UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES

FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUIMICAS

TRABAJO DIRIGIDO

“SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL MATERIAL ANÒDICO: OXIDO DE TITANIO Y LITIO, PARA BATERÌAS DE IÒN-LITIO”

TRABAJO PARA OPTAR EL GRADO DE LICENCIATURA EN CIENCIAS QUÍMICAS

Postulante: Manuel Alejandro Ortega Herrera
Tutores: Dr. Saúl Cabrera M.
Dr. Mario Blanco
Dra. María E. García

Tribunal: Dr. Waldo Yapu M.

La Paz – Bolivia

2014

Contenido

INDICE 3
Dedicatoria 3
Agradecimientos 4
Índice de figuras 6
Índice de Tablas 9
Resumen 10

CAPITULO I 11
1. INTRODUCCION. 11

CAPITULO II 12
2. ANTECEDENTES 12
2.1. Breve Historia del desarrollo de las baterías a nivel mundial 12
2.2. El sistema de baterías de ion litio 15
2.3. Limitación de la degradación del material anódico en el sistema de batería de ion-litio 18
2.4. Características de los materiales anódicos del sistema de baterías de ion-litio 18
2.4.1. Grafito 19
2.4.2. Li4Ti5O12 20
2.4.3. La ruta de los atranos 22
2.5. Justificación 23

CAPITULO III 24
3.- OBJETIVOS 24
3.1. Objetivo General 24
3.2. Objetivos específicos 24

CAPITULO IV 25
4. METODOLOGIA 25
4.1. Parte Experimental 25
4.2. Métodos de Caracterización 28
4.2.1. Caracterización Estructural 28
4.2.1.1 Difracción de Rayos X (XRD) 29
4.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM) 30
4.2.1.3. Análisis de área superficial (BET) 31
4.2.1.4. Calorimetría de barrido diferencial (DSC) 32
4.2.2. Caracterización Electroquímica 33
4.2.2.1. Proceso de carga y descarga 33

CAPITULO V 34
5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES 34
5.1. SERIE I 34
5.2. SERIE II 36
5.3. SERIE III 40
5.4. OPTIMIZACIÓN LTO 41
5.5. Evaluación electroquímica preliminar del sistema óptimo de LTO en una celda de ion litio estandarizada. 46

CAPITULO VI 48
6. CONCLUSIONES 48
6.1. Recomendaciones 50
REFERENCIAS 51
ANEXOS 53

INDICE

Dedicatoria

Este trabajo lo dedico, a todos aquellos que están interesados en conocer más sobre las baterías de ión-litio, conocer sobre las investigaciones científicas que se han hecho en este campo en Bolivia, y a los estudiantes de la carrera de ciencias químicas que desean incursionar en este campo.

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi CREADOR, pues sin ÉL no podría ser realidad este trabajo, pues en los momentos de flaqueza, y momentos en los que lo quise dejar todo, su presencia me dio las fuerzas necesarias para poder seguir, y reconociendo que sin ÉL yo nada sería, nada podría, nada tendría.

También quiero agradecer a mis padres que me aguantaron tanto tiempo, con la paciencia que tienen, a mis hermanos por su apoyo, aunque no directo en este trabajo pero sabiendo que yo podía cumplir.

Quiero agradecer, a todos los docentes de la carrera de ciencias químicas, que fueron parte de mi formación, enseñándome a ser un químico, por enseñarme la manera divertida de aprender, a mis compañeros de la carrera, con los cuales compartimos momentos de aprendizaje, de prueba y error, con una sana competencia, por la ayuda que me dieron.

A la dirección de electroquímica y baterías, por darnos la oportunidad, de desarrollar este trabajo con un fin en común y darnos el auspicio para la realización de las prácticas profesionales, y la realización del presente trabajo.

A mis tutores, cuya forma de ver las cosas de una manera crítica, para poder tener claramente una visión de lo que se quiere hacer, y en función de lo que se puede hacer, cuyos consejos me ayudaron y fueron una guía.

A mis colegas de trabajo con los cuales picamos piedra para poder dar los cimientos de una nueva etapa de investigación, el grupo de baterías con los cuales pasamos momentos de apuros, de alegría, de logros.

A todos por su ayuda, que si escribiría por nombres, serían más las hojas de agradecimientos que las del trabajo realizado, y que si usted se considera olvidado en esta mención, recuerde que no le he olvidado en mi corazón.

A todos ustedes:

MUCHAS GRACIAS

Atte.

EL AUTOR

Índice de figuras

Figura No 1.-*Expansión de la demanda de LIB mundial [1].*

Figura No2.-*Evolución de las ventas de baterías de ion litio en el consumo electrónico y Mercado de HEV[].*

Figura No3.- *Densidad de energía vs. Densidad específica para baterías comerciales.*

Figura No4.- *Principio de operación de la primera LIB comercial.*

Figura No5.- *Correlación entre el potencial de distintos materiales frente a Li° vs. Capacidad reversible por gramo de material.*

Figura No6.- *Interior de una batería recargable de ion litio tipo prismática.*

Figura No7.- *Capacidad vs. Voltaje de materiales anódicos para LIB.*

Figura No8.-*Estructura de la intercalación del compuesto de grafito LiC6: (a) Ilustración esquemática del apilamiento de las capas de grafito AA (b) distribución de Li en el plano de LiC6.*

Figura No9.-*Estructura de la espinela Li4Ti5O12: (a) celda cúbica (b) corte transversal del plano (111).*

Figura No10.-*Rampa de temperaturas de calcinación Li4Ti5O12.*

Figura No11.-*Diagrama de flujo: proceso de síntesis.*

Figura No12.-*Caja con guantes, de atmósfera controlada.*

Figura No13.-*a) electrodos y separador: (1) material anódico LTO, (2) material catódico LCO y (3) separador, b) celda de evaluación proceso carga-descarga.*

Figura No14.-*equipo de difracción de rayos X (IGEMA).*

Figura No15.-*microscopio electrónico de barrido JEOL (IGEMA).*

Figura No 16.- *Equipo de porosimetría (IIQ).*

Figura No 17.- *Equipo de Calorimetría de barrido diferencial (DSC).*

Figura No 18.-*Equipo Potenciostato/Galvanostato REF600.*

Figura No 19.-*Difractogramas de las muestras de la serie I: a) 550°C por 4horas, b) 650°C por 2h, c) 850°C por 8h.*

Figura No 20.-*Diagrama de fases presentes en los productos de la serie I.*

Figura No 21.-*Microfotografías SEM de los productos de la serie I: a) a 550°C, b) a 850°C.*

Figura No 22.-*Muestra gelificada antes de la calcinación: a) sin CTAB, con CTAB.*

Figura No 23.-*Difractogramas de los productos de la serie II: a) 550°C por 4horas, b) 650°C por 2h, c) 850°C por 8h.*

Figura No 24. *Diagrama de fases presentes en los productos de la serie II.*

Figura No 25. *Microfotografías SEM de los productos de la serie II: a) a 550°C, b) a 850°C.*

Figura No 26. *Difractogramas de los productos de la serie I: a) 550°C por 4horas,Y b) 850°C por 8horas.*

Figura No 27. *Diagrama de fases presentes en los productos de la serie III*

Figura No 28.*Difractogramas de los productos a 850°C: a) serie I, b) serie II, y c) serie III.*

Figura No29. *Diagrama de fases presentes de los productos a 850°C*

Figura No 30.*Microfotografías SEM de los productos a 850°C. a) sin CTAB, b) con CTAB*

Figura No 31.*Termograma DSC del producto optimizado (serie III a 850°C)*

Figura No 32. *Proceso de Carga y Descarga de Li4Ti5O12 sintetizado frente a LiCoO2comercial*

Figura No 33.*Evaluación celda después de ser cargada*

Figura No 34. *Diagrama de fases ternario Li:Ti:O*

Figura No 35. *Planta de producción de Baterías de ión Litio (La Palca – Potosí)*

Figura No 36. *Centro de Investigación de Baterías de ión Litio (La Palca – Potosí)*

Índice de Tablas

Tabla 1. *Relaciones molares series I, II y III.*

Tabla 2.*Porcentaje de fases presentes en productos de la serie I.*

Tabla 3. *Porcentaje de fases presentes en productos de la serie II.*

Tabla 4.*Porcentaje de fases presentes en productos de la serie III.*

Tabla 5. *Porcentaje de fases de los productos a 850°C.*

Tabla 6. *Datos microdominio cristalino y área superficial de los productos obtenidos.*

Tabla 7. *Comparación de Propiedades del Li4Ti5O12 ofertado en el mercado por diferentes empresas, y el producto optimizado.*

Resumen

En el presente trabajo se realizó la síntesis de optimización de la espinela Li4Ti5O12 por el método sol-gel, ruta de los atranos, a partir de los precursores de Carbonato de litio (Li2CO3) y tetrabutóxido de titanio (Ti (OR)4) en medio de trietanolamina (TEA), para la optimización de la síntesis se realizaron tres series: Serie I con relación molar de Li:Ti:CTAB (4:5:0); Serie II con relación molar de deLi:Ti:CTAB (4:5:1); SerieIII con relación molar de Li:Ti:CTAB (5:5:1), el tratamiento térmico para las series I y II fue con una rampa de temperatura de 550°C por 4 horas, a 650°C por 2 horas y a 850°C por 8 horas, asimismo el tratamiento térmico para la serie tres fue con una rampa de temperatura de 550°C por 4 horas y a 850°C por 8 horas, donde en las tres series se sacó el producto al final del tiempo del tratamiento térmico de la temperatura indicada, obteniendo un producto óptimo de las tres series a la temperatura de 850°C. Posteriormente se realizaron los análisis de caracterización estructural por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (SEM), porosimetrìa (BET) y Calorimetría de barrido diferencial (DSC), de las cuales se pudo observar la cristalinidad, presencia de otras fases formadas, morfología, tamaño de partícula, área superficial, donde el producto optimizado de óxido de titanio litio Li4Ti5O12, presento propiedades similares al de productos comerciales, también se realizó una evaluación preliminar del proceso carga y descarga frente a un material catódico comercial LiCoO2, donde se observó su comportamiento en una celda prototipo.

CAPITULO I

1. INTRODUCCION.

En un ámbito Nacional se puede decir que desde tiempos de la colonia, Bolivia ha desarrollado la minería como parte esencial de su economía convirtiéndose en un país minero. Por cientos de años en 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. En 1952 durante una revolución se nacionalizan las tres grandes compañías en el País fundándose La Empresa COMIBOL (Corporación minera de Bolivia). En 1987 se produce la transferencia de varias minas al sector privado, con la relocalización de miles de mineros, pasando a ser la COMIBOL en un operador en el sector minero, en el año 2006 la COMIBOL se reactiva bajo la premisa de una recuperación de nuestros recursos minerales, colocando un énfasis mayor en los minerales como lo son los de plomo, plata, estaño y zinc, No obstante posteriormente se generan nuevas líneas de desarrollo en la minería con otros minerales estratégicos como el hierro proyectado a la siderurgia (Mutún) y del Litio proyectado en los Recursos Evaporíticos (Salar de Uyuni), a partir de lo anterior se crea la Dirección de Recursos Evaporíticos, que posteriormente en el año 2010 se convierte en la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, que cuenta con dos sub direcciones, una en Recursos Evaporíticos y la otra en Electroquímica y Baterías bajo la dirección del Ing. Juan Ronandt Carballo F. dentro de la política de Industrialización de los recursos Evaporíticos, donde la planificación del proceso de industrialización del litio conlleva varios pasos, hasta llegar a la producción de las Baterías de ión litio en diferentes aplicaciones comerciales. Donde la producción de materiales tanto catódicos como anódicos es un factor decisivo del que se compone una óptima producción de baterías. En cuyo marco, la necesidad de desarrollar: conocimiento, tecnología, y valor agregado del Litio Boliviano, es un motivo fuerte que hace que la producción de materiales anódicos tales como el Li4Ti5O12, sean investigados en un ámbito científico, para su utilización futura, ya sea como un potencial material en baterías de ión litio que cubra demandas internas e incluso de exportación.

CAPITULO II

2. ANTECEDENTES

2.1. Breve Historia del desarrollo de las baterías a nivel mundial

Con el desarrollo de productos electrónicos portátiles como video cámaras, teléfonos móviles y computadoras personales. La revolución tecnológica tiende a una necesidad creciente por las baterías recargables de gran capacidad ó con tamaño y peso reducido pero de igual capacidad. Convencionalmente las baterías recargables disponibles o bajo desarrollo tales como las baterías de plomo-acido, níquel-cadmio, y níquel-metal hidruro son baterías que usan electrolitos acuosos, los cuales poseen limitaciones sobre el incremento de la densidad energética y reducción del tamaño y peso. Esto exige una necesidad de búsqueda por nuevos, pequeños y ligeras baterías recargables a ser puestas en usos prácticos. Investigaciones sobre las baterías de ion litio (LIB) comenzaron cerca de los años 1980, siendo por primera vez comercializada en 1991. Desde entonces, estas baterías han tenido un crecimiento en el comienzo de solucionar y dominar como fuentes de almacenamiento de energía eléctrica para dispositivos portátiles.

Con la población mundial y el consumo de energía crecientes en los últimos cincuenta años, la demanda y consumo anual total de energía ha aumentado de manera significativa, así mismo la demanda de baterías de ión litio y el mercado que rápidamente en los últimos 15 años ha llevado a una escala alrededor del mundo de unos 13000 millones de dólares y creciendo como lo muestra la figura 1.

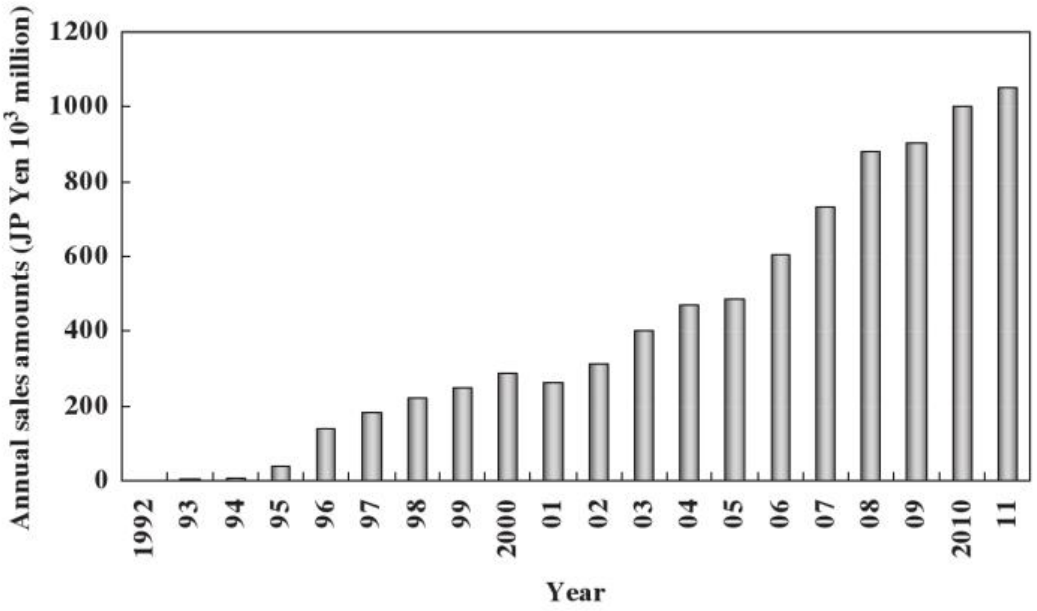

Fig. 1.- expansión de la demanda de LIB mundial [1]

Actualmente las baterías de ion-litio son indispensables para el uso diario como fuentes de poder para artículos ya mencionados anteriormente, otros numerosos artículos portátiles y también vehículos eléctricos (HEV, EV) como lo indica la figura 2. La creciente evolución de estas baterías ha sido exponencial y tiene comienzo en el laboratorio solo tres décadas atrás, siendo la contribución de muchos científicos e ingenieros que desde los centros de investigación alrededor del mundo han estado desarrollando nuevos materiales para electrodos, electrolitos no acuosos, membranas separadoras, y la ingeniería y manufactura de celdas y packs de baterías.

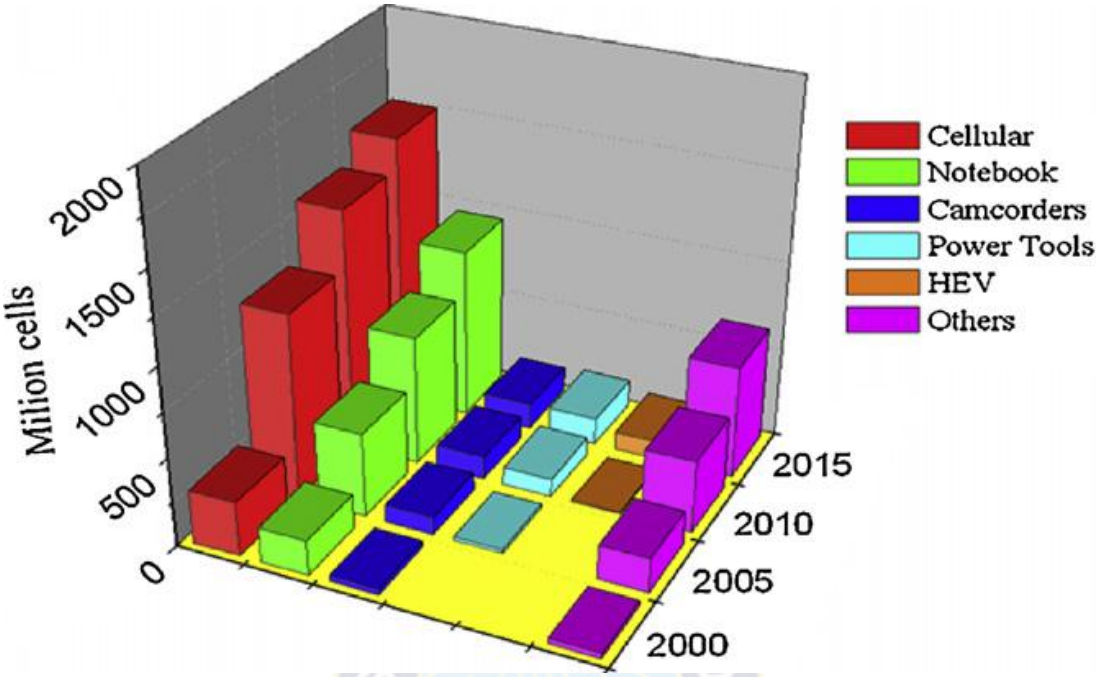

Fig.2. Evolución de las ventas de baterías de ion litio en el consumo electrónico y Mercado de HEV[1].

La cualidad que diferencia a una LIB de otras baterías, se la pude ver claramente en la figura 3, donde el tamaño pequeño depende de la densidad especifica alta y un peso ligero de unaalta densidad de energía, condiciones que requieren los dispositivos electrónicos portátiles y el mercado de vehículos eléctricos, y es aquí que las baterías de ion litio marcan un margen de superioridad clara frente a baterías convencionales.

Actualmente se quiere ir remplazando totalmente el uso de baterías convencionales, y también hacer uso de las LIB para el campo de energías renovables (solar, eólica, etc.) en su almacenamiento y distribución en lugares alejados.

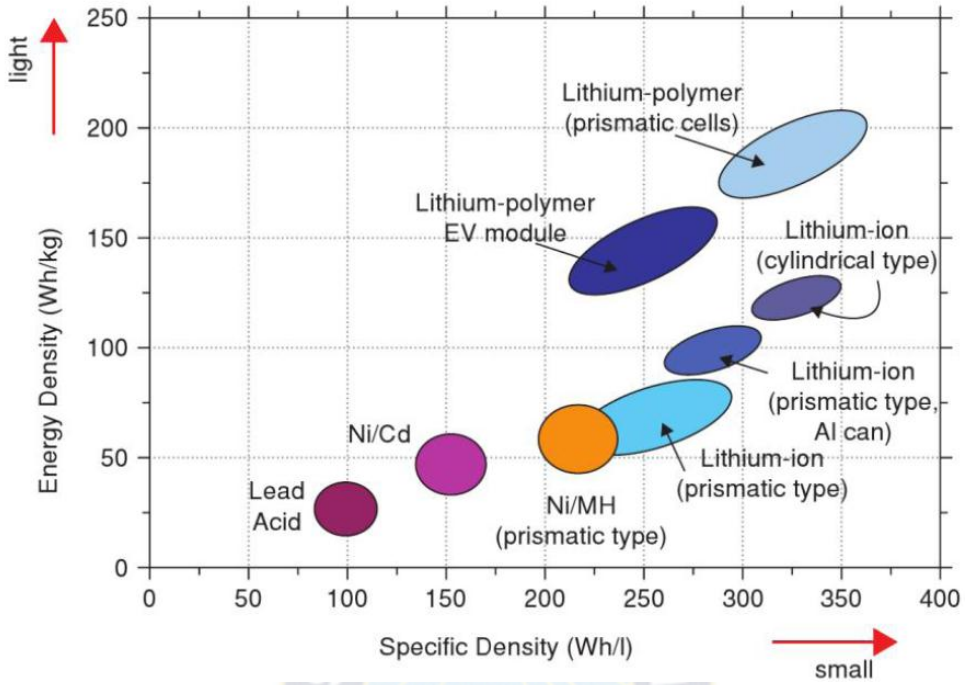

Fig. 3. Densidad de energía vs. Densidad específica para baterías comerciales [2]

2.2. El sistema de baterías de ion litio

Los cuatro principales componentes de una LIB son el cátodo, ánodo, electrolito, y separador. Las baterías LIBs generalmente producen un voltaje promedio de alrededor de 3.7 V y operan sobre el principio relativamente simple de reversibilidad de la intercalación de iones litio entre el cátodo y el ánodo. El material catódico comúnmente utilizado es el oxido de cobalto litio, LiCoO2, y como material anódico se utiliza alguna forma de carbón que se explicará mas adelante. En la descarga completa de la batería, los átomos de litio están contenidos en el cátodo. En la carga, los iones litio son despojados del cátodo y migran a través del electrolito hasta llegar al material anódico ver figura 4.

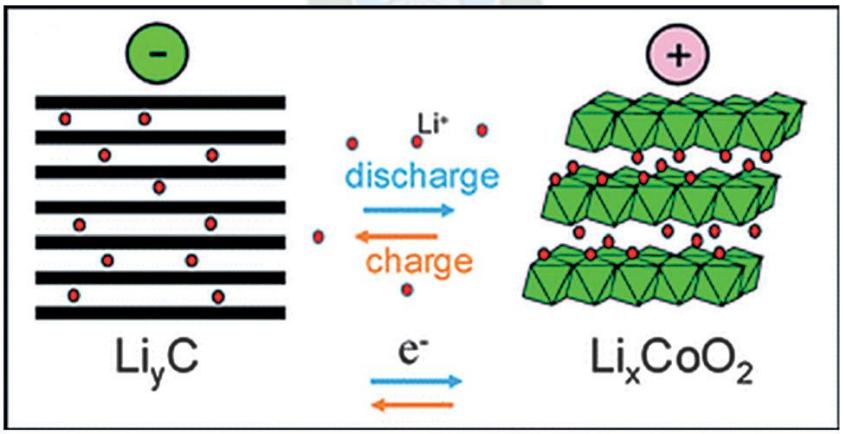

Fig. 4. Principio de operación de la primera LIB comercial [3]

Últimamente se han estado investigando nuevos materiales catódicos como anódicos (ver figura 5.), esto en busca de poder desarrollar una batería de ión litio cada vez mejor, en materiales catódicos el camino fue a través de óxidos metálicos, óxidos tipo espinela y olivinas entre los más estudiados, y para el de materiales anódicos el carbón en sus distintos tipos y el sistema Titania en su forma tipo espinela

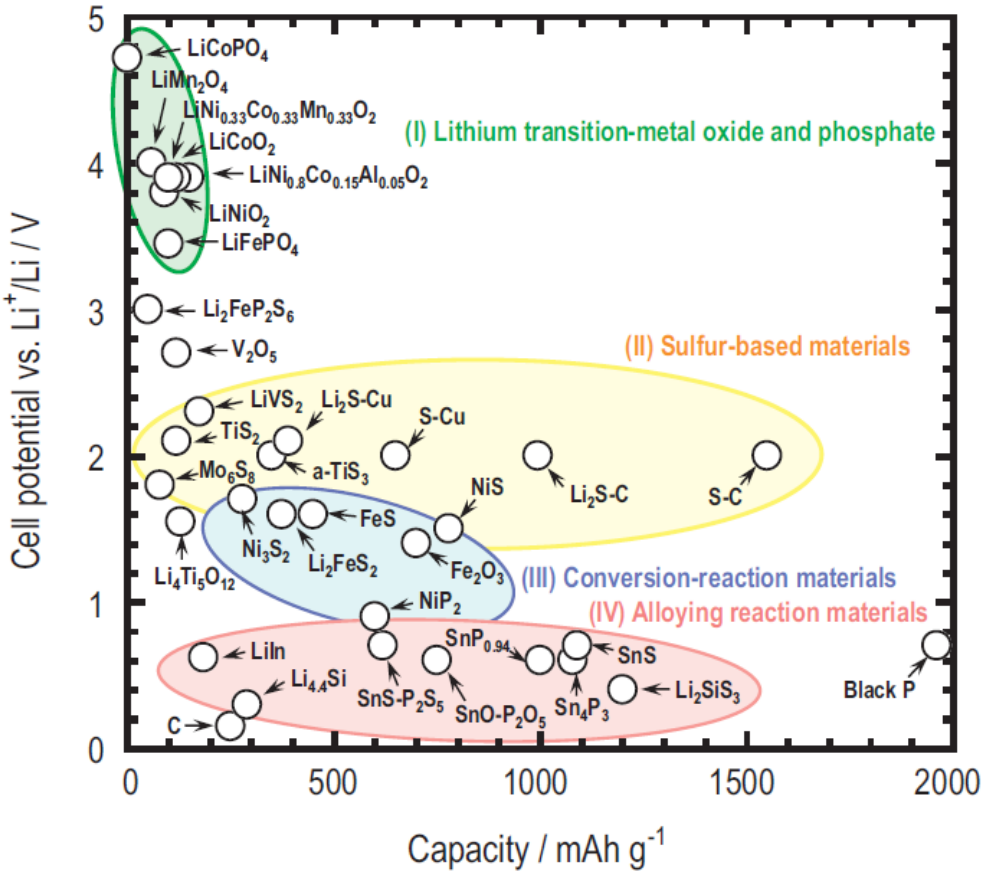

Fig. 5. Correlación entre el potencial de distintos materiales frente a Li° vs. Capacidad reversible por gramo de material

El electrolito generalmente está compuesto de un solvente orgánico, o mezcla de solventes orgánicos en la que se disuelve una sal de litio, debido a que en una LiB se trata de prevenir el agua y solventes próticos, porque estos componentes reaccionan con el Li° para producir hidrogeno gaseoso. Uno de los sistemas más usados para electrolitos es una mezcla de Etilencarbonato y Dimetilcarbonato (EC/DMC) con Hexafluorofosfato de litio (LiPF6), cualquier sistema debe producir una alta conductividad iónica.

Los componentes internos de una batería comercial se muestran en la figura 6. Esta es un tipo de celda primatica o rectangular en el cual los electrodos son láminas delgadas de aluminio que es el colector donde se deposita el material catódico y cobre el colector

donde se deposita el material anódico, estos separados por una película de polímeros orgánicos (como ser polipropileno PP, o polietileno PE)[5,6]

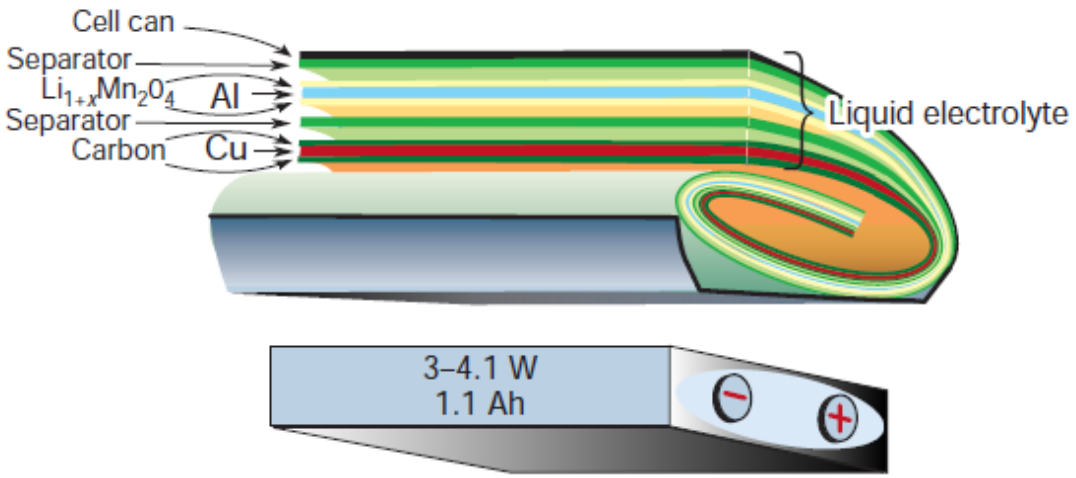

Fig. 6. Interior de una batería recargable de ion litio tipo prismática

Ambos materiales electródicos son compuestos de intercalación, así en una batería comercial el material anódico consiste de un grafito que aloja dentro de si a los iones litio que han sido electroquímicamente insertados entre las capas de carbón, se conoce a este compuesto como grafito litiado y se lo representa como $LinC_6$. Durante la descarga los iones litio son extraídos como lo muestra la semi-reacción:

$$Li_nC_6(s) \rightarrow nLi^+(solv) + 6C(s) + ne^- \qquad (ec1)$$

Suponiendo el oxido de cobalto como material catódico se tiene que la otra semi-reacción es:

$$CoO_2(s) + nLi^+(solv) + ne^- \rightarrow Li_nCoO_2(s) \qquad (ec2)$$

De este modo la reacción global de la descarga es:

$$Li_nC_6(s) + CoO2(s) \rightarrow 6C(s) + Li_nCoO_2(s) \qquad (ec3)$$

Con aproximadamente 3,7V. Esta reacción ocurre en sentido inverso cuando se realiza la carga de la batería.

2.3. Limitación de la degradación del material anódico en el sistema de batería de ion-litio

La estabilidad térmica del grafito litiado permanece alta, esto concerniente a la seguridad de la batería, especialmente en celdas de grandes o packs de baterías de ion litio. Por instancia, una celda de ion litio completamente cargada puede someterse a un incontrolado cambio de térmico cuando esa expuesto a 160 °C o superior. El cambio brusco de temperatura involucra una auto-aceleración de las reacciones químicas, done, una vez hecha, puede generar un flujo de calor exotérmico mayor al del ambiente, que continua hasta que se completan las reacciones. También esta reacción exotérmica en los rangos de temperatura de 110 a 180°C provocan que el grafito litiado en presencia del electrolito cause descomposición en la formación de la interface solido-electrolito (SEI, solid electrolyte interphase en inglés), esto depende también de la cantidad de área superficial del carbón, ya que a una mayor área da como resultado en una capa SEI mayor, por lo tanto mayor calor durante la descomposición.

Como resultado de numerosos procesos químicos y físicos (pirolítico y por molienda mecánica respectivamente), las modificaciones del material anódico han mostrado desempeños con una mejora continua, alcanzan capacidades alrededor de 450 mA h g–1 frente al grafito que tiene un valor práctico de 350 mA h g–1 (372 mA h g–1 para el grafito litiado LiC6).[8]

2.4. Características de los materiales anódicos del sistema de baterías de ion-litio

Uno de los materiales que se han examinado después del Litio metálico, como material anódico es el carbón. Este material acepta un átomo de litio por seis en su estructura. De su alta aceptación de Li y relativa densidad baja, la capacidad específicateórica es considerada alta a 372 mAh/g del carbón. A través de avances en la preparación del material, la capacidad práctica es muy cercana al valor teórico.

A pesar de obvias ventajas como bajo costo, capacidad especifica alta, y un potencial de intercalación cercano al del litio metálico, hay algunos problemas con el carbón. Primeramente, como se mencionó anteriormente se sabe que este material reacciona con el electrolitocuando el litio es intercalado dentro de si mismo. Esta reacción forma la tan llamada capa de interface solido-electrolito SEI. La formación de esta capacrea una caída irreversible de la capacidad de aproximadamente 10 a 15% (6). Por Segundo, ya que el potencial de intercalación carbón gafito está muy cerca al potencial de litio metálico, corre

el mismo riesgo que al usar ánodos de Li°, de que se forme dendritas de litio metálico en la superficie, la cual provoca corto-circuito en la batería.

Un material alternativa para el carbónes el oxido de titanio TiO2, o el oxido de titanio litio tipo espinela Li4Ti5O12 (LTO). Para este material Li4Ti5O12 espinela, muchos grupos han encontrado que este posee propiedades atractivas como material anódico. Algunas de estas cualidades incluyen una capacidad práctica de 170 mAh/g, un potencial extremadamente estable de 1.55 V versus Li metálico (figura 7)por encima del 90% de su capacidad, y un cambio de volumen en el material menor al 0.1% durante el transcurso de cicláje carga-descarga. Y debido a que el potencial es significativamente mayor que el de carbón, el riesgo de que se deposite Litio metálico en su superficie es significativamente reducido.

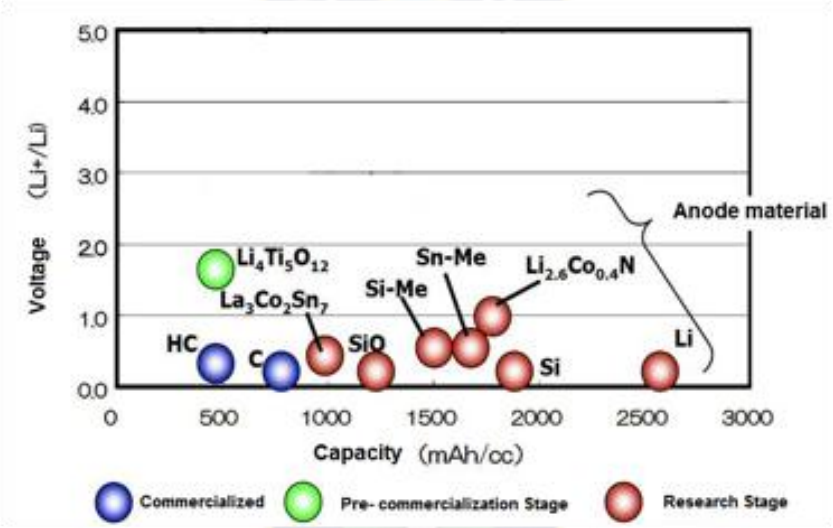

Fig. 7. Capacidad vs. Voltaje de materiales anódicos para LIB

2.4.1. Grafito

A parte del grafito natural, se puede obtener grafito sintético o artificial por calentamiento a alta temperatura (alrededor de 3000 ºC) de precursores carbonosos susceptibles de ser grafitizados. Los grafitos naturales poseen una mayor cristalinidad que los sintéticos, pero precisan tratamientos de purificación física y química para su uso como ánodos en baterías de ión litio, además de ser limitados sus yacimientos.

Conviene recordar la estructura electrónica y cristalina del grafito para comprender su comportamiento electroquímico.

Estructura

La estructura cristalina del grafito consiste en un apilamiento de láminas (grafenos) de átomos de carbono con hibridación sp2, donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres. Los orbitales atómicos pz se solapan dando lugar a un sistema de

orbitales moleculares deslocalizados que permiten el transporte de los electrones. Los orbitales p enlazantes forman la banda de valencia, y los anti-enlazantes, la de conducción.

Inserción del litio en grafitos

La estructura laminar del grafito permite intercalar entre sus capas diferentes compuestos, dando lugar a compuestos de intercalación o GIC (GraphiteIntercalationCompound en inglés). La intercalación de litio en el grafito se llevó a cabo por primera vez en el año 1955 por Herold y sus colaboradores [xx], pero no fue hasta los años 70 cuando se planteó la posibilidad de emplear este material como electrodo en baterías de litio [pp]. Debido a la adición de electrones a la banda de conducción, lo que produce una disminución de la fuerza de los enlaces C-C intralaminares. La intercalación tiene lugar en distintas etapas en las que el contenido en litio intercalado se va incrementando hasta que 1 átomo de litio se rodea de 6 átomos de C (Figura 1.10).

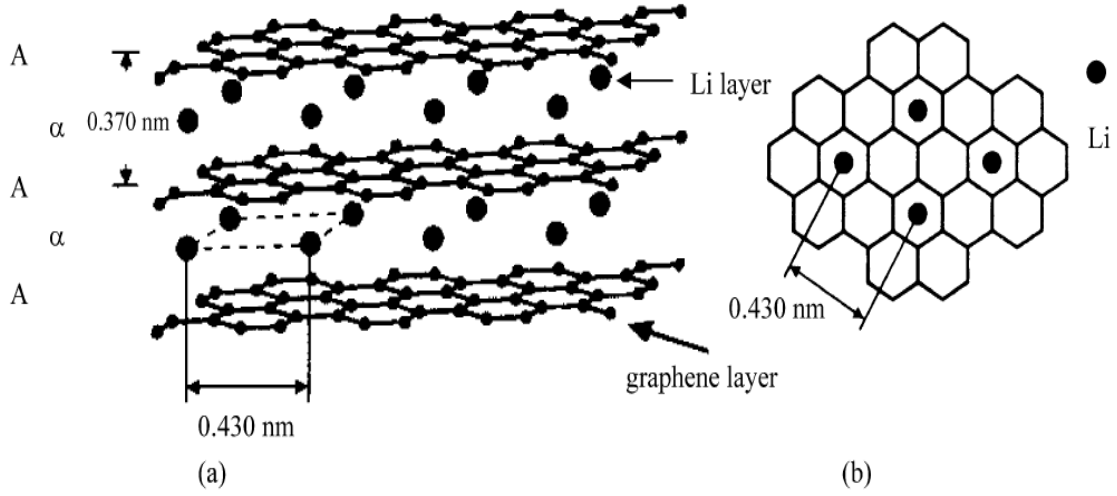

Fig. 8. Estructura de la intercalación del compuesto de grafito LiC_6: (a) Ilustración esquemática del apilamiento de las capas de grafito AA (b) distribución de Li en el plano de LiC6 [9]

2.4.2. Li4Ti5O12

La estructura espinelaLi4Ti5O12 es una estructura cubicala cual tiene un grupo especial Fd3m que consiste de sitios octaédricos y tetraédricos. Hay en total 56 átomospor unidad de celdaque incluye 24 cationes y 32 aniones que forman el sistema. La formula empírica de la estructura espinela es AB2X4 donde los cationes A residen en los sitios tetraédricos 8a, mientras los cationes B residen en los sitios octaédricos 16d. Los aniones X están

dispuestos en los sitios 32e. La figura 9 presenta una ilustración de la estructura espinela con el plano (1 1 1), donde se muestran los átomos de litio en posiciones tetraédricas (verdes) y loa átomos de titanio en posiciones octaédricas (celestes).

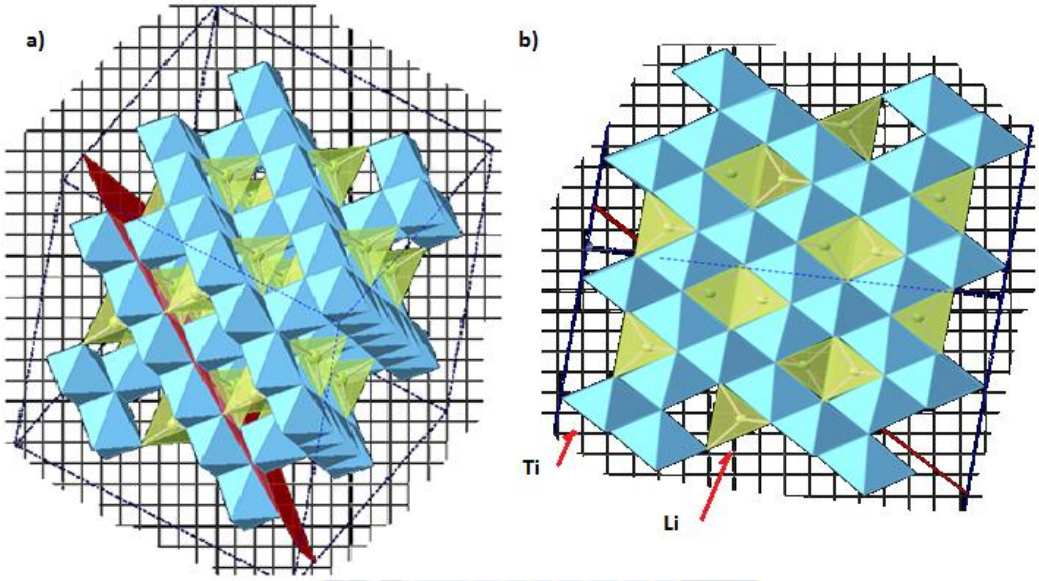

Fig. 9. Estructura de la espinela Li4Ti5O12: (a) celda cúbica (b) corte transversal del plano (111)

Estructura

La espinela oxido de titanio litio (Li4Ti5O12) usado como material anódico en baterías de ion-litio es una fase simple del sistema ternario Li-Ti-O. En la espinelaLi4Ti5O12, 1/6 de los iones Ti están sustituidos por iones Li+, es decir los iones litio ocupan posiciones octaédricas. Así, en la notación, la formula empíricaesLi[Li1/3Ti5/3]O4 donde los cationes dentro de los corchetesrepresentanlos cationes en posiciones octaédricas.

Fabricación of Li4Ti5O12

Muchos grupos han reportado la obtención de este material. En esencia dos métodos han sido las más exploradas. El primer método es la reacción por estado sólidoentreTiO2 y una sal de litio. La reacción por estado sólidose realice através de una mezcla de los precursores calentada a aproximadamente 800 °C en presencia de aire por un tiempo de 24 horas. El material resultante es un polvo blanco que posee la estructura tipo espinela. Este método es el más directo para la producción de este material y el tamaño promedio de partícula se encuentra en el rango de 5 a 10 micrómetros (x).

El segundo es por el método sol-gel (12 - 14). Este método utiliza un alcóxido de titanio mezclado con acetato de litio. La hidrólisis del alcóxido produce una substancia blanca lechosa. Esta mezcla es secada y calentada a 500 °C en aire para formar un sólido blanco. El tamaño de partícula obtenido puede llegar a ser de unos cuantos nanómetros, y se ha

demostrado que el desempeño electroquímico de este material es mejor que el de partículas de tamaño micrométrico (x).

El Li4Ti5O12 es típicamente utilizado como electrodo anódico y posee una capacidad teórica de 175mAh/g. haciendo uso de la formula empírica Li4Ti5O12, esta puede aceptar arriba de 3 moles de átomos de Li para formar Li7Ti5O12 durante la descarga. Esta reducción es reversible durante la carga y el material es oxidado de vuelta a Li4Ti5O12. Como lo muestra la ecuación.

$$Li4Ti5O12 + 3Li^{+} 3e- \leftrightarrow Li7Ti5O12 \text{ (ec. 4)}$$

El desempeño electroquímico de este material es único, si se compara con otros materiales de intercalación. Un único aspecto es el potencial uniforme (aproximadamente 1.55V versus Li metálico) por encima del 90% de su capacidad durante la intercalación y desintercalacion de iones Li+. También la polarización es baja, importante cuando se compara a otros óxidos metálicos a similares densidades de corriente que presentan pérdidas por polarización. Esto se debe a que en la región uniforme del potencial están presentes dos fases, es decir Li4Ti5O12 and Li7Ti5O12, las cuales siempre se presentan durante la carga y la descarga (9).

Otro aspecto es que el cambio en el volumen es demasiado pequeño durante el proceso de intercalación de iones litio cuando se carga y descarga la. Algunos trabajos han reportado que el estrés que sufre la estructura durante la intercalación y desintercalacion de los iones litio es despreciable, análisis con DRX muestran un 0,2% de cambio en el volumen.

2.4.3. La ruta de los atranos

Existe un considerable interés en la búsqueda de precursores adecuados para la formación de materiales por la vía sol-gel. La necesidad de un mayor control para procesos sol-gel ha generado la búsqueda de nuevas rutas utilizando alcóxidos metálicos convencionales del tipo $M(OR)_x$, de hecho, recientemente un mayor énfasis se ha hecho sobre compuestos derivados del tipo de alcoholes polifuncionales. Los resultados más relevantes se observan en la obtención de óxidos mesoporosos por la ruta de los ATRANOS. En esta ruta se utiliza un alcohol polifuncional, la TrietanolaminaN$(CH_2CH_2OH)_3$, ($TEAH_3$) que posee una versatilidad digna de estudio debido a su habilidad quelante, la $TEAH_3$ forma de manera general estructuras tricíclicas robustas denominadas ATRANOS. Uno de los trabajos reportados muestra que los alcoxidos metálicos de Ti reaccionan violentamente en medio

acuosos formándose precipitados hidroxilados, lo cual provee de un control en la etapa de hidrólisis y condensación.[]

2.5. Justificación

Ya que Bolivia tiene uno de los yacimientos más grandes de Litio (por no decir el más grande, encontrado hasta ahora) se ve con necesidad el poder sacar provecho de la explotación de este recurso mineral, no solamente como una materia prima mas, sino también como una fuente, de la cual se puede a partir de esta, obtener materiales tanto catódicos como anódicos, siendo esta última de importancia, para en un futuro desarrollar los procesos de obtención de estos materiales como lo es el Li4Ti5O12, con una aplicación industrial en el desarrollo de baterías de ion-litio en nuestro país.

Aunque hay muchos métodos de obtención de este material, aún hay inconvenientes, tanto en las propiedades estructurales, como en las propiedades electroquímicas, no logrando tener un buen control en la distribución del tamaño de partícula, la eficiencia en la capacidad específica del material, etc.

Es por este motivo que en el presente trabajo se pretende mostrar un nuevo método de obtención del óxido de titanio litio como material anódico para baterías de ion litio.

CAPITULO III

3.- OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Desarrollar el proceso de obtención por la ruta de los atranos, realizandouna caracterización estructural, electroquímica del producto optimizado Li4Ti5O12, para su uso como material anódico en baterías de potencia de ión litio

3.2. Objetivos específicos

a) Optimizar el proceso de obtención del material anódico Li4Ti5O12 por la ruta de los atranos.

b) Caracterizar estructuralmente los materiales obtenidos del sistema Li4Ti5O12, mediante las técnicas de DRX, SEM, DSC

c) Evaluar preliminarmentelas propiedades electroquímicas en una celda de ión litio con el material optimizado del sistema Li4Ti5O12, mediante técnicas electroquímicas

CAPITULO IV

4. METODOLOGIA

4.1. Parte Experimental

Síntesis de LTO

La parte experimental se dividió en tres series mediante el método sol-gel por la ruta de los atranos, la primera serie con relaciones molares de Li:Ti de 4:5 respectivamente, el procedimiento fue a partir de titanatranos , Ti[N(CH2-CH2-O)3], complejo atrano designado como Ti-TEA, La fuente de titanio fue (tetrabutoxido de titanio IV, Merck, 98 %) fue mezclado con tri-etanolamina (Sigma, 98 %) a 140 °C con agitación para generar el complejo atranoTiTEA, posteriormente se adicionó la fuente de litio (carbonato de litio, Li2CO3, Sigma, 99%), disuelto en medio ácido, en el enfriamiento se adicionó agua con amoníaco concentrado al 30% para alcanzar un pH aproximadamente de 10 produciendo la precipitación del gel. Esta solución fue sometida a envejecimiento durante 72 h. Luego el gel fue lavado y secado, y finalmente calcinado a: 550°C por 4h, 650°C por 2h y a 850°C por 8h, obteniendo una muestra en cada etapa final delas temperaturas (ver figura 10). De manera similar las series dos y tres con relaciones molares de Li:Ti:CTAB de 4:5:1 y 5:5:1,8 respectivamente donde el agente direccional CTAB se le agregó en el proceso de enfriamiento (como se muestra en la figura 11)

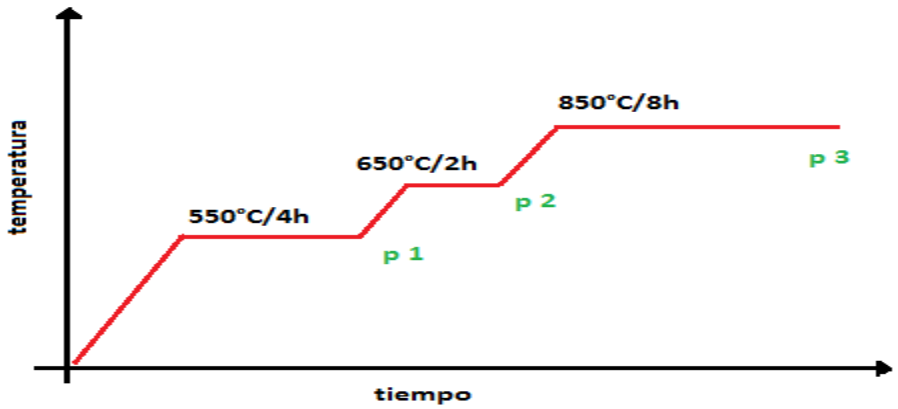

Fig. 10. Rampa de temperaturas de calcinación Li4Ti5O12

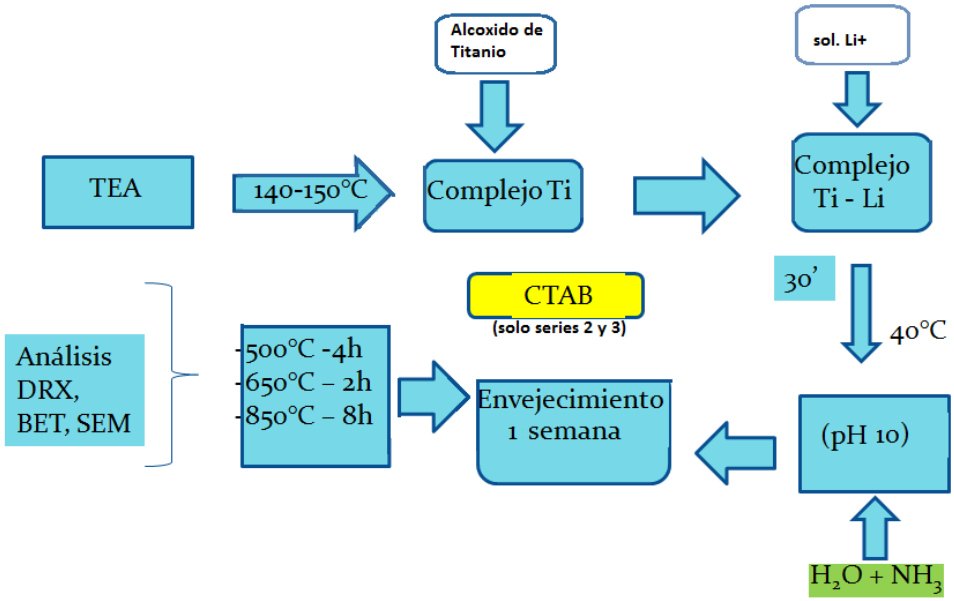

Fig. 11. Diagrama de flujo: proceso de síntesis

En la siguiente tabla se muestran las relaciones molares de Litio, Titanio y CTAB para las tres series desarrolladas, con la cantidad de productos obtenidos para cada serie con sus respectivas temperaturas de calcinación.

Serie	Li	Ti	CTAB	Observaciones
I	4	5	0	*3 productos(550, 650 y 850°C)*
II	4	5	1	*3 productos(550, 650 y 850°C)*
III	5	5	1,8	*2 productos(550 y 850°C)*

Tabla 1. Relaciones molares series I, II y III

Preparación del electrolito

La preparación del electrolito se realizó haciendo una mezcla de etilencarbonato (Sigma) con dimetilcarbonato (Sigma), como solventes orgánicos en la relación EC:DMC 1:1, en la cual se disolvió hexafluorofosfato (Sigma) LiPF6, a una concentración 1M, debido a la reactividad alta de esta solución y de sus componentes todo el procedimiento se la realizó en una caja con guantes (glove-box) que se muestra en la figura 12, para evitar todo tipo de contacto con la humedad, utilizando una atmósfera inerte de Argón, está diseñada para permitir una manipulación de objetos cuando se desea que estén separados del operador. En los laterales de la caja hay unos guantes dispuestos de tal manera que el usuario puede colocar sus manos y brazos dentro de los guantes y realizar tareas dentro de la caja sin romper el aislamiento.

Fig. 12. Caja con guantes, de atmósfera controlada

Preparación del material anódico, y armado de la celda

En la preparación del material anódico se utilizo el material sintetizado Li4Ti5O12, grafito, y binder, en la proporción 90/5/5 en %p/p respectivamente, depositado en un colector de cobre. Así mismo el material catódico constituido por LiCoO2 fue preparado y depositado en un colector de aluminio, se hizo uso de un separador, y se procedió al armado de la celda (ver figura 13) dentro de la caja con guantes. Esta celda fue estandarizada en un trabajo reportado por Vargas [10]

Fig.13.a) electrodos y separador: (1) material anódico LTO, (2) material catódico LCO y (3) separador, b) celda de evaluación proceso carga-descarga.

4.2. Métodos de Caracterización

En el presente trabajo se ha desarrollado la caracterización estructural de los productos obtenidos, y también una caracterización electroquímica preliminar d los mismos.

4.2.1. Caracterización Estructural

A continuación se detallan las técnicas instrumentales utilizadas durante el proceso de caracterización estructural.

4.2.1.1 Difracción de Rayos X (XRD)

Fig.14. equipo de difracción de rayos X (IGEMA)

La caracterización estructural se realizó en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA) con un equipo de Difracción de Rayos X (DR-X) marca RigakuGeigerflex, con fuente de cobre Cu/Kα-1= 1.54 A°

Este métododе 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-pertde Phillips, que contiene una base de datos para compararlos, para poder ver y analizar el difractograma obtenido.

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

$$D = \frac{K * \lambda}{B * \cos\theta} \qquad \text{(ec. 5)}$$

Donde:

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 Å para Kα-1 de Cu

θ = Es el ángulo de la ecuación Ley deBragg

B = Es el ancho en la posición media delpico principal de la muestra estudiada expresado en radianes.

4.2.1.2. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

Fig. 15. microscopio electrónico de barrido JEOL (IGEMA).

La morfología y tamaño de partícula de los productos obtenidos fueron determinadas mediante las microfotografías obtenidas por microscopio electrónico de barrido (SEM, ScanningElectronMicroscope en inglés) del IGEMA-UMSA marca JEOL modelo JSM-T100.Este equipo utiliza un haz de electrones, en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de los equipos SEM sólo requieren que estas sean conductoras.

4.2.1.3. Análisis de área superficial (BET)

Fig. 16. Equipo de porosimetría (BET)

La medición del área superficial se realizó con un equipo de porosimetría, autosorb-iQ de Quantachrome Instruments del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ). Este equipopuede medir el área superficial (o también llamada superficie específica) mediante la técnica de adsorción utilizando la isoterma BET. Esto posee la ventaja de que permite medir la superficie de las estructuras finas y la textura interior de las partículas.

4.2.1.4. Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

Fig. 17. Equipo de Calorimetría de barrido diferencial (DSC)

El análisis térmico se realizó con un equipo de medición termo gravimétrica TG-DTA-DSC Setaram STA 1600ºC del IIQ-UMSA.

La Calorimetría de barrido diferencial (DSC, DifferentialScanningCalorimetryen inglés) es una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura a través de un experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente como función del tiempo, logrando medir la variación de la muestra en función de la temperatura, y también los cambios tanto endotérmicos, como exotérmicos que se produce durante el calentamiento en la muestra.

4.2.2. Caracterización Electroquímica

4.2.2.1. Proceso de carga y descarga

Fig. 18. Equipo Potenciostato/Galvanostato REF600

Para la caracterización electroquímica se utilizo un equipo del tipoPotenciostato/Galvanostato modelo ZRA Reference 600 marca Gamry el cual permite obtener medidas de ciclos de carga y descarga en el modo Galvanostática.

La caracterización electroquímica por ciclo de carga y descarga permite determinar las curvas bajo ciertos parámetros de intensidad en un determinado tiempo así también la intensidad de corriente en la celda.

CAPITULO V

5.- RESULTADOS Y DISCUSIONES

A Continuación se muestran los resultados correspondientes a la obtención del material anódico Li4Ti5O12 de las tres series

5.1. SERIE I

En la figura 19, se puede observar los difractogramas obtenidos que corresponden a los productos de 550, 650 y 850°C, de la serie I.

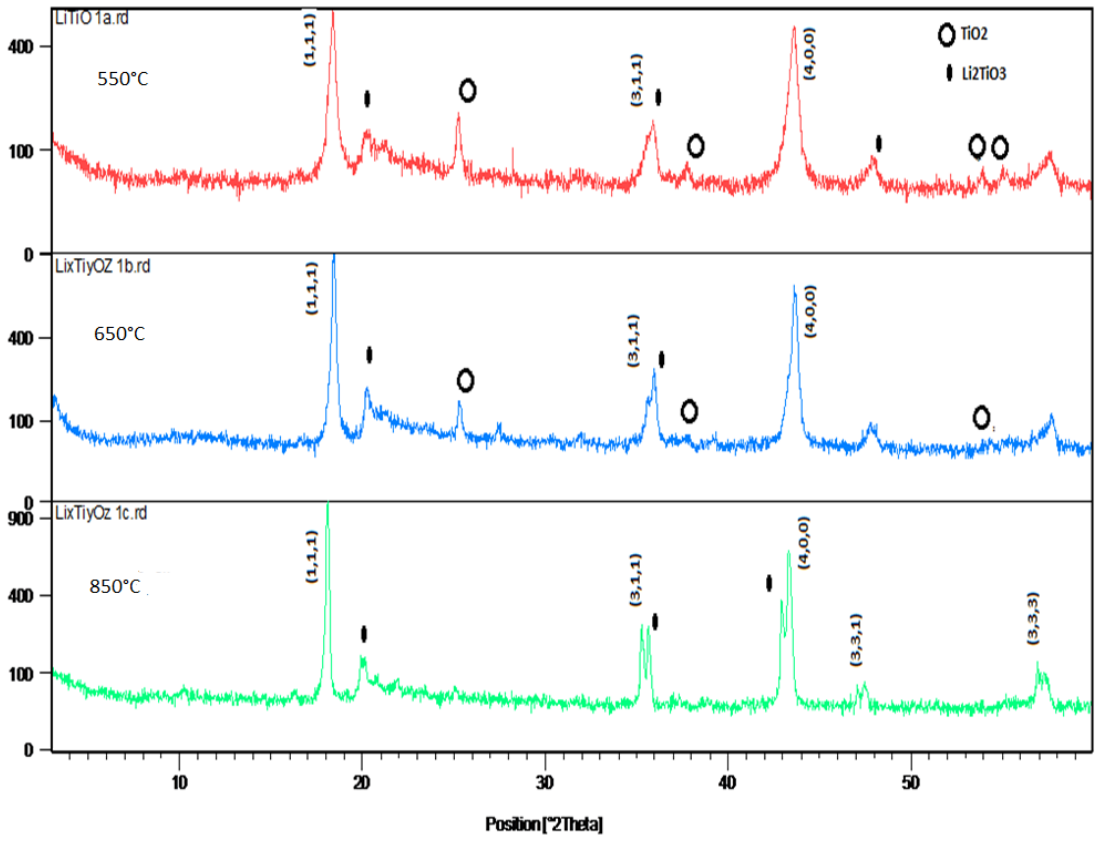

Fig. 19. Difractogramas de los productos de la serie I: a) 550°C por 4horas, b) 650°C por 2h, c) 850°C por 8h.

Como puede observarse, a la temperatura de 550°C, ya se muestra la presencia mayoritaria de la fase correspondiente al óxido tipo espinela Li4Ti5O12 (LTO) (picos señalados con los índices de Miller pertenecientes a cada uno), aunque también la presencia de otras dos fases presentes, la del óxido de titanio TiO2 en estructura tipo anatasa, y la otra fase que corresponde a la de titanato de litio Li2TiO3.

En el producto obtenido a 650°C, ya se nota una disminución de la fase de TiO2 presente, aunque todavía existe la presencia de Li2TiO3, se puede evidenciar un aumento en la cristalinidad de la fase espinela LTO.

Para el producto a 850°C, se ve la desaparición casi total de la fase TiO2, una disminución de la fase de titanato Li2TiO3, y una mayor cristalinidad de la fase de interés LTO.

Temperatura [°C]	***%TiO2 ±5%***	***%Li2TiO3 ±5%***	***%Li4Ti5O12 ±5%***
550	23	22	55
650	13	26	61
850	2	25	73

Tabla2. Porcentaje de fases presentes en productos de la serie I

La tabla 2 nos muestra, el porcentaje de cada fase presente a cada temperatura de trabajo, de la cual se puede ver en la figura 20, la evolución de cada fase conforme aumenta la temperatura de calcinación.

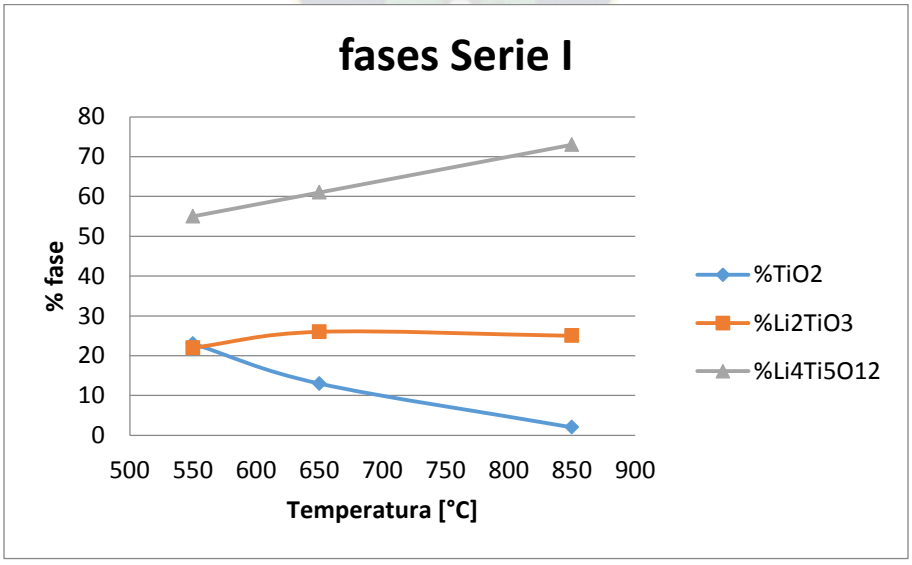

Fig.20. Diagrama de fases presentes en los productos de la serie I

Las fases reportadas son en total 3, de las cuales la de mayor interés muestra un porcentaje mayoritario respecto a las demás, pero no el requerido para el grado batería.

Respecto a la morfología, se puede ver en la figura 21 las imágenes SEM obtenidas de los productos que corresponden al tratamiento térmico de 550°C y 850°C, en estos se puede observar una morfología irregular amorfa en el primer caso y con mejor cristalinidad con respecto a la anterior para el producto de mayor temperatura.

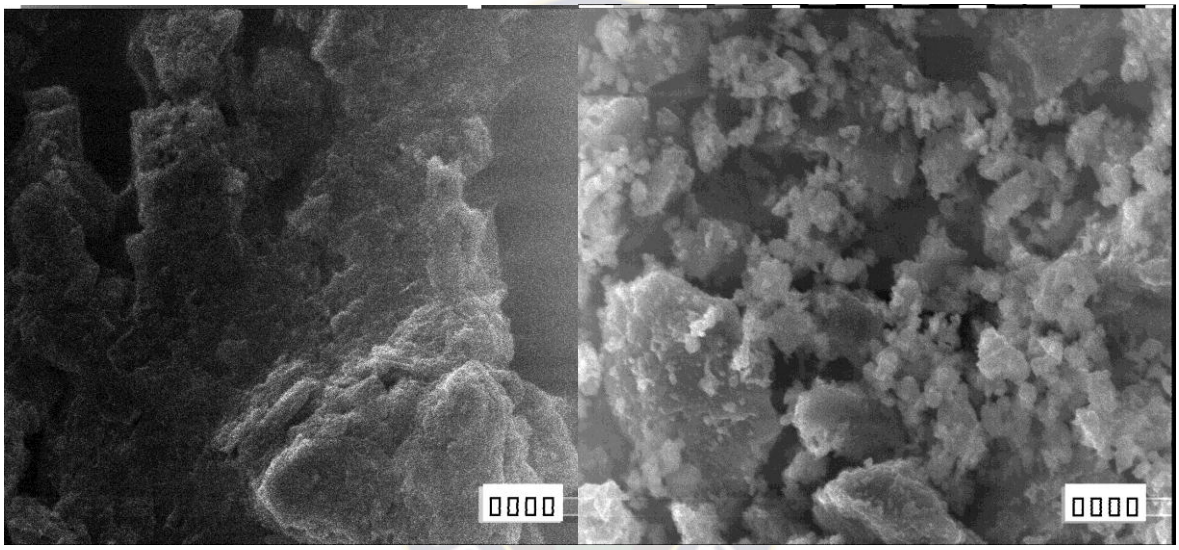

Fig. 21.Microfotografías SEM de los productos de la serie I: a) a 550°C, b) a 850°C

Así mismo el tamaño de partículas obtenido es irregular a la temperatura de 550°C, por otra parte el tamaño del producto obtenido a 850°C muestra una distribución del tamaño de partícula más regular pero con un rango amplio.

5.2. SERIE II

Síntesis

Como se mencionó anteriormente el proceso de síntesis de la serie II es similar al de la primera serie, con excepción que durante la etapa desíntesisse le agregó el agente direccional Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), en la figura 22, se observa una mayor gelificación después de la adición de CTAB, donde el CTAB queda atrapado en la estructura, esto hace que el material orgánico se elimine durante el proceso de calcinación, produciendo una homogeneidad.

Fig. 22. Muestra gelificada antes de la calcinación: a) sin CTAB, con CTAB

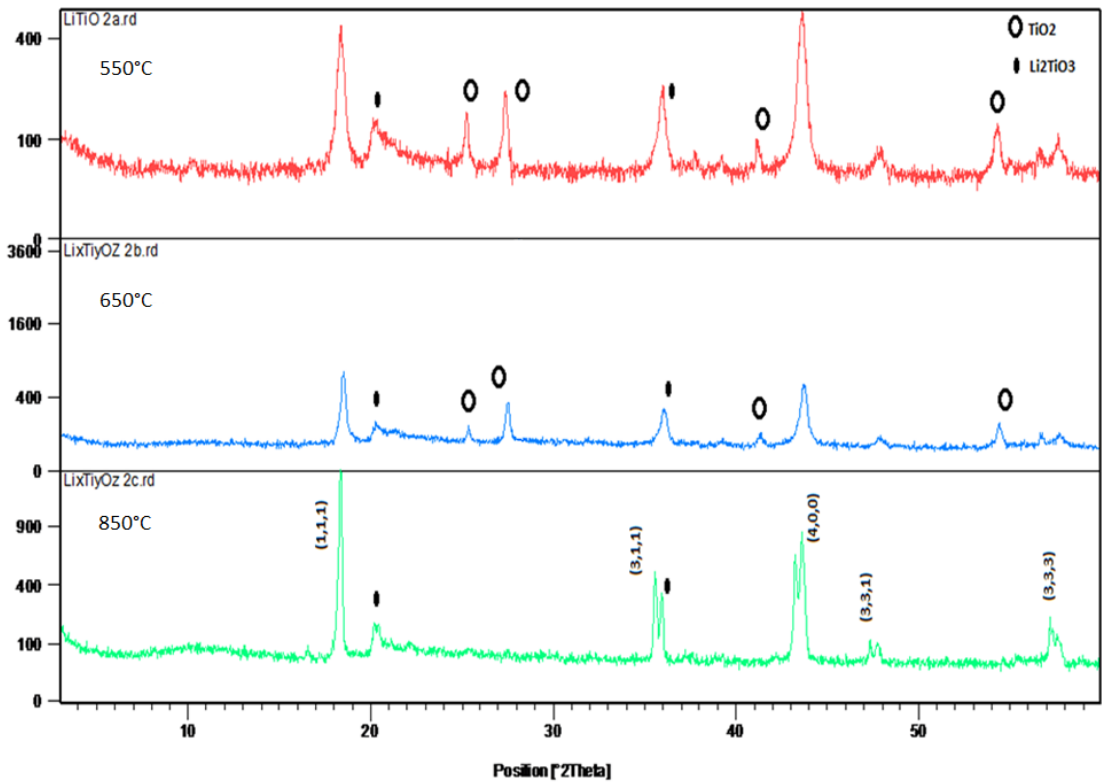

Fig. 23. Difractogramas de los productos de la serie II: a) 550°C por 4horas, b) 650°C por 2h, c) 850°C por 8h.

Como puede observarse en la figura 23, en el difractograma que pertenece al producto a la temperatura de 550°C, es similar a la anterior serie, doneya se muestra la presencia mayoritaria de la fase correspondiente al óxido tipo espinela Li4Ti5O12, aunque también la presencia de las mismas dos fases anteriores presentes, la del óxido de titanio TiO2 en estructura tipo anatasa, y la otra fase que corresponde a la de titanato de litio Li2TiO3.

Observando el producto obtenido a 650°C, ya se identifica una disminución de la fase de TiO2 presente (en círculos), aunque todavía existe la presencia de Li2TiO3 (en puntos), se puede evidenciar un aumento en la cristalinidad de la fase espinela LTO.

En el producto a 850°C, se ve la desaparición total de la fase TiO2, una disminución de la fase de titanato Li2TiO3, y una mayor cristalinidad de la fase de interés LTO. Lo cual sugiere un aumento en la cristalinidad con respecto al producto de la serie I a 850°C

Temperatura [°C]	***%TiO2 ±5%***	***%Li2TiO3 ±5%***	***%Li4Ti5O12 ±5%***
550	24	27	49
650	25	25	50
850	0	15	85

Tabla3. Porcentaje de fases presentes en productos de la serie II

En la tabla 3, vemos de que el porcentaje de la fase de interés es mucho mayor en la serie II que en la serie I, lo cual nos indica que la presencia de un agente surfactante, direccional como el CTAB favorece la inserción de los iones litio en la estructura de TiO2, cambiándola estructuralmente para favorecer la formación de Li4Ti5O12, por lo demás se puede ver en la figura 24, la evolución de cada fase conforme aumenta la temperatura de calcinación, teniendo aún la presencia de titanato de litio en el producto a 850°C.

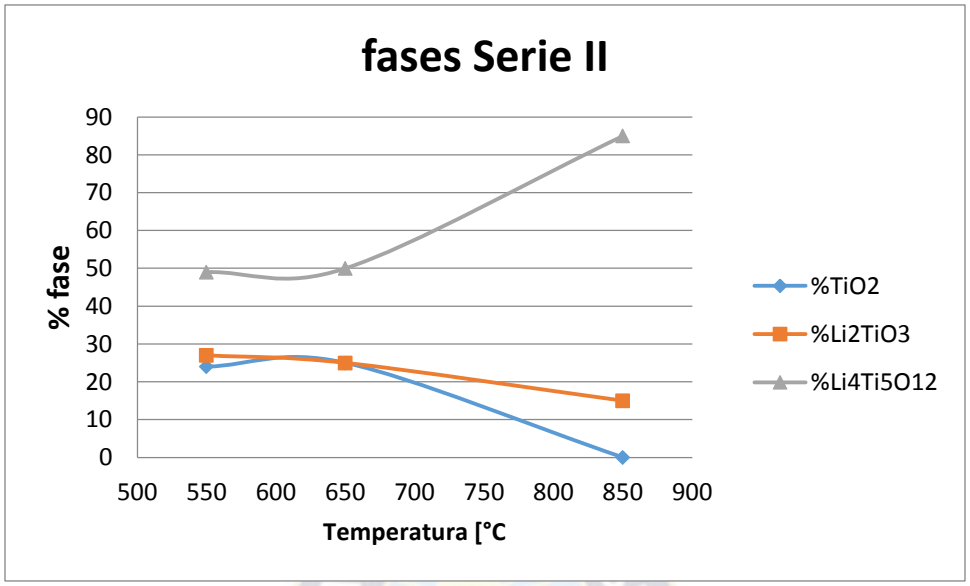

Fig.24. Diagrama de fases presentes en los productos de la serie II

Respecto a la morfología, se puede ver en la figura 25.Una cristalinidad mayor en el producto a 550°C que el de la anterior serie, más aún del producto a 850°C, del cual se puede observar una mayor homogeneidad en el tamaño de partícula.

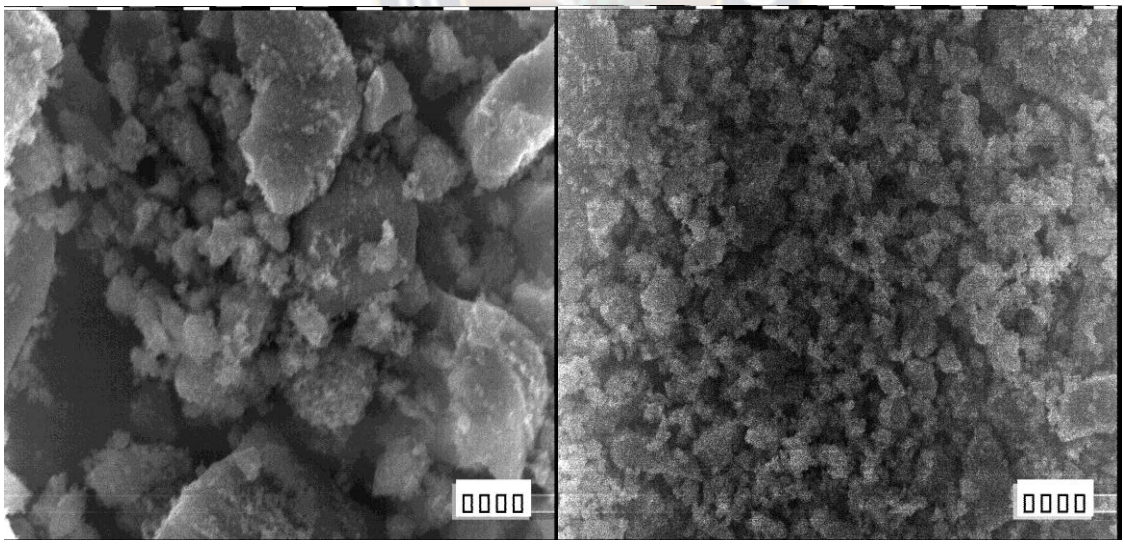

Fig. 25. Microfotografías SEM de los productos de la serie II: a) a 550°C, b) a 850°C

5.3. SERIE III

Síntesis

El proceso de síntesis similar al de la serie II, cuenta con una relación molar distinta de los componentes según la relación molar Li:Ti:CTAB 5:5:1,8.

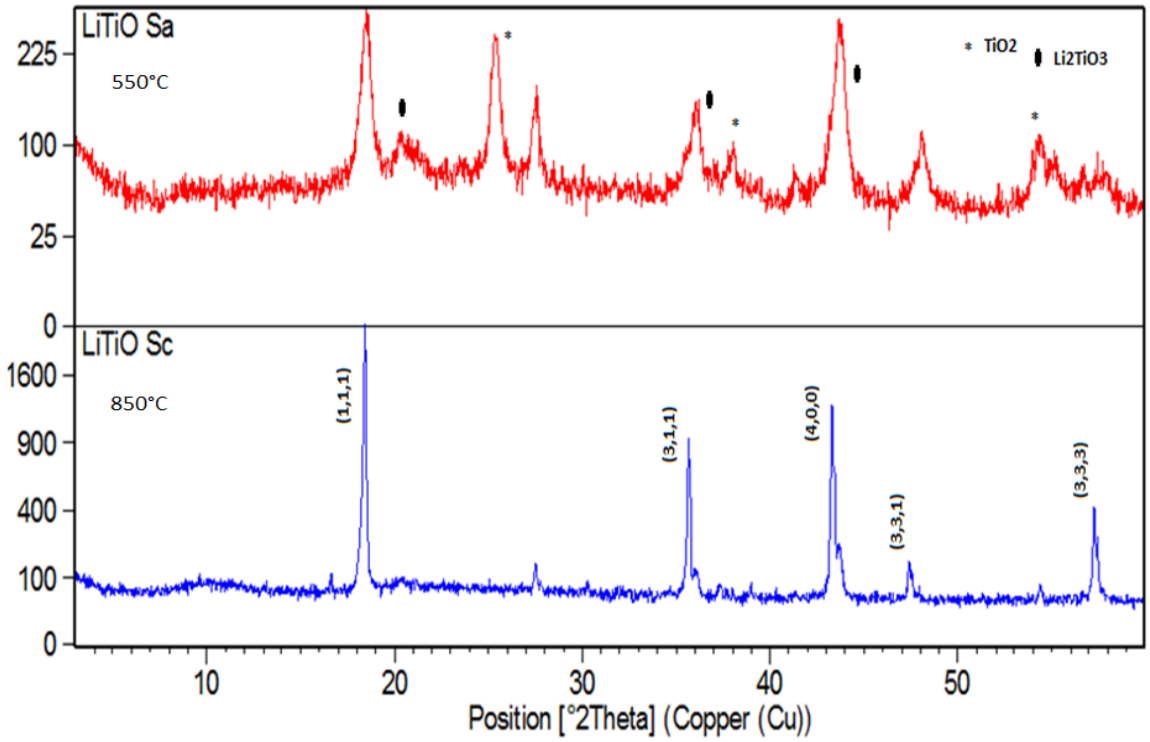

Fig. 26. Difractogramas de los productos de la serie I: a) 550°C por 4horas, Y b) 850°C por 8horas.

Como se muestra en los difractogramas de la figura 26, para el producto calcinado a 550°C se ve la presencia de las tres fases (las mismas que el de las anteriores series) Pero el producto a 850°C, se ve claramente la desaparición total de la fasede TiO2y casi total de la fase Li2TiO3, es decir que un exceso de litio favorece la formación de la espinela LTO.

Por otra parte, así también un exceso del agente direccional CTAB ayuda a la homogeneidad del tamaño de partículas, y como la tabla 4, en compañía de la figura 27. Lo demuestra se puede llegar a un porcentaje de la fase espinela bastante alto, similar al grado para baterías.

Temperatura [°C]	*%TiO2 ±5%*	*%Li2TiO3 ±5%*	*%Li4Ti5O12 ±5%*
550	20	34	46
850	0	1	99

Tabla4. Porcentaje de fases presentes en productos de la serie I

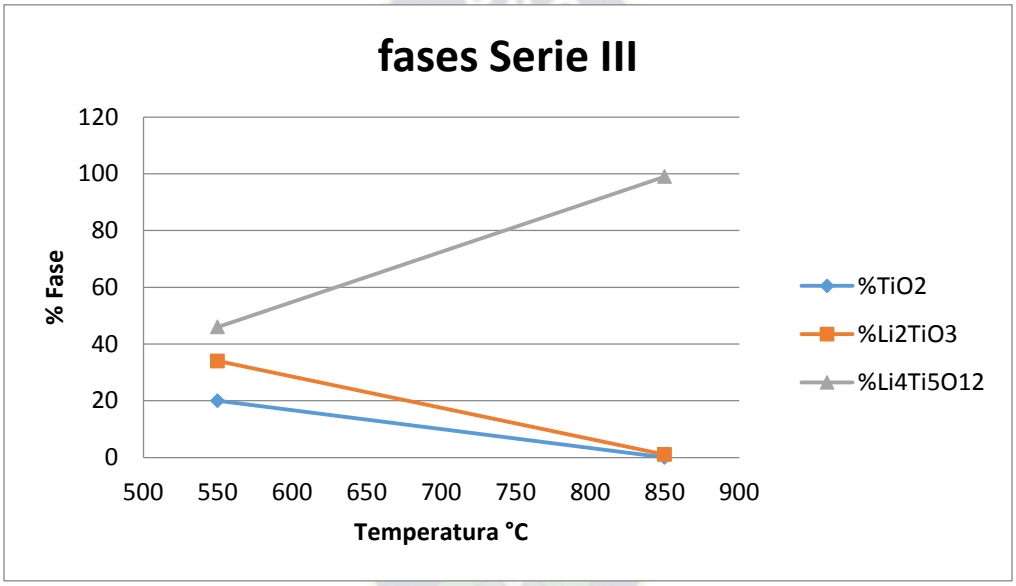

Fig.27. Diagrama de fases presentes en los productos de la serie III

5.4. OPTIMIZACIÓN LTO

En esta parte se muestra una comparación de los mejores productos obtenidos en cada serie, es decir los que presentan un porcentaje mayoritario de la fase espinela correspondiente al oxido de titanio litio.

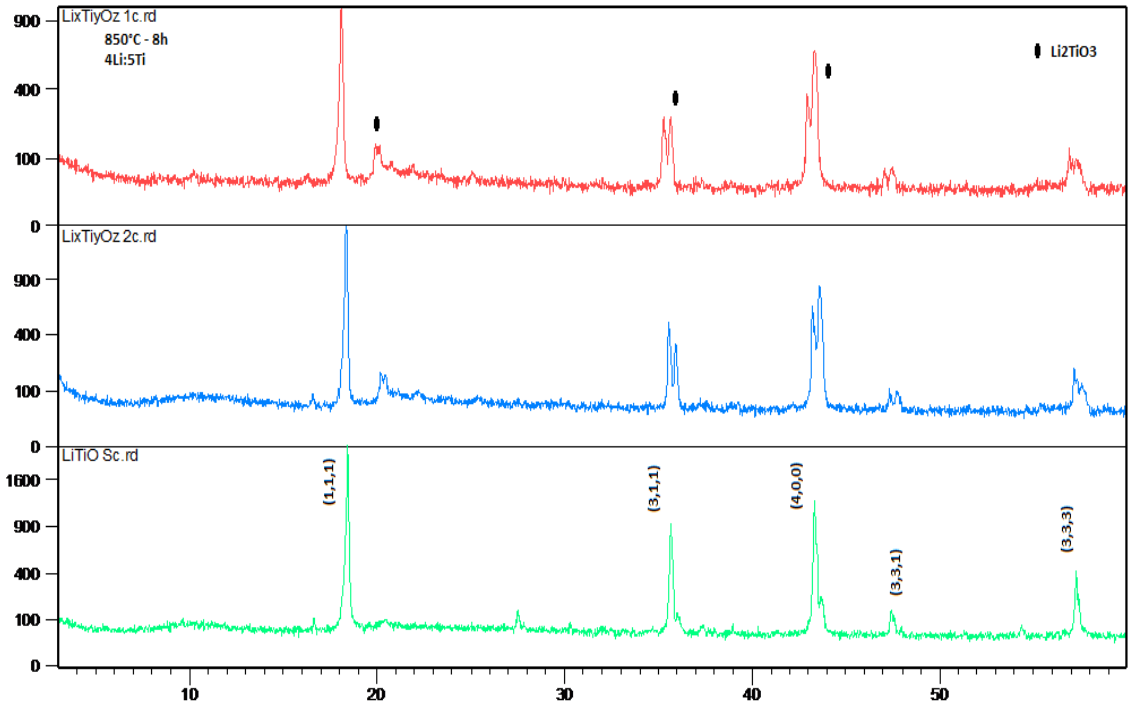

Fig. 28.Difractogramas de los productos a 850°C: a) serie I, b) serie II, y c) serie III.

En la figura 28 se muestra el proceso de optimización del LTO a la temperatura de 850°C en las tres series, donde se ve claramente una diferencia más notoria de la relación señal ruido, es decir una mayor cristalinidad conforme se avanza de serie, El espectro de DRX del productosintetizado con mayor relación molar de Li:Ti = 5:5, muestra señales características solo de la fase de Li4Ti5O12(A.S.T.M. 49-0207)., y lo corrobora la tabla 5 donde se compara el porcentaje de fases presentes en los productos a 850°C.

Productos a 850°C	***%TiO2 ±5%***	***%Li2TiO3 ±5%***	***%Li4Ti5O12 ±5%***
serie I	2	25	73
serie II	0	15	85
serie III	0	1	99

Tabla 5. Porcentaje de fases de los productos a 850°C.

De esto se puede decir, que conforme se agrega un agente direccional y más aún se aumenta la relación Li:Ti, se favorece un crecimiento en la cristalinidad y cantidad de la

fase de interés, la espinela Li4Ti5O12, como lo muestra la figura 29 con una pendiente positiva la fase espinela y pendiente negativa las otras dos fases.

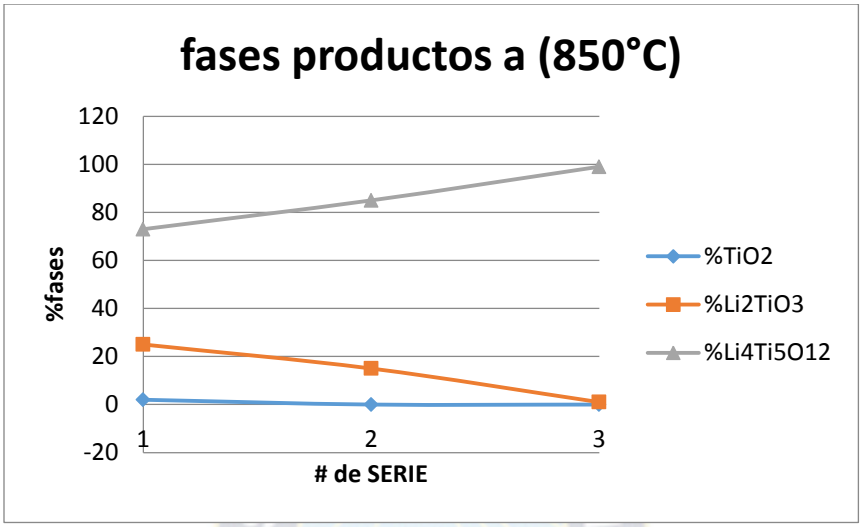

Fig.29. Diagrama de fases presentes de los productos a 850°C

Por otra parte comparando la morfología de los productos obtenidos a 850°C, el primero sin CTAB y el segundo con CTAB, se puede observar que en el segundo caso hay una mejor distribución del tamaño de partícula, siendo este más homogéneo (ver figura 30).

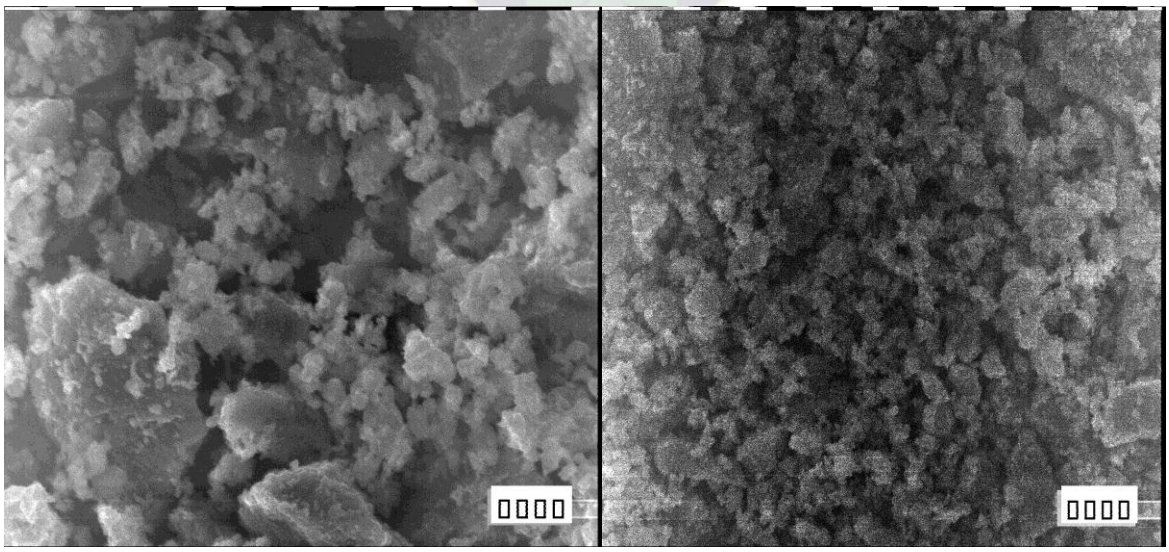

Fig. 30.Microfotografías SEM de los productos a 850°C. a) sin CTAB, b) con CTAB

Como parte del estudio, también se realizaron el cálculo de microdominio cristalino de cada producto por la ecuación de Scherrer, y también la medición del área superficial de cada uno de ellos, detallados en la tabla 6.

Serie	$Li_4Ti_5O_{12}$	DRX (Ec.Scherrer)	BET (m^2/gr)
I	550°C	24nm	39,6
I	650°C	47nm	13,7
I	850°C	48nm	9,6
II	550°C	24nm	19,5
II	650°C	90nm	10,6
II	850°C	94nm	8.5
III	550°C	56nm	19,1
III	850°C	99nm	8,3

Tabla6 . Datos microdominio cristalino y área superficial de los productos obtenidos.

Podemos ver que conforme aumenta la temperatura de calcinación, el área superficial disminuye en cada una de las series, lo cual nos indica que hay una mayor inserción de litio en la estructura de óxido de titanio, inversamente proporcional se ve la relación con el tamaño de microdominio que crece a medida que aumenta la temperatura de obtención de estos productos, en lo cual aparentemente se debe a que la cristalización de la espinela se favorece.

Posteriormente se realizó un análisis de DSC en el producto óptimo, que se muestra en la figura 31.

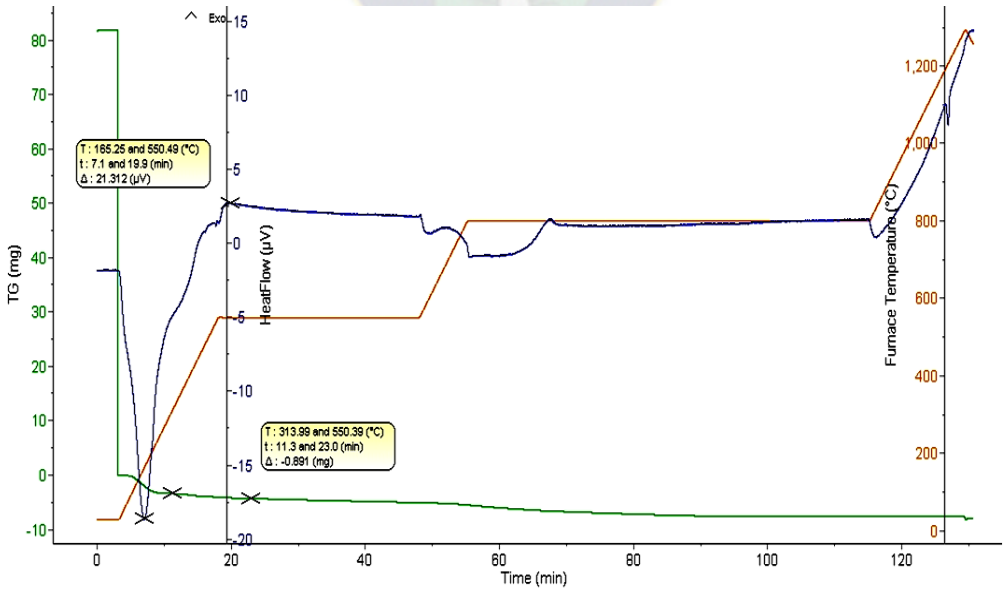

Fig. 31. Termograma DSC del producto optimizado (serie III a 850°C)

En este análisis se puede observar el desarrollo de obtención de LTO,durante el desarrollo de la formación se muestra como va evolucionando el flujo de calor (línea azul), desde la eliminación de agua cerca a 100°C y la pirolisis de materia orgánica que comienza a unos 300°Cal inicio se observa como desprende energía (proceso exotérmico – pico hacia abajo) cuando la materia orgánica se quema,al igual que una disminución en la masa (línea verde), siendo completada a 500°C,después de la meseta a 500°C, con un aumento ligero para pasar de las fases de oxido de titanio y titanato de litio comienza la formación de LTO pasando por las fases formadas previas hasta llegar a la fase espinela.

A continuación se muestran en la tabla 7, algunos productos de la espinela Li4Ti5O12 que se venden en el mercado, estos son diferentes en color y aspecto en general, esto se debe a la aplicación a la que va destinado el material.

PROPIEDADES	**EMPRESAS**				
	Shanghai New ElementMaterials	**LinyiGelon**	**SÜD-CHEMIE**	**PRODUCTO OPTIMIZADO**	**KERTAK Nanotechnology**
Pureza	*98%*	*98%*	*99%*	***99%***	**-.-**
Densidad	*1,5*	*1,6*	**-.-**	**-.-**	**-.-**
Aspecto (color)	*Negro**	*Blanco*	*Blanco*	***Blanco***	*Blanco (nanotubos)*
Tamaño de partícula	**-.-**	**-.-**	*100nm*	***99nm***	*50nm*
Área superficial (BET)	*2 m^2/g*	*1-2 m^2/g*	*10 m^2/g*	***8,3 m^2/g***	*30 m^2/g*
Formula	*Li4Ti5O12*	*Li4Ti5O12*	*Li4Ti5O12*	***Li4Ti5O12***	*Li4Ti5O12*
Producción	*10 Ton/mes*	*100 Ton/mes*	**-.-**	**-.-**	**-.-**

**** producto con recubrimiento de carbono***

Tabla7. Comparación de Propiedades del Li4Ti5O12 ofertado en el mercado por diferentes empresas, y el producto optimizado.

De la tabla anterior se puede observar que el producto obtenido, entra en el rango las propiedades del mercado como ser: pureza cercana al grado batería 99% un área superficial de 8,3 m2/g , color blanco, y un microdominio cristalino de 99nm,Siendo el producto más parecido al de la empresa SÜD-CHEMIE con similares características, también se observa que con el uso de la nanotecnología se ha llegado a obtener áreas superficiales mayores.

5.5. Evaluación electroquímica preliminar del sistema óptimo de LTO en una celda de ion litio estandarizada.

También se procedió a realizar una evaluación preliminar del material en una celda prototipo, cuyo resultado de ciclo Carga – Descarga a 1C (a una carga y descarga completa de 1 hora) fue el que es mostrado a continuación en la figura 32.

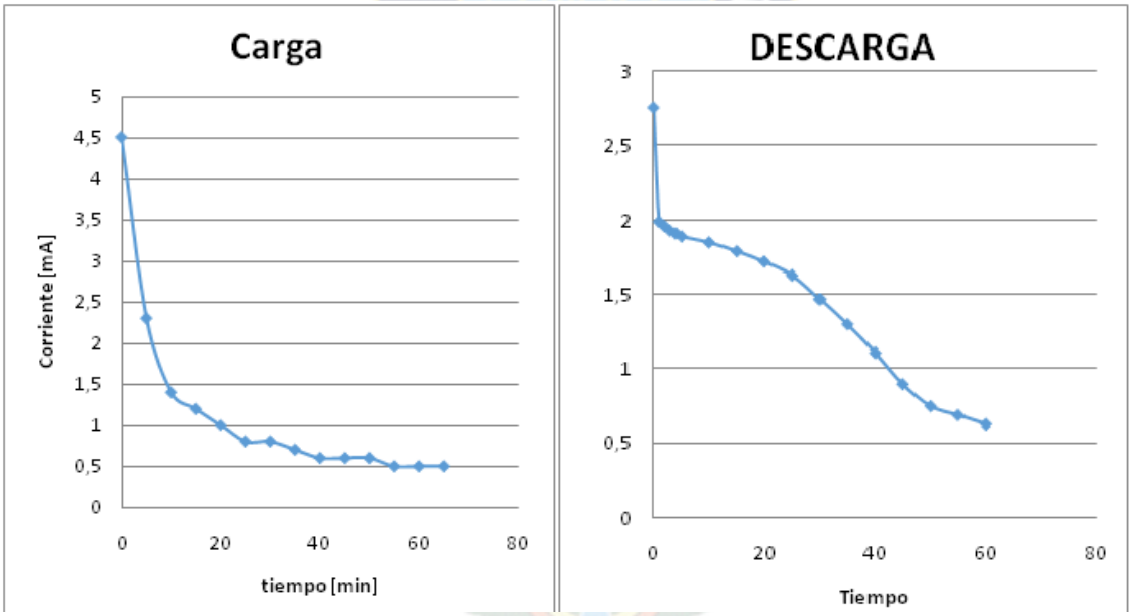

Fig. 32. Proceso de Carga y Descarga de Li4Ti5O12 sintetizado frente a LiCoO2comercial

Se puede observar un comportamiento no tan estable en proceso de carga como también en la descarga, esto se debe a que el material sintetizado tiene un exceso de litio, es decir ya tiene átomos de litio en su estructura que lo cargan inicialmente, también hay que tener en cuenta que el LiCoO2, no puede desintercalarse completamente de litio, caso contrario la estructura colapsa, teniendo el riesgo de degradarse.

Este proceso se desarrollo frente al material catódico LiCoO2 (comercial), el sistema mostró un voltaje alrededor de 2,4 V. en general la reacción completa se vería como lo

describe la ecuación 6, para el proceso de carga de izquierda a derecha y para el proceso de descarga de derecha a izquierda.

$$Li_{4+X}Ti_5O_{12} + Li_nCoO_2(s) \leftrightarrow Li_7Ti_5O_{12} + CoO_2(s) \qquad \text{(ec. 6)}$$

Con X≈1.

Fig.33. evaluación celda después de ser cargada

También se pudo evaluar el material cualitativamente después de cargar la celda, con un LED el cual como se ve en la figura 33 muestra un flujo de electrones suficiente como para encenderlo.

CAPITULO VI

6. CONCLUSIONES

Con relación a la optimización del proceso de obtención del material anódico Li4Ti5O12 por la ruta de los atranos.

Se ha sintetizado por primera vez el Li4Ti5O12 a través de la ruta de los atranos por el método sol-gel, realizandotres series distintas de las cuales se logró la optimización del proceso de obtención del óxido de titanio litio Li4Ti5O12en la de relación Li:Ti:O 5:5:1,8 a la temperatura de 850°C. Este proceso permite controlar en cierta mediada la distribución del Litio en la matriz amorfa de Titania, la cual después contribuye a la formación del material con micro dominios altamente cristalinos a temperaturas de 850°C, por otro lado la incorporación de CTAB, en el proceso de síntesis permite mejorar la homogeneidad del tamaño medio de las macropartículas.

Finalmente, el método permite incorporar mayores cantidades de Litio en la estructura, probablemente remplazando a Titanios en posiciones octaédricas, lo cual permite sugerir una mejora en su propiedad de movilidad iónica, a ser evaluada como base para material anódico en baterías de ion litio.

Con relación a la caracterización estructural los materiales obtenidos del sistema Li4Ti5O12, mediante las técnicas de DRX, SEM, DSC

Se ha realizado la caracterización estructural de cada producto obtenido, la cual fue fundamental para el proceso de optimización, mediante esas técnicas se evaluó la morfología, tamaño de partícula, área superficial, lo cual sugiere que el producto obtenido pueda ser utilizado como material anódico.

Con relación a la evaluación preliminar de las propiedades electroquímicas en una celda de ión litio con el material optimizado del sistema Li4Ti5O12, mediante técnicas electroquímicas

Se ha realizado una evaluación preliminar del material óptimo, en una celda prototipo frente al material oxido de cobalto litio comercial, donde se observó un comportamiento como material anódico, esto muestra que es un material capaz de intercalar los iones litio

en su estructura durante procesos de carga y descarga, lo cual demuestra que puede ser utilizado como material anódico en baterías de ion-litio.

Con relación al Objetivo General

Se ha logrado desarrollar el proceso de obtención por la ruta de los atranos, realizando una caracterización estructural, una evaluación electroquímica preliminar del producto optimizado Li4Ti5O12 con una celda prototipo frente a un material catódico comercial, para su uso como material anódico en baterías de potencia de ión litio

Se ha determinado que esta ruta proporciona un control en la inserción de iones Litio en la estructura de titania, lo cual muestra que este material es un buen candidato como material anódico, cuyas propiedades son semejantes a las de un material comercial.

6.1. Recomendaciones

También se recomienda estudiar el sistema LTO, añadiendo otros elementos como dopaje, el dopado de metales de transición mejora las características del material en cuestión de conductividad eléctrica. Otra posibilidad es la de agregar más cantidad de litio aún, pues como se ve en la figura 34, se ve conveniente determinar el comportamiento de este sistema también como supercapacitor.

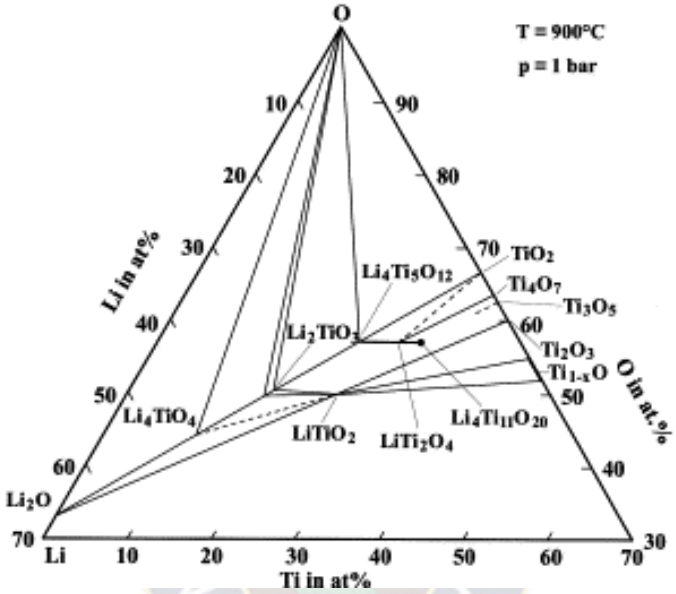

Fig. 34. Diagrama de fases ternario Li:Ti:O

Por otra parte se recomienda tomar en cuenta en la etapa de calcinación inicial un incremento de temperatura lento, debido a que este contiene una cantidad grande de materia orgánica, que al descomponerse es un proceso exotérmico.

También el estudio y caracterización electroquímica de este material es necesario para poder determinar el tipo de cátodo que se adecua mejor a la espinela Li4Ti5O12 y al sistema LTO en general.

REFERENCIAS

[1] Gianfranco Pistoia "***Lithium Ion-Batteries Advances and applications***" ELSEVIER 2014

[2] Bruno Scrosati, Jürgen Garche "***Lithium batteries: Status, prospects and future***"Journal of Power Sources 2010, p 2419–2430

[3] Nam-Soon Choi, Zonghai Chen, Stefan A. Freunberger, , XiuleiJi, Yang-Kook Sun, Khalil Amine, GlebYushin, Linda F. Nazar, Jaephil Cho, and Peter G. Bruce "***Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors***" Angew. Chem. Int. Ed. 2012, p 9994 – 10024

[4] Masahiro Tatsumisago, Motohiro Nagao, Akitoshi Hayashi "***Recent development of sulfide solid electrolytes and interfacial modification for all-solid-state rechargeable lithium batteries***" Journal of Asian Ceramic Societies (2013) p17–25

[5] Richard S. Treptow "***Lithium Batteries: A Practical Application of Chemical Principles***" Journal of Chemical Education 2003, p 1015 - 1020

[6]PankajArora* and Zhengming (John) Zhang "***Battery Separators***" Chem. Rev. 2004, p 4419-4462

[7]Greger R. Dahlin, Kalle E. Ström "***Lithium Batteries: Research, technology and Applications***" NOVA, New York 2010

[8] J.-M. Tarascon* & M. Armand "***Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries***"NATURE 2001, p359-367

[9] L.J. Fu a, H. Liua, C. Li a, Y.P. Wua,b, E. Rahmb, R. Holzeb,∗, H.Q. Wu "***Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries***" Solid State Sciences 8 (2006) 113–128

[10] Max Vargas "***Síntesis y Caracterización de Materiales en el Sistema Li:Fe:P Para su uso como Cátodos en Baterías de Potencia de ión-Litio***" UMSA 2012

[11] Pujro Richard, Crespo Pedro, Amorós Pedro, Blanco Mario, Cabrera Saúl "***La Ruta De Los Atranos En La Síntesis De Óxidos Mixtos Mesoporosos Al2ti Xo3-2x***" Revista Boliviana De Química VOL 24, No.1 - 2007

[12] Tsuyoshi Hoshino, Kenichi Kato, Yuri Natori, Mutsumi Nakamura, Kazuya Sasaki, Kimio Hayashia, Takayuki Terai, Katsuyoshi Tatenuma "***New synthesis method of advanced lithium titanate with Li4TiO4 additives for ITER-TBM"***, Fusion Engineering and Design 84 (2009) p956–959.

[13] M.J. Lindsay, M.G. Blackford, D.J. Attard, V. Luca, M. Skyllas-Kazacos, C.S. Griffith "***Anodic titania films as anode materials for lithium ion batteries***", Electrochimica Acta 52 (2007) p6401–6411.

[14] L.J. Fu, T. Zhang, Q. Cao, H.P. Zhang, Y.P. Wu "***Preparation and characterization of three-dimensionally orderedmesoporous titania microparticles as anode material for lithium ion battery",*** Electrochemistry Communications 9 (2007) p2140–2144.

[15] Boletin Plataforma Energética Bolivia 2012

ANEXOS

Planta de Baterías de Ión-Litio

La planta piloto de producción de baterías de ión litio (ver figura 35) ubicado en el departamento de Potosí, donde era la antigua planta de volatilización de estaño La Palca, es el primer paso hacia la industrialización de nuestros recursos naturales [15], así también la capacitación de recursos humanos para poder sobrellevar esta misión.

Fig.35. Planta de producción de Baterías de ión Litio (La Palca – Potosí)

A la necesidad de poder darle un valor agregado a nuestros recursos naturales, la gerencia nacional de recursos Evaporíticos, en específico la dirección de electroquímica y baterías está comenzando a equipar un centro de investigación (ver figura 36) en el cual se pueda comenzar a desarrollar materiales tanto catódicos como anódicos de interés, realizar mejoras en los materiales, con el fin de poder proveer en un futuro de unas baterías de ión litio hecha con materiales Bolivianos, por Bolivianos, para los Bolivianos

Fig. 36. Centro de Investigación de Baterías de ión Litio (La Palca – Potosí)

FIN