través de una membrana permeable que es el separador y el ion litio se reinserta en el material catódico. Durante el proceso de carga los electrones se transfieren a través de un circuito externo suministrando energía eléctrica al dispositivo, la corriente es forzada en la dirección opuesta, y el litio se extrae del cátodo y se intercala en el material anódico.

El cátodo y el ánodo están normalmente en contacto con los colectores de corriente, el cual son láminas delgadas generalmente con alta conductividad eléctrica y que puede soportar los potenciales del ánodo y el cátodo de las celdas. Un colector común que se utiliza actualmente en el cátodo es el aluminio y cobre en el ánodo. El electrolito utilizado en las pilas de ion litio es un disolvente orgánico (disolventes comunes incluyen carbonato de etileno, carbonato de dietilenglicol, carbonato de dimetilo y carbonato de propileno) con una sal de litio, tal como LiPF_6 , LiClO_4 , o

LiBOB. El separador es generalmente una película microporosa compuesta de polietileno o polipropileno o una combinación de los dos. Es importante que el separador sea un buen conductor iónico pero eléctricamente aislante. Una característica de seguridad común de este separador es el cierre de los poros a través de la fusión del separador si existe un calor excesivo que se genera en la batería (120 ° C). El cierre de los poros del separador está diseñado para reducir la velocidad de migración y evitar cortocircuito y la ruptura de la batería [5].

3.1.1 Descripción del Materiales Catódicos y Anódicos

Materiales Catódicos

El trabajo en baterías recargable de ion litio fue publicado por primera vez por Whittingham en 1976 [6] mostró la reversibilidad de intercalación del litio con el material catódico de TiS_2 . Varias familias de materiales catódicos se han desarrollado desde entonces para las baterías de litio. El más común material en este momento sigue siendo LiCoO_2 , que fue estudiado por primera vez por Goodenough en su laboratorio en 1980 [7]. Debido al alto costo de cobalto y también la inestabilidad de Li_xCoO_2 para $x < 0,5$, varios otros materiales se están desarrollando como LiMO_2 (donde $M = \text{Ni, Mn, o V}$), también muchas combinaciones de diferentes metales de transición han sido probados. Dos materiales importantes son el $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, los cuales muestran muy buenas características de ciclabilidad, pero el último tiene mejores características de seguridad [7].

El sistema LiMn_2O_4 como espinela de manganeso, también se ha estudiado a fondo debido a las características de seguridad, alta capacidad, alta velocidad de carga y bajo costo.

Los materiales catódicos tipo olivino (LiMPO_4 , con $M = \text{Fe, Mn, Co}$) son también de gran interés, especialmente LiFePO_4 , debido a su alta seguridad, características ambientales, y buena ciclabilidad. El LiFePO_4 es también una alternativa más barata debido a la sustitución de cobalto por hierro. Este material es el tema central de este trabajo, por lo que se dará una visión más detallada sobre su estructura y operación

en la siguiente sección. Otro material de fosfato, que podría llegar a ser más popular en el futuro es el monoclinico $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ donde dos moles por unidad funcional puede ser reversible dando una capacidad de 130 mAh / g y un voltaje medio de 3,8 V vs Li / Li^+ , la extracción del último ion litio tiene lugar a 4,6 V y que parece ser energéticamente desfavorable, exhibiendo una gran sobretensión. Sin embargo, es posible quitar los tres átomos de Li, dando 175 mAh / g. Si se mejora la cinética y la ciclabilidad de esta reacción este podría ser uno de los mejores materiales catódicos [8]. En la tabla N°1 se hace una comparación sobre los materiales catódicos desarrollados:

Material	Promedio E (V)	Rango reversible X	Capacidad (mAh/g)	Densidad energía (Wh/kg)
Li_xCoO_2	4.0	$0.5 < x < 1.0$	137	548
Li_xNiO_2	3.8	$0.5 \leq x \leq 1.0$	137	521
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.20}\text{O}_2$	3.9	$0.4 \leq x \leq 1.0$	164	640
$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	3.8	$0.3 \leq x \leq 1.0$	200	760
$\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$	3.0	$1.0 \leq x \leq 2.0$	143	428
Li_xFePO_4	3.5	$0.0 \leq x \leq 1.0$	170	595
$\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$	3.8	$0.0 \leq x \leq 3.0$	175	665

Tabla N°1: Materiales catódicos, con capacidades específicas y las densidades de energía [8].

Materiales anódicos

El Litio metálico era el primer material anódico utilizado en una batería de litio y por una buena razón: su capacidad específica es muy alta 3860 mAh / g. Sin embargo, en las baterías recargables no es una buena alternativa de tener el litio metálico debido a su inestabilidad frente al electrolito líquido. El litio es químicamente reactivo con el electrolito no acuosa. Esto da como resultado la reactividad en una capa de pasivación en el ánodo de litio metálico, lo que conduce a un bañado no uniforme de litio durante la carga. Así, las dendritas de litio pueden formar y pueden crecer a través del separador, provocando el riesgo del fracaso de las celdas debido a un cortocircuito [9].

Hoy en día, el ánodo más ampliamente utilizado en las baterías de iones de litio es carbono gráfico. Se encontró que el grafito se intercala reversiblemente con el ion litio en un electrolito polimérico en 1983 [10]. El grafito es una estructura de capas, lo que permite intercalación de litio entre las capas con una capacidad teórica específica de 372 mAh / g que corresponde a una estequiometría LiC_6 .

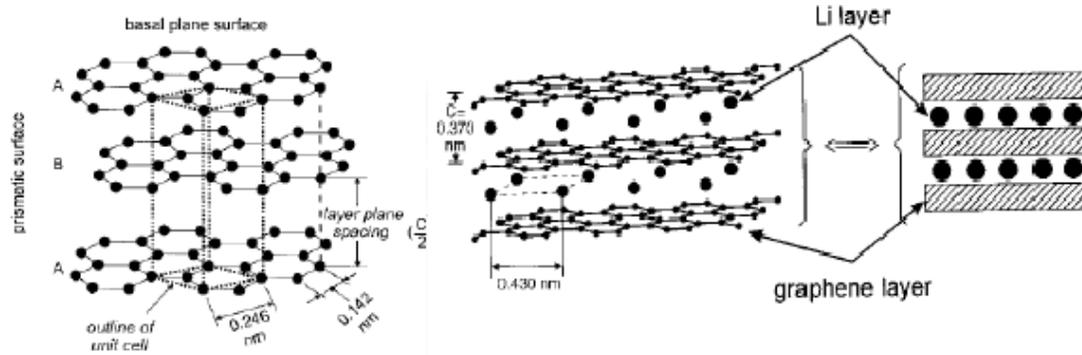
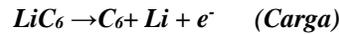
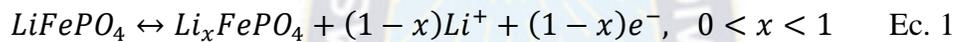


Figura N° 2: Estructura del carbono tipo grafito (espaciado interlamina $c/2 = 3,35\text{\AA}$) (izquierda), la incorporación de iones litio aumenta el parámetro c ($c/2 = 3,75\text{\AA}$) (derecha) [32].

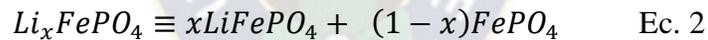
Otro tipo de material tipo espinela, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ está bajo consideración para un ánodo de alta potencia en las celdas de ion litio, ya que su potencial de carga es de alrededor de 1,55 V vs litio, de modo que no hay peligro de deposición de litio metálico. Sin embargo, el uso de este material como un ánodo reduciría la tensión general de la celda y la capacidad de este material es sólo 160 mAh / g [11]. Otros Ánodos incluyen aleaciones binarias de litio (Li-Al, Li-Si, Li-Sn, Ge-Li), donde todos tienen mayores capacidades específicas que el grafito (Li-Si, en $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ tiene una capacidad de 4200 mAh / g y Li-Ge en $\text{Li}_{22}\text{Ge}_5$ tiene una capacidad de 1600 mAh / g). Sin embargo, estos compuestos experimentan cambios cristalográficos y también de expansión volumétrica cuando está aleado con litio. Por lo tanto, sólo las partículas nanométricas o películas han tenido éxito y el ciclo de vida ha sido limitado. Graetz desarrollo películas delgadas amorfas de tamaño nanométrico, que tiene 2000 mAh / g y 1700 mAh / g, para las películas de Si y Ge, respectivamente, por más de 50 ciclos de vida [11, 12].

3.1.2 Síntesis de material catódicos $LiFePO_4$

El fosfato de hierro Litio ($LiFePO_4$) es un material de tipo olivino con la estructura triphylite, que es un mineral de fosfato se encuentran en la tierra. Sin embargo, no se había investigado electroquímicamente hasta que Padhi lo hizo en 1997 [13], quien fue capaz de extraer e insertar el litio electroquímicamente en la red cristalina, con el logro de 100 a 110 mAh / g de capacidad en comparación con el valor teórico de 170 mAh / g. Quien mostraro que se trataba de un electrodo prometedor, pero que se requerirían más esfuerzos para mejorar la capacidad de velocidad y acercarse a la capacidad teórica. Esto corresponde a una capacidad de inserción y desinserción molar de Li, según la ecuación:



donde en Li_xFePO_4 a temperatura ambiente está compuesto de dos fases [14], una triphylite $LiFePO_4$ fase litiada, y una fase deslitiada $FePO_4$:



El $LiFePO_4$ vs el litio tiene un potencial de 3,4 V [15], que es ligeramente inferior que el $LiMO_2$ como materiales catódicos donde ($M = Co, Ni, Mn$), pero sigue siendo una posibilidad razonablemente alta. Otros similares de fosfatos de litio fueron incluidos con metales de transición, $LiMPO_4$ donde ($M = Co, Ni, Mn, Cu$) son también materiales catódicos posibles para baterías de ion litio. Tanto $LiMnPO_4$ y $LiCoPO_4$ tienen un potencial vs litio (4,1 V y 4,8 V, respectivamente) [16, 17], lo que podría resultar en mayor densidad de energía que el $LiFePO_4$, pero el $LiCoO_2$ todavía es el material catódico más comúnmente utilizado en las baterías de ion litio. Las ventajas de $LiFePO_4$ como material catódico es menos peligroso para el medio ambiente, no tóxico y también es económico [18]. La sustitución de Co o Ni por Fe es especialmente ventajoso ya que el Fe es un elemento mucho más común y es por lo tanto relativamente barato. El $LiFePO_4$ también es especialmente favorable para su

seguridad y las características de termo estabilidad. Esto es especialmente importante para la construcción de baterías más grandes, o incluso para las pequeñas baterías diseñadas para aplicaciones médicas donde la seguridad es de suma importancia.

La capacidad del material catódico depende de las cantidades de impurezas e incluyendo Fe, fosfitos y también impurezas en el electrolito que puedan existir. Uno de los problemas es la disolución de hierro especialmente a temperaturas elevadas en presencia de agua o contaminantes de ácidos [19, 20]. Estos materiales pueden ser sintetizados por varios métodos como sol-gel, hidrotermal, poliol, spray pirolisis, reacción del estado sólido [20-21]. Para este trabajo se obtendrá materiales de LiFePO_4 mediante el proceso hidrotermal.

Investigaciones realizadas mediante el proceso hidrotermal muestran que la deficiencia de Li en el proceso de preparación da lugar a una ocupación parcial de los sitios de Li, Fe, formando el defecto de $\text{Fe}'_{\text{Li}} + \text{V}'_{\text{Li}}$ dando la reacción de Kroger-Vink. Por lo tanto, la fórmula química cambia a $\text{Li}_{1-2x}\text{Fe}_x\text{FePO}_4$ o en forma cerrada, $\text{Li}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{PO}_4$ [22]. Este defecto ha sido también observado en muestras sintetizado por debajo de temperaturas de 200°C . A concentración de $x > 3\%$, este precipita bajo la forma de sarcopside, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. El defecto de $\text{Fe}'_{\text{Li}} + \text{V}'_{\text{Li}}$ tiene efectos dramáticos sobre las propiedades electroquímicas puesto que bloquea el canal de Li en el que se encuentra. Al contrario, un exceso de Li en el proceso de preparación da como resultados la formación de Li_3PO_4 en la superficie de las partículas de LiFePO_4 . Las consecuencias sobre las propiedades electroquímicas son mucho menos dramáticas donde permanecen abierto el canal de Li, pero aún así la impureza es una masa inerte que reduce la capacidad.

Estructura Atómica

LiFePO_4 es conocido por su sistema de dos fases triphylite la fase litiado y una fase deslitiado. Ambas fases son de estructuras olivino de tipo ortorrómbico con el grupo de Pnma siendo las diferencias con la presencia de cadenas de litio en la estructura triphylite, que cambie la celda unidad del cristal. La Figura 3 muestra las celdas unitarias de las dos estructuras. Como triphylite (LiFePO_4) la fase litiada y la

segunda fase (FePO_4) fase deslitiada encontrándose en un 7% en volumen como la fase de FePO_4 [23]. Los parámetros de red para cada fase se muestran en la tabla N° 2

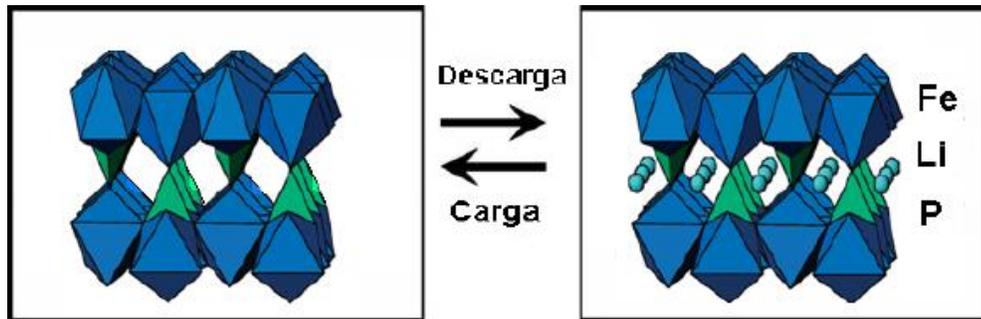


Figura N° 3: Estructura del FePO_4 , y del LiFePO_4 antes y después del proceso de carga / descarga (la dirección del eje b de la celda unidad es correspondiente con el eje de transporte de iones litio) [23]

Fase	LiFePO_4	FePO_4
a (Å)	10.329	9.814
b (Å)	6.007	5.789
c (Å)	4.691	4.782
Vol. (Å ³)	291.1	271.7

Tabla N° 2: parámetros de celda de las fase LiFePO_4 y FePO_4 [23].

Dentro las investigaciones realizadas del sistema LiFePO_4 como material catódico obtenidos por distintos métodos confirman que debe tener una orientación preferencial en dirección del eje b de parámetros de la celda unidad y con una orientación en el plano (020) para favorecer la difusión o migración del ion litio[24].

Una preocupación importante sobre el rendimiento de este material catódico es su baja conductividad eléctrica [25, 26]. Donde el LiFePO_4 presenta en ausencia de carbono una conductividad eléctrica de $10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$ [27, 28], que es un valor bastante bajo en comparación con la $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ conductividad eléctrica del LiCoO_2 [29]. Gran parte de los trabajos realizados hasta la fecha fue para mejorar el rendimiento eléctrico del LiFePO_4 , realizando el control de tamaño y morfología de la partícula [30], la adición de carbono en el material catódico [31, 32] o por dopaje [33].

3.1.3 Recubrimiento con Carbón al LiFePO_4

El LiFePO_4 es un material aislante donde se encontró inicialmente una baja capacidad como material catódico e incluso cuando se mezcla con aditivos de carbono. Sin embargo, varios métodos de recubrimiento de carbono han demostrado ser útiles dando una buena ciclabilidad electroquímica y acercándose cada vez más a la capacidad teórica del LiFePO_4 a temperatura ambiente. El recubrimiento de carbono se demostró por primera vez por Ravet [34], quien realizó el $\text{LiFePO}_4 / \text{C}$ mediante la mezcla de los precursores con un gel de compuestos orgánicos como fuente de carbono durante la síntesis del material, lo que resulta en la minimización del tamaño de partícula y el contacto íntimo de carbono, logrando 162 mAh / g a una tasa de descarga de $\text{C}/10$ (95% de litio accesible) y 153 mAh / g en $\text{C} / 2$ (90% de litio accesible) [35]. En este caso, el contenido de carbono en el material compuesto era del 15%. Otra técnica de recubrimiento de carbono permite un rendimiento similar, con contenidos inferiores de carbono.

Debido a la capacidad relativamente baja del LiFePO_4 , muchos métodos de transformación han sido intentados con el fin de mejorar su rendimiento, la minimización del tamaño de partícula es una forma de reducir la longitud de las vías de difusión del ión litio en el material [36].

3.1.4 Síntesis del Sistema $\text{Li:Fe:P} = x:1:1$ por el Método Hidrotermal

Síntesis Hidrotermal

La síntesis hidrotermal es un proceso químico que se realiza en solución acuosa con precursores mixtos por encima de la temperatura de ebullición del agua donde es posible evitar la calcinación y obtener polvos puros LiFePO_4 directamente de la solución calentada. Sin embargo si se desea realizar el recubrimiento con carbono es necesario llevar a cabo la calcinación a temperaturas más altas. Durante la síntesis hidrotermal el agua calentada acelera la difusión de partículas y el crecimiento de cristales se transforma en un proceso relativamente rápido. La síntesis hidrotermal se lleva a cabo en un sistema cerrado llamado autoclave y hay menos interacción con el ambiente por lo tanto la síntesis es limpia y relativamente de bajo costo.

Este método se puede utilizar para producir polvos con alta uniformidad y pureza [37-38], actualmente se utiliza en la síntesis de óxidos, silicatos, y algunos compuestos específicos con características únicas. La síntesis hidrotermal fue utilizado por primera vez por Yang et al. [39-40], para preparar polvos LiFePO_4 . La síntesis comienza con la preparación de la mezcla de los precursores con la estequiométrica exacta en una solución acuosa después de la homogenización la mezcla de la solución es tratado en un autoclave a una temperatura por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, generalmente entre $120 - 220\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo de $5 - 10\text{ h}$, para su calcinación debe llevarse a cabo a temperaturas elevadas tales como 400 a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por $0,5$ a 12 h en atmósfera de N_2 o atmósfera de argón con el fin de cristalizar el producto o carbonizar el carbono [41, 42-43].

4. JUSTIFICACIÓN

Dado que Bolivia tiene entre sus recursos naturales el Litio, Fosforo y Hierro, se ve necesario desarrollar una evaluación de los procesos de obtención de electrodos de LiFePO_4 , dado que este electrodo podría algún día ser producido en nuestro país. No se identifica ningún trabajo de estudio de materiales catódicos tipo phillipsita en Bolivia, en especial es importante desarrollar métodos de obtención del material que podrían tener una potencialidad para su aplicación industrial.

5. OBJETIVOS

5.1 OBJETIVO GENERAL

Desarrollar la obtención, caracterización estructural y electroquímica del material catódico del sistema Li:Fe:P para baterías de potencia de ión litio.

5.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Optimizar el proceso de obtención del material catódico LiFePO_4 en función de la relación molar $x\text{Li:1Fe}$ (con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$) y del pH.

- b) Caracterizar estructuralmente los materiales catódicos del sistema $x\text{Li}:1\text{Fe}:1\text{P}$, con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$, por las técnicas de DRX, SEM e ICP.
- c) Diseñar y construir una celda electroquímica de prueba
- d) Optimizar los procesos de carga y descarga de la celda electroquímica de prueba
- e) Desarrollar una evaluación preliminar de carga y descarga del producto más óptimo de LiFePO_4 obtenido, en la celda electroquímica de prueba.

6. METODOLOGÍA

6.1 Parte Experimental

6.1.1 Síntesis del Sistema $x\text{Li}:1\text{Fe}:1\text{P}$.

El material LiFePO_4 fue preparado mediante el proceso hidrotermal que consiste en una mezcla de hierro (II) a partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Sigma–Aldrich), fosfato a partir de H_3PO_4 (85 wt.% solution) y Litio a partir de carbonato de litio Li_2CO_3 (99.9% Sigma–Aldrich). Los precursores de partida fueron disueltos en agua destilada como primer paso y posteriormente se realizó una mezcla de las tres disoluciones, el pH fue regulado con hidróxido de amonio, se realizaron dos series de síntesis para observar el cambio de la cristalinidad y tamaño de partícula, la primera serie consiste en obtener el mejor producto que se pueda obtener a una relación molar de litio para el proceso de litiación, se toma como variables para la primera serie la concentración de Litio con respecto al hierro $x\text{Li}:\text{Fe}$ manteniendo constante la temperatura, tiempo y pH y la segunda serie consiste en variar el pH al mejor producto obtenido de la primera serie, manteniendo constante la concentración de litio, temperatura y tiempo como se observa en la tabla N° 3.

a) PRIMERA SERIE
 Condiciones: $t=18h$, $T=170^{\circ}C$, $pH=8.44$
 ctte.

No Muestra	Litio X (mol)	Fe (mol)
1	0.25	1.00
2	0.50	1.00
3	0.75	1.00
4	1.00	1.00
5	2.00	1.00
6	3.00	1.00

b) SEGUNDA SERIE
 Condiciones: $t = 18 h$, $T = 170^{\circ}C$, $C_{Li} = 3.00$
 ctte

No Muestra	pH	C_{Li} (mol)
1	8.44	3.00
2	7.00	3.00
3	6.00	3.00
4	5.00	3.00

Tabla No 3: Parámetros fundamentales de síntesis del sistema $xLi:1Fe:1P$, a) primera serie, b) segunda serie.

6.2 Métodos de Caracterización Estructural

6.2.1 Difracción de Rayos X

Los difractogramas del sistema $Li:Fe:P$ de cada producto fueron obtenidos mediante la técnica de difracción en polvo, usando el equipo **Rigaku-Geiger** con fuente de cobre ($Cu/K\alpha_1 = 1.54\text{Å}$).



Figura N° 4: Equipo de Difractómetro Rigaku Geigerflex, Laboratorio de Geología–UMSA.

Todos los difractogramas han sido comparados con los patrones indexados en los archivos de difracción en polvo para minerales mediante el software Xpert hihgScore. Los resultados que se obtienen de este método de caracterización son la cristalinidad de las fases cristalinas presentes y el tamaño promedio de microdominio cristalino. El tamaño promedio de microdominio cristalino fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer (Ec. 3) con un error aproximado del 5 % .

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ec. 3}$$

Donde:

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.87

λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{Cu} = 0.154056 \text{ nm}$)

θ es la posición del pico de difracción.

β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra *FWHM*.

6.2.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Las microimágenes de los productos del sistema Li:Fe:P fueron obtenidas con el equipo SEM-EDS Philips. Se tomaron en promedio 10 micro imágenes de cada producto de xLi:1Fe:1P en magnificaciones en el rango de 1000X-10000X y un voltaje de aceleración de electrones de 10-15kV. Los resultados que provienen de éste método de caracterización son la morfología y distribución del tamaño de las partículas del sólido a escala micrométrica.



Figura N° 5: Equipo de SEM , PHILIPS/FEI XL-30, IMETMAT–UMSA.

6.2.3 Análisis Espectroscopia de Plasma de Inducción (ICP)

Esta técnica nos sirve para corroborar el análisis químico del contenido del material catódico o la composición porcentual del material. Los resultados que provienen de esta técnica nos servirá para conseguir la estequiometría adecuada del proceso de síntesis y corroborar el porcentaje adecuado de los elementos que se encuentren en el producto para verificar si se llevara a cabo los proceso electroquímicos que dependen de la cantidad de los elementos necesarios que se encuentren en estos.

6.2 Caracterización Electroquímica

6.2.1 Construcción y Elaboración de una Celda Electroquímica de Prueba

Para la caracterización electroquímica existe varios métodos y técnicas pero en este trabajo solo se empleara dos técnicas que son la ciclovolametría y mediadas galvanostáticas/modo carga – descarga, para este último se necesita una celda electroquímica de prueba, viendo esta necesidad de emplear una celda de prueba se realizara el diseño y construcción de una celda electroquímica de prueba para este tipo de procesos ya que el material empleado no debe ser costoso, la construcción

debe ser rápido con materiales económicos talque tiene que cumplir las condiciones adecuadas para que no exista la evaporación del electrolito y el contacto con el aire.

6.2.2 Proceso de Optimización de Carga – Descarga

Para el proceso de optimización de carga y descarga se realiza con el equipo POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO GAMRY REFERENCE 600, para este proceso se realizaron con una batería comercial (figura N° 13) y con materiales comerciales de LiCoO_2 (99.9% Sigma- Aldrich), con una solución electrolítica de carbonato de etileno, dimetil carbonato y como ánodo se utilizo el grafito (Sigma- Aldrich).

Los resultados que provienen de este método servirán para realizar los procesos de optimización de carga – descarga e identificar el comportamiento de la celda electroquímica de prueba construida.



Figura N° 6: Equipo Potenciostato/Galvanostato GAMRY REFERENCE 600

6.2.3 Evaluación Preliminar de Carga-Descarga de LiFePO_4 vs Grafito.

En el producto más óptimo se realizo el proceso de carga y descarga frente al grafito en celda de prueba ya construida y estandarizada teniendo ya en cuenta que no existen las interacciones externas con los electrodos y electrolito. Los resultados de este proceso nos servirán para corroborar que el material catódico sintetizado

mediante el proceso hidrotermal puede realizar los procesos de intercalación frente al grafito, ya que se ensambla una celda de ion litio de LiFePO_4 .

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Proceso de Estandarización del Método de Síntesis del LiFePO_4

7.1.1 Caracterización estructural de los productos en el sistema $\text{Li:Fe:P} = x:1:1$, con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$.

7.1.1.1 Difracción de Rayos X

Mediante el equipo de DRX se obtuvieron difractogramas de difracción de rayos X del sistema $\text{Li:Fe:P} = x:1:1$ con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$ (primera serie) y para el producto óptimo con relación molar $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ con la variación de $\text{pH} = 8.0, 7.0, 6.0, 5.0$ (segunda serie), donde se puede observar la identificación de los picos característicos de las fases cuando se incrementa la cantidad de litio en la estructura se varía el pH .

Los difractos fueron evaluados a partir del software X-Pert de Philips de la base de datos del software con la ficha 00-040-1490 para su caracterización por comparación. En la figura N° 7 de la **primera serie** puede observarse como los picos característicos de la fase $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ van desapareciendo a medida que ocurre la litiación, pero al mismo tiempo como los picos característicos del sistema LiFePO_4 son cada vez más intensos consistentes con los procesos de litiación, así mismo se identifica que la cristalinidad de los productos obtenidos con mayor contenido de litio es mayor.

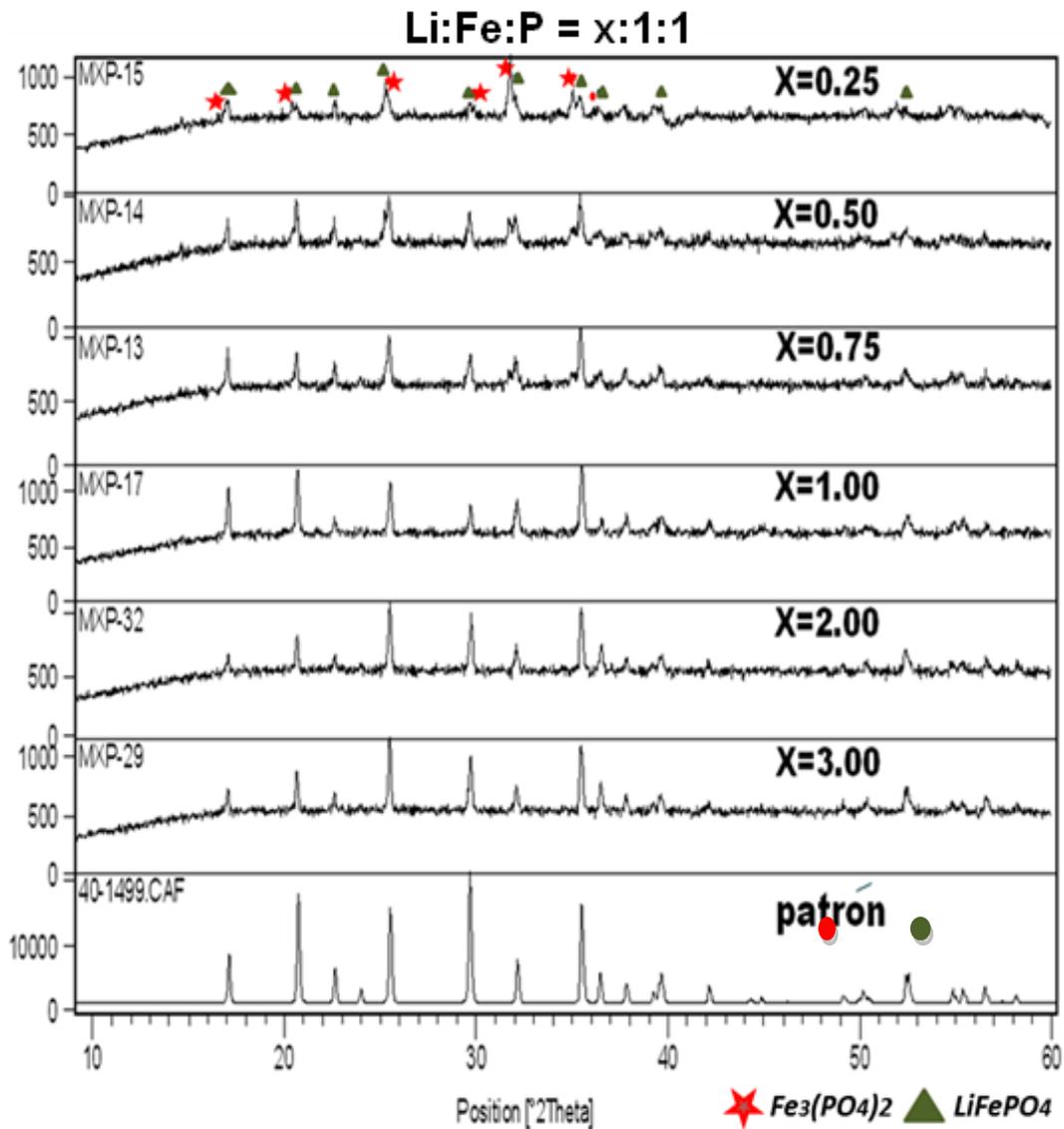


Figura N° 7: Espectro de DRX de los productos obtenidos a diferentes relaciones molares $xLi : 1 Fe : 1 P$ con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$, se identifica el incremento de la señal $2\theta = 32.3^\circ$ correspondiente a la fase $LiFePO_4$.

En el difractograma puede observarse que el producto optimizado se encuentra para las condiciones de síntesis donde la relación molar $xLi:1Fe$ es de 3.00:1.00, así mismo, este producto es el que presenta la mejor cristalinidad, este análisis nos sirve para realizar la segunda serie en función del pH.

En la figura N° 8, puede observarse el comportamiento de las fases de la serie 1 donde puede observarse como se va incrementando el % de LiFePO_4 a medida que ocurre el proceso de litación en el proceso de síntesis, pero por otro lado puede observarse como la cantidad de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ va desapareciendo para favorecer la fase de LiFePO_4 , estos resultados de la composición porcentual de las fases presentes en la serie 1 fueron obtenidos a partir de los datos DRX, donde se observa el comportamiento de fases, en la tabla N° 4, donde se presenta los porcentajes de las fases presentes, estos resultados son comparables con las micro imágenes obtenidas de SEM dándonos resultados como es favorecida la cristalinidad del producto a medida que ocurre la litación para luego comparar con los resultados que provienen del análisis de ICP de los productos más óptimos de las dos series.

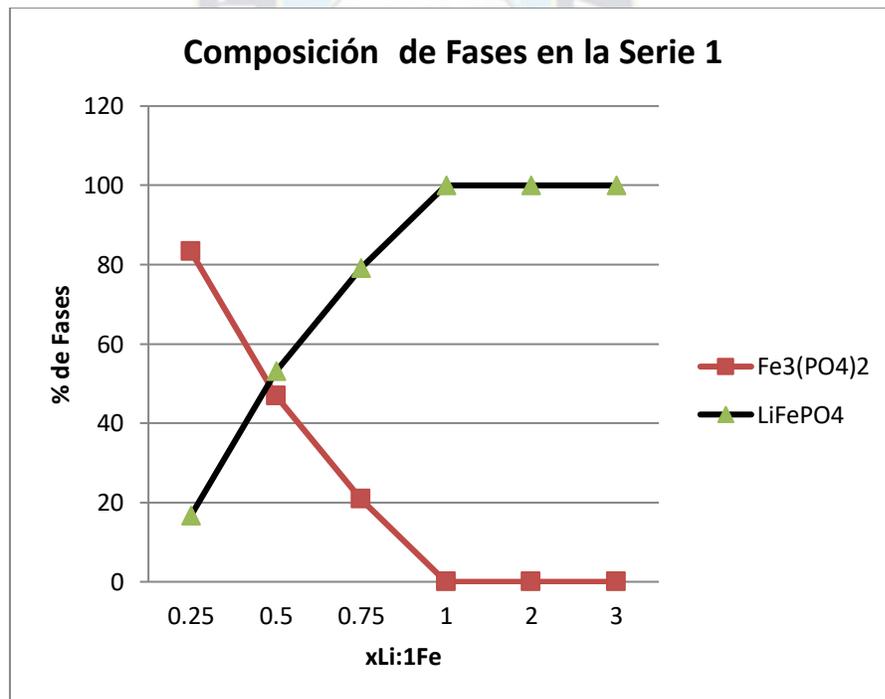


Figura N° 8: Relación en la composición de fases en la formación de estructuras cristalinas de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ y LiFePO_4 en la Serie 1

Rel. Molar X Li : 1Fe	Li ₃ (PO ₄) ₂ %	LiFePO ₄ %
0,25	83,3	16,7
0,5	46,9	53,1
0,75	20,8	79,2
1	0	100
2	0	100
3	0	100

Tabla N° 4: Relación de porcentual de fases presentes con respecto a los resultados de DRX

Usando los valores de los Patrones de difracción de rayos X, se estimo el tamaño promedio de cristal o micro dominios cristalinos empleando la ecuación de Scherrer:

$$d_{XRD} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

K es el factor de forma del cristal y su valor es de 0.87,

λ es la Longitud de onda de la radiación utilizada ($\lambda_{Cu} = 1.54056 \text{ \AA}$)

θ es la posición del pico de difracción.

β es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra *FWHM*.

Estos resultados se observa en la tabla N° 5:

Nuestras xLi:1Fe	X=0.25	X=0.50	X=0.75	X=1.00	X=2.00	X=3.00
Microdominio \AA	10.340	10.344	10.899	11.847	11.847	13.865

Tabla N°5: Tamaño promedio de microdominios cristalinos de la serie 1 del sistema Li:Fe:P = x:1:1 con el incremento de litio.

El tamaño del micro dominio cristalino es donde se lleva a cabo la difracción de rayos-X, es decir el volumen de material en donde es posible aplicar rigurosamente la

operación de simetría de traslación. Se observa claramente que el tamaño de los microdominios cristalinos va incrementándose en los productos de la serie 1 del sistema $Li:Fe:P = x:1:1$ conforme se incrementa la relación molar de litio, hasta una relación molar 3.00:1.00 de litio con respecto de Fe estos resultados son consistentes con el incremento del litio en el sistema, dado que a mayor contenido de litio se favorece la presencia de la fase $LiFePO_4$, la cual presenta una mejor cristalinidad que la fase deslitiada ($FePO_4$). Estos resultados serán analizados en función al tamaño promedio de partícula que provienen de las imágenes de SEM.

En la tabla N° 6, se observa los resultados obtenidos de las relaciones molares a partir de las fases presentes mediante la difracción de rayos donde puede observarse como fue evolucionando el sistema $LiFePO_4$ a medida que ocurre el proceso de litiación dándonos como resultados una relación molar de 1,00:1,00 con respecto al DRX, analizando esta tabla puede observarse que existe un máximo de cantidad de litio que puede ingresar a la estructura según la relación molar que se observa, esto es consistente con los DRX de la serie 1 donde la deficiencia de litio en el proceso de síntesis nos lleva a obtener productos que favorezcan más a $Fe_3(PO_4)_2$ y desfavoreciendo la formación de $LiFePO_4$.

Rel. Molar de partida xLi:1Fe	Rel. Molar obtenido de DRX xLi:1Fe
0,25:1,00	0,06:1,00
0,50:1,00	0,28:1,00
0,75:100	0,56:1,00
1,00:1,00	1,00:1,00
2,00:1,00	1,00:1,00
3,00:1,00	1,00:1,00

Tabla N° 6: Relación molar comparativa entre el de partida en el sistema $Li:Fe:P = x:1:1$ y el obtenido a partir del porcentaje de las fases presentes en DRX

Para la **segunda serie** se puede observar sus difractogramas en la figura N° 9, donde todos los productos presentan una buena cristalinidad, pero a pH menores se favorece

el crecimiento en las direcciones preferenciales de los planos con dirección al eje b en el plano (020) y en dirección del eje a en el plano (200) dándonos como resultados crecimientos en forma de cubos, esto es consistente con las micro imágenes de la figura N° 11.

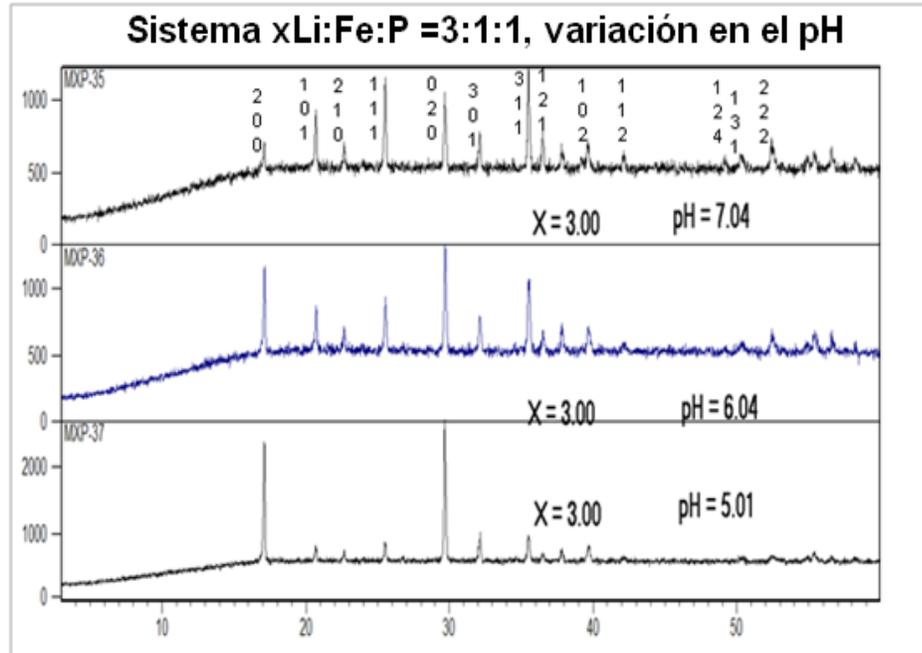


Figura N° 9: Espectro de DRX de la serie 2 del sistema $xLi:Fe:P = 3:1:1$ en función del pH con pH = 8.0 : 7.0 : 6.0 : 5.0.

Usando los valores de DRX de la figura N° 9 se estimaron el tamaño de microdominios cristalinos con la ecuación de Scherrer en función del pH donde puede observarse en la tabla N° 7 que para el rango de pH de 8,44 a 6,00 el tamaño del microdominio no se ve afectado por el cambio del pH, no obstante para pH de 6,00, se identifica una disminución considerable del mismo.

Nuestras pH	8.44	7.00	6.00	5.00
Microdominio Å	13.865	13.865	13.865	11.846

Tabla N° 7: Tamaño promedio de microdominios cristalinos de la serie 2 del sistema $xLi:Fe:P = 3:1:1$ en función del pH.

7.1.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Micro imágenes de la primera serie fueron tomadas para distintos productos del sistema $Li:Fe:P = x:1:1$ con $x = 0.25; 0.50; 0.75; 1.00; 2.00; 3.00$:

Primera serie:

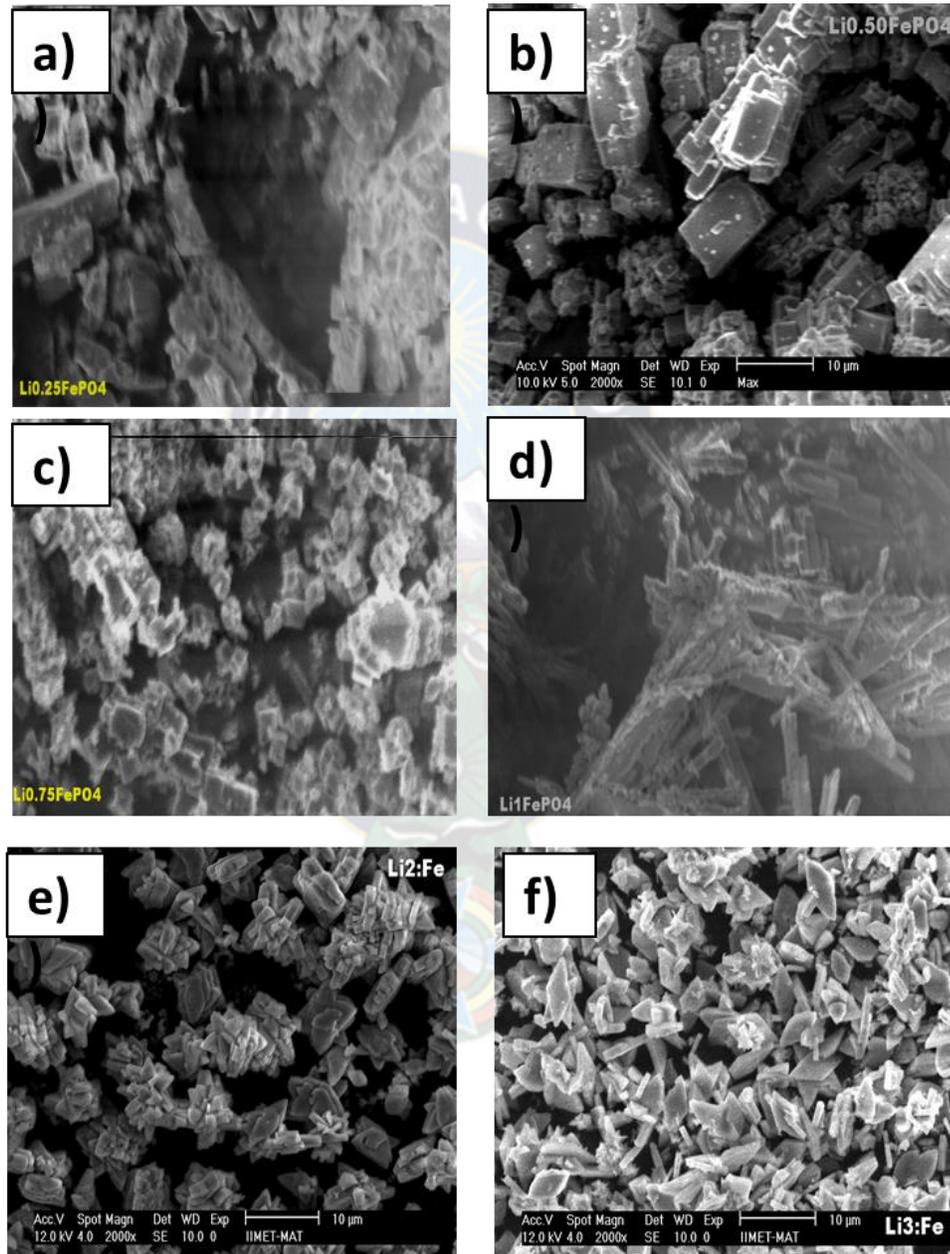


Figura N° 10: Micro imágenes SEM de la primera serie del sistema $xLi:1Fe:1P$ con $x=0.25$ a), $x=0.50$ b), $x=0.75$ c), $x=1.00$ d), $x=2.00$ e), $x=3.00$ f).

En las micro imágenes de la figura N° 10 puede observarse que: el tamaño promedio de las partículas disminuyen considerablemente, con forme incrementa la relación de xLi:1Fe, por otro lado, se identifica que las partículas con alta cristalinidad van en incremento con relación a partículas irregulares, esto es consistente con la presencia de dos fases en los productos (Fe₃(PO₄)₂, amorfo y LiFePO₄ cristalino), de hecho los productos obtenidos con la relación xLi:1Fe de 2,00:1,00 y de 3,00:1,00 presentan partículas de menor tamaño y de muy buen habito cristalino, identificándose claramente planos muy bien definidos, finalmente es de notar que en todos los caso, pero en especial para altas relaciones molares xLi:1Fe, se favorece la formación de cúmulos de partículas, esto implica que el crecimiento simultaneo de muchos cristales es favorecido a estas relaciones molares altas de xLi:1Fe.

<i>Relación molar xLi:1Fe</i>	<i>Ecuación de Scherrer Promedio microdominio D (Å)</i>	<i>Tamaño de partícula medio SEM d (µm)</i>
0.25:1.00	10.340	30
0.50:1.00	10.344	15
0.75:1.00	16.746	10
1.00:1.00	11.847	5
2.00:1.00	11.847	5
3.00:1.00	13.865	2.5

Tabla N° 8: Comparación de Microdominios cristalinos y tamaño de partícula de la serie I con diferentes relaciones molares xLi :1Fe.

En esta tabla N° 8 puede observarse como el tamaño de partícula va disminuyendo a medida que ocurre el proceso de litiación, pero también puede verse que el micro dominio cristalino va aumentando, estos dos elementos sinérgicos favorece la cristalinidad del producto final que es consistente con los difractogramas de DRX obtenidos.

Segunda serie:

En esta etapa puede observarse en la figura N° 11 que: los productos son en general altamente homogéneos, se observa que ha mediada se va disminuyendo el pH el

tamaño de partícula se incrementa, el producto con menor distribución de tamaños corresponde al de $\text{pH} = 7.0$, finalmente se observa que el habito cristalino va cambiando fuertemente con forme se disminuye el pH , generándose muy pocos planos facetados para pH menores, consistente con un crecimiento mas unidireccional, y en consistencia con los espectros de DRX.

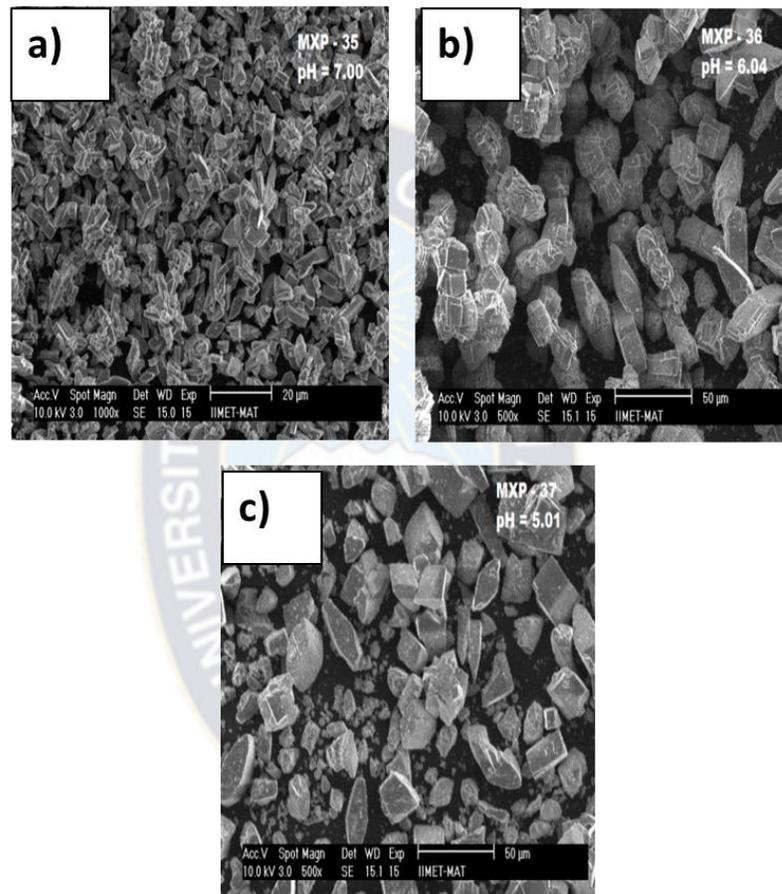


Figura N° 11: Micro imágenes SEM de la serie 2 del sistema $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ en función del pH : a) 7,00, b) 6,00, y c) 5,00.

En la tabla N° 9, puede observarse como el tamaño de partícula media crece con forme se disminuye el pH , obteniéndose partículas diez veces mas pequeñas a pH entre 7 a 8, pero con altos diámetros de microdominos cristalinos, lo cual sugiere la buena cristalinidad en los mismos.

Producto pH	Ecuación de Scherrer Promedio microdominio D (Å)	Tamaño de partícula medio SEM d (µm)
8.44	13.865	2.5
7.00	13.865	2.5
6.00	13.865	25
5.00	11.846	24

Tabla 9: Comparación de Microdominios cristalinos y tamaño de partícula de la serie 2 del sistema Li:Fe:P = 3:1:1 en función del pH.

7.1.1.3 Análisis Espectroscopia de Plasma de Inducción (ICP)

En la tabla N° 10, se observa los análisis obtenidos mediante la técnica de Análisis Espectroscopia de Plasma de Inducción (ICP) que fueron realizados a los productos mas óptimo del sistema $Li:Fe:P = 3:1:1$ de la serie 1 y la serie 2 donde se observa una diferencia grande con respecto a las dos series, esta variación de porcentajes de Litio, Hierro, Fosforo, Carbono y Azufre proviene del efecto del pH en el cual fue sintetizado el material catódico.

Muestra xLi: 1Fe	pH	%Li	%Fe	%P	%C	%S	Relación molar DRX	Relación molar ICP
3.00:1.00	8.47	3.921	21.972	14.709	0.4227	0.435	1,00:1,00	1,00:1,00
3,00: 1,00	7.30	1.720	17.200	11.788	0	0.120	1,00:1,00	0,83:1,00

Tabla N° 10: Análisis de ICP de los productos más óptimos y relación molar de xLi;1Fe, 3.00:1.00, comparados entre resultados de relación molar de DRX e ICP.

En este análisis puede observar que existe una desaparición del producto $Fe_3(PO_4)_2$ cuando la relación de Li y Hierro es 1,00:1,00 comparado con la relación molar obtenido de los datos de DRX como se muestra la tabla N° 6 favoreciendo la cristalinidad del producto cuando la cantidad de Litio se va incrementando hasta tres, esto para favor la formación de la estructura, morfología.

Los resultados obtenidos de la serie 1 a pH = 8.47 se observa que existe una cantidad adecuada de los precursores para los procesos electroquímicos, pero también existe cantidades de carbono que puede estar como carbonatos provenientes

del carbonato de litio que fue disuelta con ácido fosfórico, también se observa que existe una pequeña cantidad de azufre que puede estar como sulfatos en la estructura del material catódico, estas impurezas pueden afectar en la capacidad de descarga en los procesos electroquímicos, también puede ser las pequeñas aglomeraciones que se observaron en las micro imágenes SEM de la primera serie, para la segunda serie existe una decaída de concentración de los precursores necesarios para los procesos electroquímicos comparados con el análisis de ICP de la primera serie pero en este análisis ya no existe el porcentaje de carbono debido a que los carbonatos empiezan a precipitar a pH mayor a 8, pero también se observa una gran disminución del porcentaje de azufre debido a que ya no existe núcleos de nucleación para que puede ser atrapado por el rápido crecimiento de las partículas debido al pH, estos resultados demuestran que ya no debería existir aglomeraciones de acuerdo al pH porque se está realizando la síntesis a pH neutros y esto se observa en los productos obtenidos con mayor cristalinidad como se observa en las micro imágenes SEM de la serie 1.

Los resultados obtenidos por las técnicas mencionadas demuestran que es posible obtener el LiFePO_4 como material catódico por la ruta hidrotérmica los análisis realizados por DRX, SEM e ICP demuestran que se favorece los productos optimizados a altas relaciones molares Li:Fe (2.00:1.00 o 3.00:1.00) y a pH óptimo entre 6.5 a 7.0, donde se favorece la presencia de las especies aniónicas PO_4^{3-} , por otro lado a pH menores se favorece el crecimiento cristalino con una orientación definida en el plano abc que corresponde a la migración en dirección del eje b en el plano (020) pero puede existir crecimiento en dirección del eje a en el plano (200) probablemente por la presencia de HPO_4^{2-} , debido a la constante ionización de $K_3=2,2 \times 10^{-13}$ del ácido fosfórico ya que este fenómeno se favorece a pH ácidos por la presencia del HPO_4^{2-} .

7.2 Caracterización electroquímica

7.2.1 Celda electroquímica de Prueba

Diseño y construcción

Se realizó el diseño y construcción de una celda electroquímica de prueba como puede observarse en la figura N° 12, el dispositivo consta de las siguientes partes: una parte donde se aloja los electrodos y el electrolito, pernos y tuercas para el cierre hermético del sistema y para que no exista interacción con el ambiente, se utiliza un reten o oring de goma.

Este dispositivo está diseñado para realizar pruebas electroquímicas en modo galvanostático proceso de carga – descarga donde no puede ser usado para procesos de ciclabilidad.

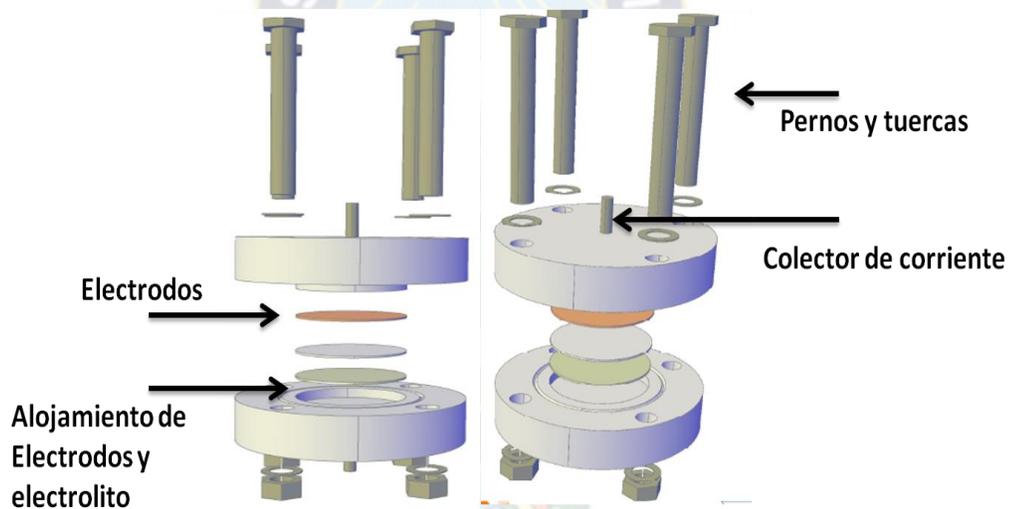


Figura N° 12: celda electroquímica de prueba

7.2.2 Proceso de Optimización de carga – descarga

Estandarización del potencioestado con una Batería comercial:

Para el proceso de optimización de la celda de prueba se realizó primero la estandarización del potencioestado con la carga y descarga de una batería comercial (LiCoO₂ – Grafito) como se indica en la figura N° 13.

Batería comercial de ion-litio NOKIA BL-4C



$C_c = 194,1 \text{ mAh}$
 $C_d = 190,1 \text{ mAh}$

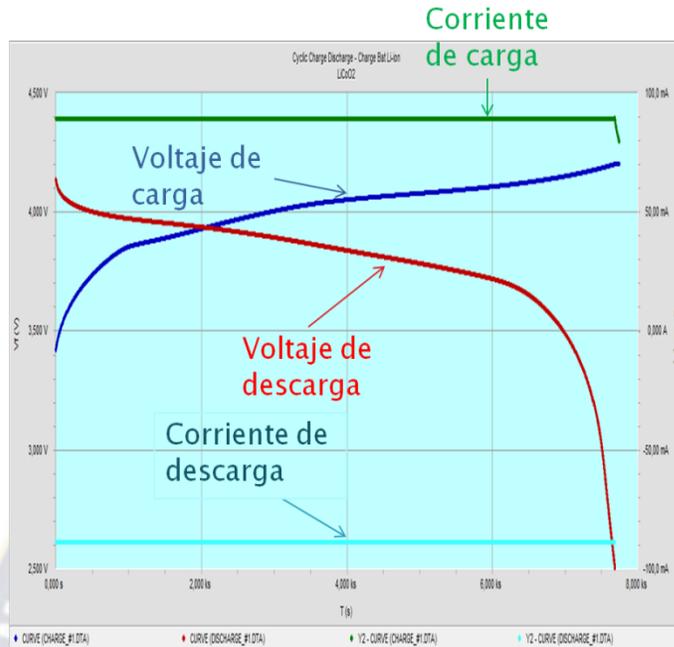


Figura N° 13: proceso de carga –descarga de una batería de ion litio.

En la figura N° 13 se observa que el proceso de carga-descarga es óptimo, es decir que la capacidad de carga es equivalente a la descarga, esto nos demuestra que es posible realizar los procesos de carga y descarga en el equipo Galvanoestato / Potencioestato Gamry refrence 600.

Este equipo es capaz de controlar el potencial de carga y la intensidad adecuada para los procesos de carga-descarga. En la figura N° 13 se observa como el potencial es incrementado hasta cierto nivel para luego seguir a un potencial constante, pero por otro lado puede verse que a medida que se mantiene constante la intensidad de corriente hasta cierto límite cuando el potencial empieza a ser constante la intensidad de corriente disminuye hasta llegar a cero es decir hasta que ya no le da más carga a la batería.

Proceso de carga y descarga con electrodos comerciales:

Ya obtenido el proceso de carga – descarga se sometió al proceso de armado de la celda ya construida para realizar los procesos electroquímicos. El material catódico fue preparado en relación 85:10:5 %p/p de LiCoO_2 : grafito: pvdf y luego fue

depositado en una lamina de Al como colector de corriente. Una vez ya depositado se seco durante 24 horas a una temperatura de 70°C.

El electrodo anódico fue preparado 90:10% p/p de grafito: pvdf respectivamente y depositado en una lamina de Cu como colector de corriente, se llevaron a los mismos tratamientos que el electrodo positivo.

El electrolito fue preparado en 1M de la sal de litio de LiPF_6 en una solución orgánica de Dimetil carbonato y carbonato de etileno en relación 1:1 en v/v utilizando como separador un papal filtro.

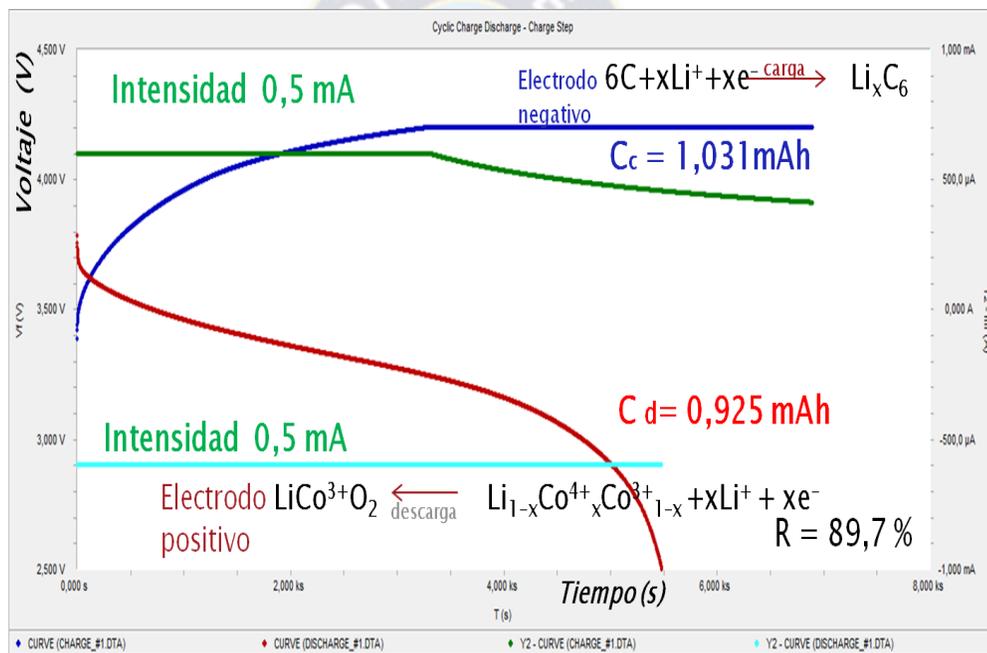


Figura N° 14: Proceso de carga –descarga de LiCoO_2 vs Grafito (materiales comerciales) en una celda electroquímica de prueba

En la figura N°14, puede observarse como el potencia se incrementa a medida que ocurre el proceso de carga (línea de color azul), es un proceso de deslitiación del material catódico favoreciendo el proceso de litiación en el material anódico, este proceso favorece el incremento del potencial del sistema debido a existe el fenómeno de polarización en los electrodos o por fenómenos de migración y difusión del ion litio, por otra parte puede observar como el potencial disminuye a medida que

ocurre el proceso de descarga donde se favorece la migración del material anódico hacia el cátodo.

Estos procesos depende de la preparación de los electrodos ya que esta fuertemente relacionado con el tamaño de partícula, conductividad eléctrica y conductividad iónica, si no son superados por lo menos estos tres factores puede favorecer el incremento del potencial del sistema, efecto que se observaría con el incremento rápido del voltaje en el proceso de carga.

7.2.3 Evaluación preliminar de Proceso Carga-Descarga de LiFePO_4 Sintetizado vs Grafito.

Se sometió al proceso de carga y descarga el material catódico LiFePO_4 sintetizado a relación molar Li:Fe de 3,00:1,00 y a pH de 7,00, en la celda electroquímica de prueba, el electrodo positivo fue preparado con material catódico en relación 80:15:5 %p/p de LiFePO_4 : grafito: pvdf y luego fue depositado en una lamina de Al como colector de corriente. Una vez depositado se procedió a su secado durante 24 horas a una temperatura de 70°C.

El electrodo anódico fue preparado 90:10%p/p de grafito: pvdf respectivamente y depositado en una lamina de Cu como colector de corriente, se llevaron a los mismos tratamientos que el electrodo positivo.

El electrolito fue preparado en 1M de la sal de litio de LiPF_6 en una solución orgánica de Dimetil carbonato y carbonato de etileno en relación 1:1 en v/v utilizando como separador un papal filtro.

MXP- 35

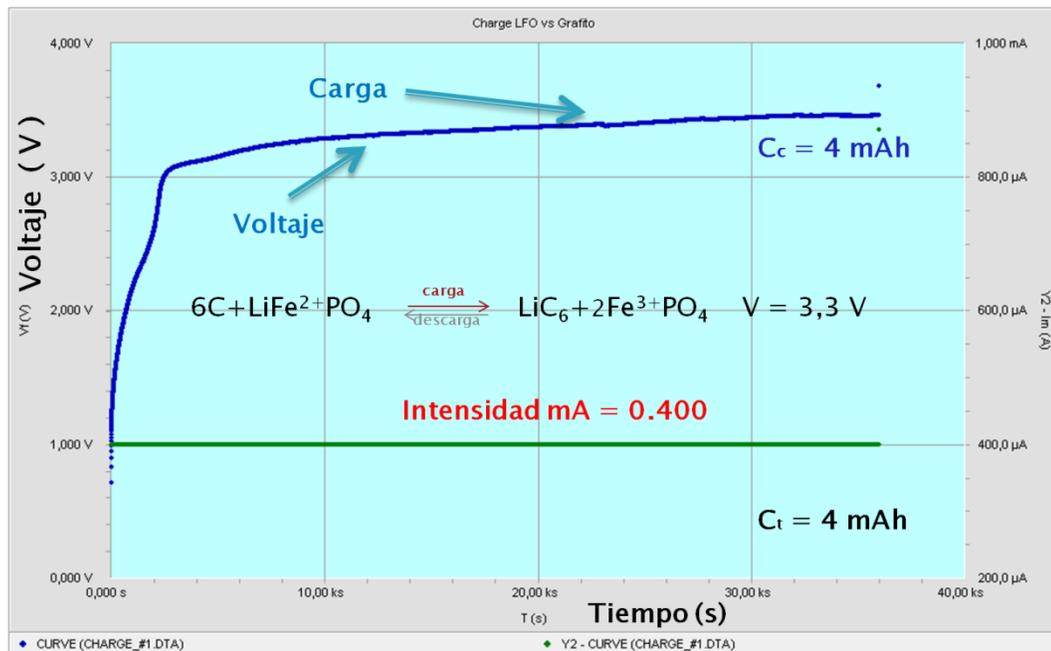


Figura N° 15: Proceso de carga – descarga de LiFePO_4 vs Grafito una celda electroquímica de prueba voltaje .

En la figura N° 15, puede observarse como el voltaje se incrementa a medida que ocurre el proceso de carga, es un proceso de deslitiación del material catódico favoreciendo el proceso de litiación en el material anódico, este proceso favorece el incremento del potencial del sistema debido a existe el fenómeno de polarización en los electrodos o por fenómenos de migración y difusión del ion litio pero no se observa el proceso de descarga del material anódico esto debido a que el material catódico presenta impurezas o aun no se han llegado a las condiciones optimas para que ocurra los procesos electroquímicos. Pero el proceso de carga ha sido bueno esto debido a que no se puede predecir que realmente esta sucediendo en el proceso de carga, puede que el material presenta aguas estructurales como $\text{LiPO}_4(\text{OH})$, $\text{LiFePO}_4(\text{OH})$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2$ con pequeñas cantidades de hierro (III) en la estructura, ya sea que el tamaño de partícula sea grade es decir con $2.5 \mu\text{m}$, también se observo en el armado de la celda al final del desarmado partículas disueltas de hierro (III) en las paredes del papel filtro.

Esto demuestra que existe agua estructural en el material catódico favoreciendo en el proceso de carga que estas puedan ser reducidas para luego tener óxidos de hierro (III), pero al tener este fenómeno existe la probabilidad de que no solo el material catódico reacciona en el proceso de carga si no también el electrolito al existir agua estructural empieza a hidrolizarse favorecida por el proceso de carga, este tipo de fenómeno favorece la descomposición del electrolito, tal que se incrementa la cantidad de HF y LiF [44], es por eso que en el proceso de descarga no se observa, si bien ocurre la deslitiación del material catódico, pero ya no ocurre el proceso de litiación debido a que el electrolito está descompuesto y como existe HF el material catódico se descompone.

Como se podrá ver estos procesos dependen de la preparación del material catódico donde debe realizarse un pretratamiento de calcinación en atmósfera inerte para que las aguas estructurales puedan ser deshidratadas, también está fuertemente relacionado con el tamaño de partícula, conductividad eléctrica y conductividad iónica.

8. CONCLUSIONES

En relación a la síntesis de los materiales:

El proceso de litiación para la serie 1 en relación molar $x\text{Li}:1\text{Fe}$ con x desde 0,25 a 1,00, depende de poner excesos de Litio, por lo que se ha llegado hasta la relación molar $x\text{Li}:1\text{Fe}$ de 3,00:1,00. La litiación produce un cambio de fases desde el producto no litiado $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, de baja cristalinidad, a un producto litiado LiFePO_4 , con alta cristalinidad.

La mayor concentración de Litio en el proceso de síntesis hidrotérmica, favorece el crecimiento de microdominios cristalinos de la fase tipo LiFePO_4 , llegándose a un óptimo desde una relación molar de $\text{Li}:\text{Fe}$ de 2,00:1,00 a superiores.

El tamaño de partícula con la inserción de litio en el sistema $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = x:1:1$, disminuye, identificándose mejor hábito cristalino para el producto litiado, en consistencia con el crecimiento de los microdominios cristalinos.

El producto optimizado a una relación molar $x\text{Li}:1\text{Fe}$ de 3,00:1,00, presenta una relación real de $x\text{Li}:1\text{Fe}$ de 1.00:1.00, siendo utilizado este producto para el estudio de optimización con el pH.

Los productos optimizados LiFePO_4 en función del pH muestran que: a $\text{pH} = 7,0$ se obtiene partículas con un mayor microdominio cristalino y de mayor tamaño promedio, no obstante el promedio del tamaño de partícula disminuye con forme se baja el pH, favoreciéndose un crecimiento de cristales con la orientación en el plano (020) y (200) probablemente debido a la presencia de HPO_4^-

En relación al proceso de optimización de carga y descarga:

Se diseñó y construyó una celda electroquímica de prueba, considerando los siguientes parámetros como tamaño, longitud de los colectores de corriente, hermeticidad del sistema, dimensión de los alojamientos de los electrodos, para la caracterización de electrodos de ion litio, optimizando la misma con materiales comerciales tipo: LiCoO_2 /Grafito.

Se evaluó el equipo Potencioestato /Galvanoestato en su modalidad de carga y descarga con una batería comercial, los resultados demuestran que es posible obtener las curvas de carga y descarga optimas para la batería con el equipo.

Los resultados obtenidos demuestran que la celda electroquímica diseñada y construida presenta un buen comportamiento, buena hermeticidad del sistema en el procesos de carga y descarga.

Para las medidas electroquímicas de los materiales comerciales y el sintetizado se optimizaron los siguientes parámetros: espesor de los electrodos, tiempo de secado, tiempo de molienda y prensado, estos parámetros son fundamentales para que exista los procesos electroquímicos como los de intercalación, ya que determinan la conductividad eléctrica, el efecto de migración del ion litio que depende del tamaño de partícula, efectiviza el contacto entre electrodos y partículas, y reduce la superficies para el movimiento de migración.

Se ha optimizado el manejo del electrolito debido a que este no tiene que interactuar con el ambiente, por problemas de hidrolisis con la humedad, favoreciendo la descomposición del electrolito, se ha controlado el proceso de evaporación de los solventes orgánicos, todos estos parámetros optimizan la movilidad iónica para que exista el movimiento de difusión y migración.

En relación a la prueba preliminar electroquímica el LiFePO_4 sintetizado:

La prueba preliminar realizada de LiFePO_4 vs Grafito demuestra que el material catódico presenta un adecuado proceso de carga, lastimosamente el comportamiento en el proceso de descarga no es todavía optimizado, ya sea por defectos en el ensamblado, o por descomposición de electrodo sintetizado, o por que es necesario el recubrimiento del material catódico con carbón, como sugiere la bibliografía.

En relación al objetivo general:

Finalmente se puede concluir que, se ha obtenido el electrodo LiFePO_4 , por un proceso hidrotermal, optimizando condiciones de síntesis como relación molar xLi:1Fe , y el pH de síntesis. Los productos muestran una muy buena cristalinidad y tamaño de partícula media muy pequeño, adecuado para su aplicabilidad en celdas de ion litio. Se ha optimizada una celda electroquímica de prueba, y se ha realizado la evaluación preliminar de carga del LiFePO_4 sintetizado.

9. RECOMENDACIONES

Es necesario optimizar el preparado del electrodo de LiFePO_4 para el desarrollo de pruebas de carga y descarga en la celda de prueba o en una celda comercial.

Es necesario controlar las condiciones de síntesis para un mejor control de tamaño de partícula media vs. Cristalinidad elemento claves para mejorar el comportamiento electroquímico de estos materiales, así como el recubrimiento con carbono, para mejorar sus propiedades como conductor eléctrico.

Se recomienda probar el material en una celda de prueba comercial, para su comparación en relación a la celda de prueba construida.

Es importante comparar las propiedades del material obtenido con las de electrodos comerciales de LiFePO_4 , para ver su potencialidad en el mercado.

Si solo se toma en cuenta la caracterización estructural uno se preguntaría servirá el material para batería o cumplirá los parámetros adecuados esto uno no lo sabe hasta que lo experimenta en los procesos electroquímicos, es por eso que debe realizarse la caracterización estructural y paralelamente la caracterización electroquímica.

Es importante los procesos electroquímicos ya que cuando se realiza se presentan varios fenómenos y miles de preguntas para solucionar el problema es por eso que debe manejarse con cuidado los fenómenos electroquímicos.

10. REFERENCIAS

- [1] Linden, D. & Reddy, T. B. (eds) *Handbook of Batteries*, 3rd edn (McGraw-Hill, 2002).
- [2] Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. *Nature* 407, 496–499 (2000).
- [3] Abraham, K. M. & Jiang, Z. *J. Electrochem. Soc.* 143, N01 (1996).
- [4] C. Julien, *Materials for Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 2000.
- [5] M. S. Whittingham, “Lithium batteries and cathode materials,” *Chemical Reviews* 104 (2004) 4271–4301.
- [6] M. S. Whittingham, “Electrical energy storage and intercalation chemistry,” *Science* 192 (1976) 1126–1127.
- [7] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194.
- [8] I. Belharouak, W. Q. Lu, D. Vissers, and K. Amine, “Safety characteristics of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ and $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$,” *Electrochem. Comm.* 8 (2006) 329–335.
- [9] M.Y. Saidi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer, and G. Adamson, “Electrochemical properties of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries,” *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A149–A151.
- [10] A. Manthiram, *Lithium Batteries Science and Technology*, ch. 1, pp. 3–41. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, 2004.

- [11] R. Yazami and P. H. Touzain, "A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators," *J. Power Sources* 9 (1983) 365–371.
- [12] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells," *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431–1435.
- [13] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries," *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188–1194.
- [14] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz, "Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon," *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A194–A197.
- [15] J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami, and B. Fultz, "Nanocrystalline and thin film germanium electrodes with high lithium capacity and high rate capabilities," *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A698–A702.
- [16] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, " Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$) A New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density," *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789.
- [17] K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi, "Olivine LiCoPO_4 as 4.8 V electrode material for lithium batteries," *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 178–179.
- [18] M. Koltypin, D. Aurbach, L. Nazar, and B. Ellis, "On the stability of LiFePO_4 olivine cathodes under various conditions (electrolyte solutions, temperatures)," *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A40–A44.
- [19] K. Amine, J. Liu, and I. Belharouak, "High-temperature storage and cycling of

C-LiFePO₄/graphite Li-ion cells,” *Electrochem. Comm.* 7 (2005) 669–673.

- [20] R. Yazami and P. H. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *J. Power Sources* 9 (1983) 365–371.
- [21] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novak, and F. M. Petrat, “A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion,” *Chem.Comm.* (2005) 1566–1568.
- [22] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, and J. O. Thomas, “Lithium extraction/insertion in LiFePO₄: an x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study,” *Solid State Ionics* 130 (2000) 41–52.
- [23] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and C. Masquelier, “Toward understanding of electrical limitations (electronic, ionic) in LiMPO₄ (M = Fe, Mn) electrode materials,” *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A913–A921.
- [24] J. Molenda, A. Stoklosa, and T. Bak, “Modification in the electronic-structure of cobalt bronze Li_xCoO₂ and the resulting electrochemical properties,” *Solid State Ionics* 36 (1989) 53–58.
- [25] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, “Optimized LiFePO₄ for lithium battery cathodes,” *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A224–A229.
- [26] H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, “Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates,” *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A170–A172.

- [27] Z. H. Chen and J. R. Dahn, "Reducing carbon in LiFePO₄/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density," *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1184–A1189.
- [28] S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes," *Nat. Mater.* 1 (2002) 123–128.
- [29] N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, and M. Armand in *The Electrochemical Society and the Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts*, vol. 99-2, (Abstract no 127). Honolulu, HI, 1999.
- [30] H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, "Approaching theoretical capacity of LiFePO₄ at room temperature at high rates," *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A170–A172.
- [31] G. H. Li, H. Azuma, and M. Tohda, "Optimized LiMnyFe_{1-y}PO₄ as the cathode for lithium batteries," *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A743–A747.
- [32] A. Yamada, Y. Kudo, and K. Y. Liu, "Phase diagram of Li_x(MnyFe_{1-y})PO₄ (0 ≤ x, y ≤ 1)," *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1153–A1158.
- [33] Y. Reynier, J. Graetz, T. Swan-Wood, P. Rez, R. Yazami, and B. Fultz, "Entropy of Li intercalation in Li_xCoO₂," *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174304.
- [34] G. Y. Chen, X. Y. Song, and T. J. Richardson, "Electron microscopy study of the LiFePO₄ to FePO₄ phase transition," *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A295–A298.
- [35] S. Q. Shi, L. J. Liu, C. Y. Ouyang, D. S. Wang, Z. X. Wang, L. Q. Chen, and X. J. Huang, "Enhancement of electronic conductivity of LiFePO₄ by Cr doping

- and its identification by first-principles calculations,” *Phys. Rev. B* 68 (2003) 195108.
- [36] L. R. Walker, G. K. Wertheim, and V. Jaccarino, “Interpretation of Fe57 isomer shift,” *Phys. Rev. Lett.* 6 (1961) 98.
- [37] Martin Winter, Jürgen O. Besenhard,* Michael E. Spahr, and Petr Novak, *Adv. Mater.* 1998, 10, No. 10.
- [38] P. Axmann, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, A. Mauger, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1936.
- [39] K. Dokko, K. Shiraishi, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2199.
- [40] M. L. Trudeau, D. Laul, R. Veillette, A. M. Serventi, K. Zaghbi, A. Mauger, C.M. Julien, *J. Power Sources*, 196 (2011) 7383.
- [41] P. Axmann, C. Stinner, M. Wohlfahrt-Mehrens, A. Mauger, F. Gendron, A. Mauger, *Chem. Mater.* 21 (2009) 1936.
- [42] M. T. Paques-Ledent, P. Tarte, *Spectrochim. Acta* A30 (1974) 673.
- [43] C. M. Burma, R. Frech, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 1032.
- [44] U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 119.