

ESTUDIO DEL EFECTO DE DOPAR A LA ESPINELA LiMn_2O_4 CON Nd Y Ce PARA USARLO COMO CÁTODO EN BATERÍAS DE ION DE LITIO.

Por

Osbert Oviedo Licona

Propuesta de Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
en
FISICA

UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ

2006

Aprobado por :

_____ Dorial Castellano, Ph.D. Presidente, Comité Graduado	_____ Fecha
_____ Maharaj Tomar, Ph.D. Miembro, Comité Graduado	_____ Fecha
_____ Oscar Perales P, Ph.D. Miembro, Comité Graduado	_____ Fecha
_____ Wilfredo Quiñones, Ph.D. Representante de estudios Graduados	_____ Fecha
_____ Héctor Jiménez, Ph.D. Director del Departamento de Física	_____ Fecha

Summary

In this thesis work the effect of doping LiMn_2O_4 spinel with Nd and Ce ions to enhance its electrochemical properties when used of in Ion-lithium batteries is reported.

The pure spinel phase $\text{LiMn}_{1.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_4$, with (M = Nd, Ce), was synthesized by the route of chemical solution, and evaluated as a cathode material inside a HS Test Cell. The lithium is used as anode, and as electrolyte 1M of lito-hexafluorophosphate (LiPF_6) diluted in dimethyl carbonate (DMC) and ethylene carbonate (EC) in a weight ratio of (1:1).

The phase of the spinel structure in its pure form was characterized by the techniques of x-rays diffraction (XRD), and sweeping electronic microscopy of (SEM), with which the good morphology and crystallization this phase was corroborated.

The presence of both peaks (oxidation-reduction) in the voltammogram cycle reveals the extraction of Li^+ and its incorporation in the spinel structure. The characteristics of a good development of the charge-discharge were carried out in the range of 3.0 to 4.8 volts.

With the initial load for the case of $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ was around 116.4 mAh/g and after 25 cycles the material had a retention of 88.43% of the initial capacity on the other hand for $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ it was around de146 mAh/g but after 25 cycles the material had a retention of hardly 54.6% of the initial capacity.

Resumen

En este trabajo de tesis se reporta el efecto de dopar a la espinela LiMn_2O_4 con Nd y Ce para así mejorar sus propiedades electroquímicas al utilizarlas como materiales catódicos de baterías de litio.

La fase pura (espinela) en forma de polvo $\text{LiMn}_{1.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_4$ con ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Ce}$) fue sintetizada por la ruta de solución química. El material producido fue caracterizado dentro de una celda (HS Test Cell) como un probable material catódico. En esta celda se utilizó como ánodo litio y como electrolito 1M de Litio-hexafluorofosfato (LiPF_6) diluido en "Dimethyl Carbonate" (DMC) y "Ethylene carbonate" (EC) en una proporción de (1:1).

La fase de la estructura espinela pura fue caracterizado por las técnicas de difracción de rayos x (XRD), microscopia electrónica de barrido (SEM), con lo cual se comprobó la buena morfología y cristalización de dicha fase.

La presencia de ambos picos (oxidación-reducción) en el "voltamograma-cíclico", revelo la extracción del Li^+ y inserción en la estructura de la espinela. Las características de un buen desarrollo de la carga-descarga se realizaron en el rango entre 3.0 a 4.8 voltios.

La carga inicial para el caso de $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ fue alrededor de 116.4 mAh/g. Luego de 25 ciclos el material tubo una retención 88.43% de la capacidad inicial. En cambio en el $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ fue alrededor de 146 mAh/g pero al cabo de 25 ciclos el material tubo una retención de apenas 54.6% de la capacidad inicial.

Dedicatoria

A mi esposa

Vanessa

A mis padres

Mario y Asunción

A mis hermanos

Dante, Mario David, Yovana y

Carmen Isabel

A mi amigo

Rahul, Amilcar, Lenin, Ricardo

Agradecimientos

Quiero agradecer a las siguientes personas que me apoyaron durante la realización de este trabajo sin las cuales no hubiera sido posible:

A mi adorable esposa Vanessa Cruz Flores por ser la principal motivación para realizar este trabajo y por haber creído en mí en todo momento.

Al Dr. Maharaj Tomar por su apoyo, por haber creído en mí desde el inicio del presente trabajo.

Al Dr. Dorial Castellanos por su apoyo y sus valiosos comentarios durante la realización de esta tesis y mis estudios de maestría.

Al Dr. Oscar perales por su colaboración en este trabajo de investigación.

Al Dr. Ram S. Katiyar por apoyarme con las facilidades de laboratorios para hacer las pruebas electroquímicas.

A mi amigo Rahul Singhal por su innegable apoyo y confianza, en las diferentes facetas del trabajo de tesis.

A todo el grupo de investigación del Lab. Por su excelente colaboración y discusión.

A Sandra Troche por su amistad y apoyo para los pedidos de materiales.

A las Secretarías del departamento Vanessa, y Liliana que estaban siempre dispuestas a apoyarnos.

Al Ministerio de Defensa de EUA que dio el apoyo económico durante la realización de esta tesis

Contenido

Summary	i
Resumen	ii
Dedicatoria.....	iii
Agradecimientos.....	iv
Contenido.....	v
Lista De Tablas.....	vii
Lista De Figuras.....	viii
CAPITULO I.....	1
1. Introducción	1
1.1. Objetivos.....	3
1.2. Antecedentes.....	4
1.3. Resumen de los siguientes capítulos.....	8
CAPITULO II.....	9
2.1 Conceptos básicos sobre baterías.....	9
2.1.1 Baterías.....	9
2.2 Propiedades del sistema LiMn_2O_4	12
2.2.1 Estructura del LiMn_2O_4	12
2.2.2 Mecanismo de ingreso del litio en la estructura de la espinela.....	15
2.2.3 Factores que originan la pérdida de capacidad en la celda electroquímica.....	16
2.2.4 La Distorsión de Jahn Teller.....	19
2.3 Técnicas de caracterización.....	22
2.3.1 Difracción de rayos x.....	22
2.3.1.1 La ley de Bragg.....	22
2.3.1.2 Tamaño promedio del grano cristalino.....	24
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	25
2.3.2.1 Interacción del haz incidente y la muestra en el SEM.....	27
CAPITULO III.....	28
3. Procesamiento Experimental.....	28
3.1 Materiales.....	28
3.1.1. Preparación del material en polvo.....	28
3.2. Caracterización.....	30
3.2.1 Difracción de rayos X.....	30
3.2.3 Caracterización Electroquímica.....	30
CAPITULO IV.....	32
4. Análisis y resultados.....	32
4.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD).....	32
4.1.1 Análisis de los patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Ce}, \text{Nd}$ y $x = 0.01, 0.02$ a una misma temperatura	38
4.1.2 Patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ no satisfactorias.....	42

4.1.3 Análisis de los patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ para antes y después del proceso de carga/descarga.....	46
4.2 Análisis Morfológico mediante SEM.....	52
4.3 Caracterizaciones electroquímicas.....	56
 CAPITULO V.....	 65
5.1. Conclusiones.....	65
5.2. Recomendaciones.....	67
 Referencias.....	 68

Lista de tablas

Tabla 4.1 Tamaño promedio del grano para las diferentes muestras en Å.	33
Tabla 4.2 Valor del parámetro “a” de la espinela para el material base comparada con el valor teórico.	33
Tabla 4.3 Valor del parámetro “a” de la espinela	40
Tabla 4.4 Comparación del tamaño promedio de los granos para las muestras antes y después del proceso de carga/descarga.	46
Tabla 4.5 Valor del parámetro “a” de la espinela para antes y después del proceso de carga/descarga	47
Tabla 4.6 Comparación de la picos de corriente en la reducción ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) y la oxidación ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) durante los barridos para las celdas $\text{Mn}_{1.99}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4/(\text{EC}+\text{DMC})/\text{Li}$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_4/(\text{EC}+\text{DMC})/\text{Li}$.	56
Tabla 4.7 Comparación de los parámetros de la celda para los materiales LiMn_2O_4 ^[14] , $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_4$	63

Lista de figuras

Figura	Pagina
Figura 2.1 Esquema de una celda electroquímica de ion-Li. Cuando la batería se descarga el litio es ingresado en el material catódico y en la carga este es removido del mismo.	10
FIGURA 2.2 a) Lugar octahedral de la espinela b) Lugar tetraedral de la espinela c) Celda unidad de la espinela, d) Disposición de los diferentes iones en la estructura cristalina de la espinela LiMn_2O_4 . (Lucas W. Yeary. An Overview of Spinels)	13
Figura 2.3 a) El diagrama de fase Li-Mn-O. b). agrandamiento de la región Li_2MnO_3 - LiMnO_2 - λ - MnO_2 del diagrama de fase Li-Mn-O.	14
Figura 2.4 La distorsión de Janh Teller de la configuración del electrón 3d para LiMn_2O_4 .	20
Figura 2.5 Diagrama que muestra la ley de Bragg.	23
Figura 2.6 Aplicación de la ecuación de Sherrer's para el calculo del tamaño promedio del grano cristalino.	24
Figura 2.7 A la izquierda esquema de un microscopio electrónico, a la derecha Un sistema del microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-5800 (SEM/EDAX).	25
Figura 3.1 Esquema de la metodología seguida para preparar los diferentes materiales bajo estudio.	31
Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación.	34
Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación	35
Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación	36
Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación	37
Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ para $x = 0.0, 0.01, 0.02$ calcinado a 800°C por 15 horas	38
Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ para $x = 0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ calcinado a 800°C por 15 horas.	39
Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ calcinado a la temperatura de 800°C por 20 horas.	42
Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ calcinado a la temperatura de 800°C por 17 horas.	43
Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_4$ calcinadas a las temperaturas de 800°C y 900°C por 15 horas y comparadas con el material base LiMn_2O_4 .	44
Figura 4.10 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ calcinado a la temperatura de 700°C por 15 horas.	45

Figura 4.11 Patrón de difracción de rayos-x de la espinela $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ esto después de 25 ciclos.	48
Figura 4.12 Fotografías SEM del material en forma de polvo del material catódico $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ a 850°C a) con 3000X de magnificación y b) con 5000X de magnificación.	50
Figura 4.13 Fotografía SEM del polvo del material catódico $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ a 850°C a) con 3000X de magnificación y b) con 5000X de magnificación.	53
Figura 4.14 Fotografía SEM del polvo del material catódico $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ a 850°C	54
Figura 4.15 Fotografías SEM de los materiales catódicos después del proceso de carga/Descarga, a) del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y b) $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$.	55
Figura 4.16 voltamograma ciclico del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ entre 4.9 y 3.5 voltios a 0.01mV/s	58
Figura 4.17 Voltamograma ciclico del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ entre 4.5 y 3.5 voltios a 0.01mV/s .	59
Figura 4.18 Curvas de Carga\Descarga de $\text{Li}\backslash\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ del primer y último ciclo.	60
Figura 4.19 Curvas de Carga\Descarga de $\text{Li}\backslash\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ del primer y último ciclo.	61
Figura 4.20 Comparación de las perdida de capacidad en la descarga de nuestros materiales comparadas con el material LiMn_2O_4	63

CAPITULO I

1. Introducción

En las últimas décadas se ha suscitado gran interés en el desarrollo de baterías de litio, esto por el crecimiento de la industria de dispositivos electrónicos portátiles lo cual ha creado una gran demanda de baterías, cada vez más eficientes, de alta ejecución y bajo costo. Las baterías deben ser capaces de soportar más de mil ciclos, tener alta densidad energética, reducido peso y poco volumen para así poder ser insertados en dispositivos electrónicos.

Entre las razones para la alta aceptación de las baterías de litio es su rango de operación, 3.6 voltios aproximadamente, su alta capacidad, estabilidad, bajo costo^[1,2] y la fabricación con materiales compatibles con el medio ambiente.

Las baterías de litio comparados con otros sistemas que están en el mercado tienen una capacidad de [130-150] Wh/kg con un voltaje de operación de aproximadamente 3.9 V esto para el LiCoO_2 , 80Wh/kg para las alcalinas recargables en un voltaje de operación de 1.4 V, 50 Wh/Kg y 1.3 V para el sistema Ni-MH y 40 Wh/kg con un voltaje de operación de 1.2 V para el sistema Ni-Cd^[3,4].

El desarrollo de las baterías de litio ha tenido un lento crecimiento a consecuencia de problemas de seguridad, esto por la gran reactividad del litio metálico. El uso de dicho metal como ánodo se vió asociado a problemas de crecimiento dendrítico del litio durante el proceso de carga/descarga en el circuito^[5]. Aunque se hicieron estudios para mejorar el material anódico utilizando por ejemplo Li_6C grafito con litio para suprimir el problema del

crecimiento dendrítico, en la presente tesis se seguirá utilizando litio metálico como el electrodo negativo, esto porque el objetivo del presente trabajo esta enfocado en el material catódico.

Los últimos sistemas de Ion–litio fueron desarrollados usando LiCoO_2 como material activo, el cual tiene una estructura de capas, y trabaja en el intervalo de 2.8 a 4.2 voltios. Fuera de ese intervalo la capacidad es deficiente al punto de no ser reversible^[6-8]. Aunque de capacidad regular el cobalto es un material un poco más caro y bastante tóxico esto comparado con otros materiales como manganeso.

En los últimos años se ha buscado nuevas alternativas a materiales catódicos, así tenemos LiNiO_2 , LiMnO_2 y LiMn_2O_4 los cuales están siendo intensamente estudiados.

Específicamente, en el caso de la espinela pura LiMn_2O_4 , aunque de menor capacidad teórica (148 mAh/g) que los sistemas con estructura de capas, el material es mucho más barato, tiene mejor estabilidad, y no es tóxico^[5,7,8]. La aplicabilidad de este material esta limitada por la pérdida de capacidad durante el proceso cíclico de carga/descarga. Esta pérdida ha sido atribuida a la distorsión de Jahn Teller que sufre la espinela a causa del aumento de iones Mn^{3+} en los lugares octahédricos de la estructura de la espinela^[9,10]. También esta causada por otros factores así tenemos la disociación del electrolito a altos voltajes, esto entre otras causas, es la razón para que disminuya la capacidad de la celda^[11,12].

En nuestro estudio estaremos dopando a la espinela LiMn_2O_4 con iones de Ce y Nd para así disminuir la distorsión de la estructura a causa del proceso cíclico de carga/descarga, que acarrea la disminución o pérdida de capacidad en la celda^[13,14,15].

Por otro lado cabe mencionar que las propiedades de los materiales catódicos dependen fuertemente de la esquiometría, la metodología a seguir para la síntesis y la morfología del material^[16].

1.1 Objetivos

Entre los objetivos del presente trabajo de tesis tenemos:

1. Determinar si la ruta a utilizar para la síntesis de los materiales en estudio es la adecuada.
2. Estudiar las características estructurales de estos materiales y compararlos con la del material base (LiMn_2O_4), para lo cual se caracterizará los polvos de los materiales bajo estudio por las técnicas de difracción de rayos x, para verificar la morfología de los materiales, serán estudiados mediante la técnica de microscopia de barrido electrónica (SEM).
3. Verificar el mejoramiento de las propiedades electroquímicas de los materiales en estudio, respecto al material base (LiMn_2O_4).
4. Analizar que tan bueno es el proceso de ingreso/salida de los Li^+ en la estructura espinela y ver los cambios en este proceso al alterar el contenido de manganeso al sustituirlo por el material dópante, para así estimar la estabilidad de los materiales bajo estudio y su capacidad como un buen

absorbente para recuperar litio al utilizarlo como cátodo de baterías recargables.

5. Verificar la reducción de la distorsión de Jahn Teller para el caso de nuestros materiales, esto con respecto al del material base (LiMn_2O_4), el cual se origina a consecuencia del proceso de carga/descarga en el rango de 3 a 4.8 voltios que es uno de los factores que originan la pérdida de capacidad.

1.2 Antecedentes

A continuación se describen los resultados de investigaciones previas relacionadas con el presente trabajo.

- M. M. Thackeray, Yang Shao-Horn, Arthur J. Kahaian, Keith D. Kepler, Eric Skinner, John T. Vaughan and Stephen A. Hackney^[10]. En 1998 detectaron evidencia de fatiga estructural en la estructura de la espinela $\text{Li}_x[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ en el proceso de descarga $1 < x < 2$ en el rango de 4 V en la celda electroquímica, esto bajo condiciones de no-equilibrio, las fases $\text{Li}_2[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ y $\text{Li}[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ coexisten esto en 500 mV sobre el voltaje termodinámico esperado para la fase tetragonal. La presencia de $\text{Li}_2[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ en la superficie de la partícula sugieren que es una causal para la falla de capacidad esto al final de la descarga en el proceso de carga/descarga en la celda $\text{Li}/\text{Li}_x[\text{Mn}_2]\text{O}_4$.
- Sung-Jae Hong, Soon-Ho Chang, and Chul-Hyun Yo^[64]. En 1999 sintetizaron $\text{LiCr}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ de $x=0.00$ a 0.070 y a la temperatura de 750°C en aire. Los productos fueron caracterizados con la técnica de rayos x. Determinaron la buena cristalinidad de la estructura espinela pura, se observó que a medida

que aumenta la cantidad de Cr en la estructura aumenta el estado de oxidación del manganeso esto es que los iones Mn^{4+} aumenta, puesto que el aumento de Mn^{+3} generaría la distorsión de Jahn Teller. También se observó que los manganesos localizados en los lugares octahédricos causan una distorsión local debido al incremento de Cr en dichos lugares los enlaces Mn-O presenta disminución de magnitud.

- Yun Sung Lee, Hwack Joo Lee, Masaka Yoshio^[15]. En el 2001 estudiaron los cambios estructurales en $LiMn_{2-x}Al_xO_4$ al usar dos tipos de manganeso para sintetizar los materiales en estudio, se usaron δ -MnOOH y Mn_3O_4 , los patrones de rayos x de los materiales mostraron idénticas fases cristalinas (Fd3m simetría cúbica), en el segundo caso $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ presenta una mejor ciclabilidad en la región de 4 voltios, pero presenta una severa pérdida de capacidad en la región de 3 voltios, mostrando una mezcla de las fases cúbica y tetragonal en el espectro de rayos x después de 50 ciclos. Mientras que en el primer caso el material sintetizado con δ -MnOOH la espinela $LiMn_{1.9}Al_{0.1}O_4$ muestra solo la fase tetragonal esto en el espectro de rayos x después de 50 ciclos, las pruebas electroquímicas se hicieron en las mismas condiciones, en el primer caso se vio que tiene mejor retención de la capacidad en la región de 3 voltios.
- I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara^[65]. En 2002 estudiaron las propiedades electroquímicas del $LiMn_{11/6}M_{1/6}O_4$ (M=Mn, Co, Al y Ni), para usarlos como materiales catódicos de baterías de Ion de litio, sintetizaron los materiales usando el método de “ultrasonic spray pyrolysis” al material le hicieron el

estudio de morfología usando SEM, obteniendo una morfología esférica con un radio promedio aproximado que oscilaba entre 0.76 a 0.93 μm , con una desviación estándar de 1.33. el tamaño del cristal lo calcularon en 30nm aproximadamente, comprobaron que esta nueva ruta para la síntesis es excelente ya que la producción del material catódico es bastante corto de solo 4.8 minutos, en el patrón de rayos x que muestran se observa la fase de la espinela pura sin ninguna impureza.

- J. S. Kim, J. T. Vaughey, C.S Johnson, and M. M. Thackeray^[66] En el 2003 hicieron un estudio sobre la importancia de sitio tetraedral para las propiedades electroquímicas de la espinela LiMn_2O_4 al hacer una doble sustitución, $\text{LiMn}_{1.90}\text{Li}_{0.05}\text{M}_{0.05}\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Li}$, Mg , Zn y Al , ellos comprobaron mediante difracción de neutrones que los Mn^{2+} puede ocupar tanto los lugares tetragonales como los lugares octahédricos, también comprobaron que efectivamente todos los materiales dopantes exceptuando el Zn ocupaban los lugares octahedrales, el Zn ocupaba los lugares tetragonales, esto lo atribuyeron al tamaño de radio iónico del ion de Zn^{2+} que es casi igual al del Li^+ 0.74 y 0.73 Å respectivamente, hicieron pruebas de ciclabilidad para comparar el comportamiento de los diferentes materiales.
- Youngjoon. Shin, and Arumugan Manthiram^[14]. En el 2003 hicieron un estudio de los factores que influyen a la perdida de capacidad en las celda en las que usaron como material catódico a LiMn_2O_4 , para lo cual hicieron una recopilación de los resultados de sus trabajos previos los cuales se basaron en el estudio de dopar a $\text{LiMn}_{2-x-y}\text{M}_x\text{Li}_y\text{O}_4$, con $\text{M}=\text{Li}$, Al , Fe , Ti , Co , Ni y Cu

para $x=0.05$, $y=0.05$ hicieron un estudio sobre el crecimiento de la disolución de los iones de manganeso en el electrolito, como un factor para que falle la capacidad de la celda también hicieron el estudio de la resistencia de los electrodos el cual es consecuencia de la pérdida de capacidad en los primeros ciclos del proceso de carga/descarga de la celda.

- C. Bellido, E. M. Bauer, G. Righini, et al^[59]. En 2004 hicieron un estudio del efecto de dopar LiMn_2O_4 con diferentes iones de metales con diferentes estados de oxidación de dichos metales. Se caracterizaron las muestras en forma de polvo por la técnica de rayos x, difracción de neutrones y se hizo a la vez una serie de pruebas electroquímicas para evaluar el rendimiento de las celdas hechas con dichos materiales. Se observó que el dopar LiMn_2O_4 con pequeñas cantidades de metales $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Cr}, \text{Co}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Mg}, \text{Ti}, \text{Ni}$ y Zn con $x=0.01, 0.02$ tiene un efecto marcado en las propiedades electroquímicas, donde la capacidad de la espinela dopada con iones trivalentes mejoraba, el ciclaje, y se hace más lenta la falla de capacidad en comparación a dopar a la espinela con iones divalentes, sugieren también el uso de iones divalentes para la ocupación de los lugares tetraédricos de la espinela para así formar estructuras más compactas las cuales mejorarían la estabilidad de la estructura en el proceso de carga/descarga pero eso a su vez entorpece el libre movimiento de los Li^+ que también está ubicada en los mismos lugares tetragonales de la estructura de la espinela.

1.3 Resumen de los siguientes capítulos

En el primer capítulo hacemos una breve introducción del tema de la tesis, y una recopilación de los trabajos previos, que se utilizaron como referencia para comenzar el presente trabajo. En el segundo capítulo se muestra la base teórica sobre el cual se fundamenta el presente trabajo. En el tercer capítulo se presenta la parte experimental, la cual se detalla el procedimiento seguido para la obtención de los materiales. En el cuarto capítulo se presenta la discusión de los resultados experimentales. Finalmente las conclusiones y sugerencias se presentan en el quinto capítulo.

CAPITULO II

2.1 Conceptos Básicos sobre baterías

2.1.1 Baterías

Una batería es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica, lo que implica que se lleva a cabo una reacción electroquímica de reducción-oxidación (redox). Hay dos tipos de baterías: primarias (no recargables) y secundarias (recargables). En las baterías primarias la reacción en los electrodos no es reversible y por consiguiente la batería no es recargable.

En las baterías secundarias la reacción en los electrodos es reversible y las baterías son recargables. Una batería está constituido por 3 principales componentes: cátodo, electrolito y ánodo.

El cátodo se caracteriza por ser un electrodo donde ocurre una reacción de reducción, mientras que en el ánodo ocurre una reacción de oxidación. El electrolito es un aislante eléctrico pero un buen conductor iónico. Su principal función es proveer un medio por donde viajen los iones de un electrodo hacia el otro. En caso que el electrolito fuese un polímero, éste también servirá como una barrera para el movimiento de los electrones. En el caso de electrolitos líquidos se utiliza un separador. La capacidad y el voltaje de una celda es función de los materiales usados en los electrodos.

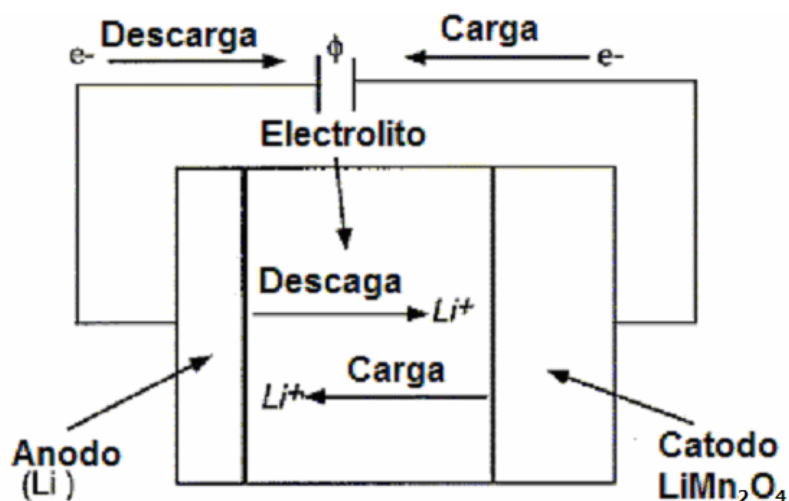
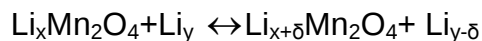


Figura 2.1 Esquema de una celda electroquímica de ion-Li. Cuando la batería se descarga el litio es ingresado en el material catódico y en la carga este es removido del mismo^[17].

Consideremos la reacción total de una celda:



La descripción termodinámica del cambio de energía en función del cambio en la concentración de litio en la estructura del material catódico es el potencial químico (μ), definido como:

$$\mu = \left(\frac{dG}{dx} \right) \quad (2.1)$$

Donde G es la energía libre de Gibbs y x es la fracción del número de átomos de litio insertados dentro de la red cristalina del material catódico. El cambio en la energía libre puede también expresarse como:

$$\Delta G = -nFE \quad (2.2)$$

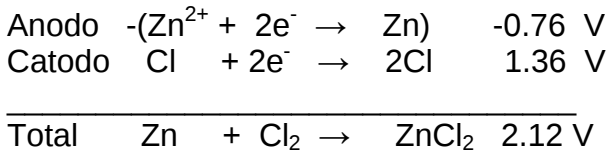
Donde n es el número de electrones que intervienen en la reacción, F es la constante de Faraday y E es la diferencia de potencial entre los electrodos.

Al combinar (1) y (2), conseguimos la relación entre la energía eléctrica y energía química del sistema

$$E = -\frac{\mu_c - \mu_a}{nF} \quad (2.3)$$

Donde μ_c y μ_a son los potenciales químicos de los iones de litio en el cátodo y ánodo respectivamente.

El potencial E_0 estándar, de una celda depende de los materiales activos usados (ánodo y cátodo) y puede ser calculado de los potenciales estándares tabulados de la reducción de los electrodos como se ve en el ejemplo:



La diferencia en potencial de la celda es dependiente también de otros factores tales como la concentración y la temperatura. La diferencia en potencial E entonces se obtiene por la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{ZnCl}_2\}}{\{\text{Zn}\}\{\text{Cl}_2\}} \quad (2.4)$$

Donde $\{x\}$ denota la actividad química de la especie x , que es proporcional a la concentración y para las especies sólidas puede aproximarse a 1. En la ecuación anterior R es la constante de los gases ideales, F es la constante de

Faraday, n que es el número de electrones implicados en el proceso y T la temperatura absoluta.

La capacidad de una batería se mide a base de la carga total implicada en la reacción electroquímica.

La capacidad se da en culombios (C), o en amperios-hora. (Ah), la capacidad específica se da en Ah/kg. La capacidad volumétrica se mide en Ah/l. La densidad de energía se expresa como la capacidad específica por el voltaje medio. Sus unidades están dadas por Wh/kg. La densidad de energía o más bien el rendimiento de la celda se da en W/kg.

Cabe aclarar que aunque algunas de estas unidades no pertenecen al sistema internacional se suele utilizar por comodidad.

2.2 PROPIEDADES DEL SISTEMA LiMn_2O_4

2.2.1 ESTRUCTURA DEL LiMn_2O_4

El LiMn_2O_4 , es una estructura tipo espinela su estructura cristalográfica presenta la simetría cúbica $Fd-3m$ y tiene como fórmula general $A[B_2]O_4$ donde el catión B (Manganeso) reside en las posiciones octahedrales 16d, los aniones oxígeno ocupan las posiciones 32e, y el catión A (Litio) ocupa las posiciones tetragonal 8a. Tiene aproximadamente un arreglo de empaquetamiento compacto cúbico (ccf) ^[18,26].

La celda unidad de la espinela LiMn_2O_4 tiene 56 átomos: 8 Li en los lugares tetragonales 16 Mn en lugares octahedrales, y 32 O en una disposición FCC, pero la celda primitiva solo contiene 14 átomos 2 Li, 4 Mn y 8 O.

El estado medio de oxidación del manganeso dentro de la espinela es +3.5 esto porque existen igual número de Mn^{+3} y Mn^{+4} distribuidos en los lugares octahedrales de la espinela ^[19].

El valor teórico del parámetro de red “a” es 8.248 Å

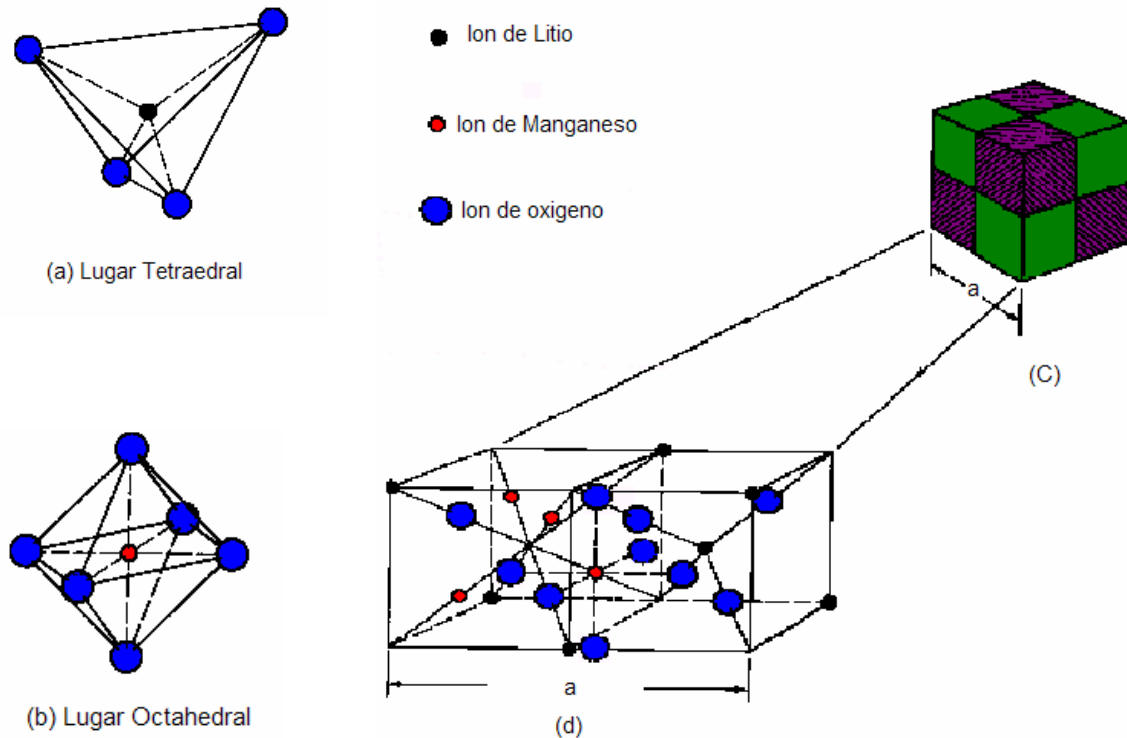


FIGURA 2.2 a) Lugar octahedral de la espinela b) Lugar tetraedral de la espinela c) Celda unidad de la espinela, d) Disposición de los diferentes iones en la estructura cristalina de la espinela LiMn_2O_4 . (Lucas W. Yeary. An Overview of Spinel)

En la figura 2.3 se aprecia el diagrama de fases Li-Mn-O el cual presenta las diferentes estequiometrias que suelen presentarse en este sistema. El Manganeso puede tener estados de oxidación II al VII, y entre los más

importantes de estos estados de oxidación se tiene el II, IV y VII de los cuales, el II es el más estable. Entre los estados II-IV las combinaciones octahédricas son las más comunes^[22].

Para el caso de nuestro estudio nosotros estamos interesados, en la estructura de espinela pura, con simetría cúbica. La estructura de espinela en el diagrama de fase Li-Mn-O está localizada en la región λ -MnO₂-LiMn₂O₄-Li₄Mn₅O₁₂ de la figura 2.3^[4,21].

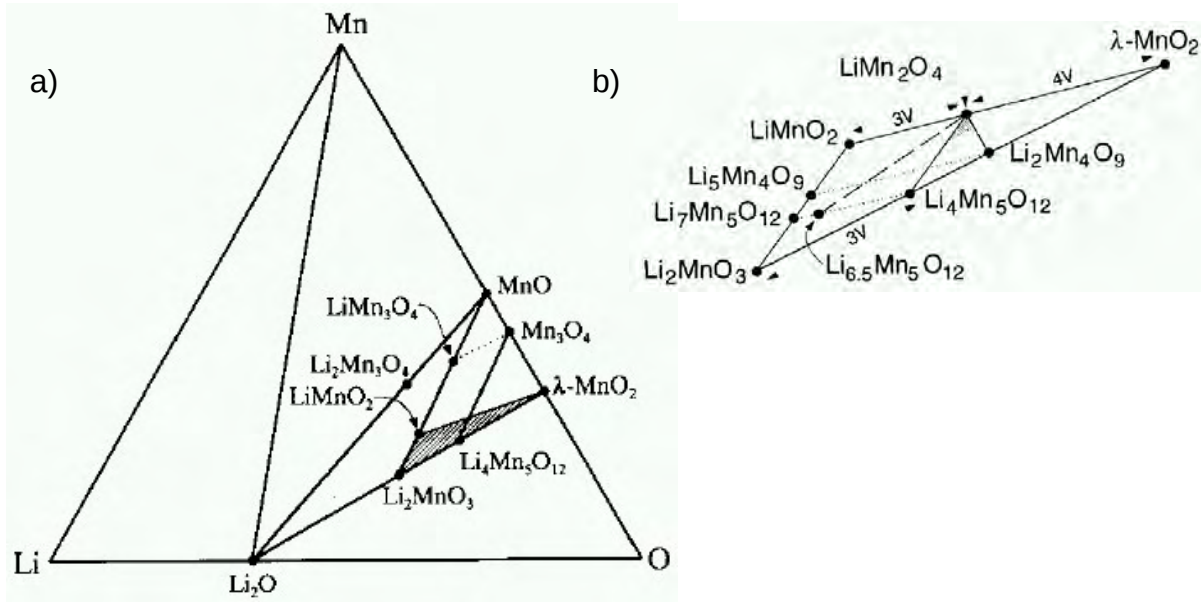


Figura 2.3 a) El diagrama de fase Li-Mn-O. b). agrandamiento de la región Li₂MnO₃-LiMnO₂ - λ -MnO₂ del diagrama de fase Li-Mn-O^[4,21,25].

La fase de interés en esta tesis es LiMn₂O₄ el cual será dopada con los materiales Nd y Ce para x=0.01 y 0.02, el cual envuelve a los iones Mn³⁺ y Mn⁴⁺. Las estructuras que caen dentro del triangulo Li₂MnO₃ - LiMnO₂ - λ -MnO₂, del diagrama de fase el cual envuelve a los Mn⁺³ y Mn⁺⁴, que son también espinelas

o estructuras relacionadas a la estructura comúnmente denominado como de capas^[19].

2.2.2 Mecanismo de ingreso del litio en la estructura de la espinela

La espinela LiMn_2O_4 es una fase estable en medio de la curva de descarga entre $\lambda\text{-MnO}_2$ y después de la reducción a $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ^[7,24].

El interés de este material es utilizarlo como electrodo en los rangos de 3 y 4.5 voltios. La región de 3 voltios es comúnmente llamado región de bajo voltaje y la región de 4 voltios es llamado región de alto voltaje^[27].

El ingreso de Li^+ en la espinela, ocurre en el rango $1 \leq x \leq 2$ para $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ aproximadamente en el intervalo de 3 a 4 voltios.

Los iones del litio pueden moverse en la estructura de la espinela a través de túneles que se forman por la disposición alternada de los lugares octahedrales y tetraedrales en la estructura de la espinela. Además de la salida de los Li ya presente en los lugares tetraédricos un litio adicional por unidad de la fórmula se podría insertar en los sitios 16c para dar la fase de capas $[\text{Li}_2]_{16c}[\text{Mn}_2]_{16d}\text{O}_4$ ^[7].

El ingreso del litio adicional ocurre aproximadamente a 3 voltios lo que origina la migración de los iones de litio preexistentes de los lugares tetraédricos a los octahédricos para reducir al mínimo la repulsión electrostática. El aumento en la concentración de Mn^{3+} causada por el ingreso de los iones de litio adicionales causa una fuerte distorsión de la red llamada distorsión de Jahn-Teller debido al espín $\text{Mn}^{3+} : t_{2g}^3 e_g^1$. Por consiguiente, el $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ tiene una simetría tetragonal

con c/a igual a 1.163 el volumen de la celda unidad sufre una expansión anisotrópica lo cual puede producir fracturas en las partículas los cuales pueden causar una severa pérdida de capacidad en la celda electroquímica^[7,27-29].

La salida de los Li^+ preexistente en LiMn_2O_4 ocurre en el rango $0 \leq x \leq 1$, aproximadamente a los 4 voltios^[30-32]. La salida de los iones de Litio genera la red $\lambda\text{-MnO}_2$, el cual sigue manteniendo una estructura espinela. La salida completa de los iones de litio solamente puede ser alcanzado químicamente^[33].

Puesto que el estado de oxidación del manganeso aumenta a +4 con la salida de todos los iones de litio, la distorsión de la red no ocurre durante este proceso, sin embargo, se observa una significativa pérdida de capacidad especialmente a altas temperaturas (aprox 50°C) que puede ser debido a la aceleración de la disolución del electrolito a altas temperaturas, así como también a altos voltajes mayores de 4.5 voltios^[34-37].

2.2.3 Factores que originan la pérdida de capacidad en la celda electroquímica

- La disolución lenta del manganeso en el electrolito está considerado como el más importante factor para la pérdida severa de la capacidad, con una reacción de desproporcionación^[35-38].



Esta disolución se acelera con el aumento de la temperatura $T > 60^\circ\text{C}$. El grado de la disolución de la superficie de las partículas del material catódico es dependiente en la acidez del electrolito^[34-37].

- La distorsión de Jahn Teller es otro factor para la pérdida de capacidad en la celda^[7,27-29].
- La presencia de vacancias de oxígeno en la celda unitaria de la espinela^[39].
- La pérdida de cristalinidad durante el proceso de carga\descarga y desarrollo de microtensiones durante la transición de fase de cúbica a cúbica al final de la carga están sugeridas como otra de las razones de la pérdida de capacidad^[40-42].
- La mezcla de los cationes de litio y manganeso^[58].
- La formación de nuevas fases. Por debajo de temperatura ambiente, la espinela LiMn_2O_4 cúbica se transforma a una fase hexagonal a la temperatura de 280 K^[47,48]. A 230 K la estructura adquiere una superestructura ortorrómbica del $3 \times 3 \times 1$ con cinco lugares independientes donde reside el manganeso, en los cuales dos lugares tienen iones bien definidos de Mn^{4+} y los otros tres sitios son manganesos la valencia con o mezclada $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ ^[43,46].
- Inestabilidad causada por la existencia de dos fases cúbicas, debido al proceso de carga /descarga ^[44,45].
- También se vió que sintetizar a temperaturas muy altas el precursor origina la sustitución de iones de Mn^{2+} en los lugares tetraédricos 8a ^[49].

Por otro lado la pérdida de capacidad puede ser suprimida mediante las siguientes estrategias:

- La variación de x , entre las composiciones LiMn_2O_4 ($x = 0$) y $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ ($x=0.33$), cuando se sustituye algunos Mn por Li en los lugares octaédricos, ocurriría que el estado medio de la oxidación del Mn estaría sobre +3,5 incluso al final de la descarga de modo que la distorsión de la Jahn-Teller no fuera iniciada. Sin embargo, la capacidad de descarga en la región de 4 voltios decrece durante esta sustitución debido a un aumento en el estado de la oxidación del manganeso.
- La opción de sustituir algunos iones de manganeso de los lugares octaédricos de la estructura de la espinela con diferentes metales de transición ha mostrado que mejora las propiedades electroquímicas del material^[52,55,56]. Así ayuda a suprimir la falla de capacidad.

En el caso de $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ no se observa ninguna capacidad de en la región de 4 voltios. La salida de los litio de esta composición no es posible puesto que el estado de oxidación del manganeso es +4, pero el ingreso de litio adicional se permite mientras el estado de la oxidación disminuya a +3,5 (descarga). Una excelente carga/descarga se ha observado en la región de 3 Voltios^[57] para esta composición aunque la distorsión de Jahn-Teller ocurre al final de la descarga. El cociente de c/a después de la distorsión es solamente 1.106, que es menos que en el caso de LiMn_2O_4 el cual ocurre naturalmente a 280 K y es de 1.163.

- También se ha reportado el mejoramiento de la capacidad al disminuir la cantidad de litio en la estructura de la espinela $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ el cual ayuda a la retención del los oxígenos en la estructura^[60].
- El recubrimiento de las partículas del material activo o el reemplazo del LiPF_6 con otras sales así por ejemplo $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ para así reducir la acidez del electrolito, y así disminuir la pérdida de capacidad debido a la disolución del material activo en la celda también se ha reportado como otro procedimiento para mejorar la capacidad^[61-63].

2.2.4 La Distorsión de Jahn Teller

En el LiMn_2O_4 los iones de manganeso están rodeados por 6 oxígenos formando un octaedro. Un metal de la transición (como Mn) tiene cinco orbitales 3d. En un átomo aislado todos estos niveles tienen la misma energía y estos niveles son degenerados. Los niveles $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ se denotan como los orbitales t_{2g} y los niveles $3d(x^2-y^2)$, $3d_{z^2}$ como los orbitales e_g . Las energías de estos dos últimos orbitales aumentan más comparados con los de los otros tres niveles de energía esto con respecto de los iones aislados. Esto es debido a la interacción con los electrones de los iones de oxígeno. Por consiguiente el, nivel 3d es dividido en dos niveles tal como se ve en la gráfica figura 2.4 que se aprecia un diagrama de energías de los dos estados del espín del electrón.

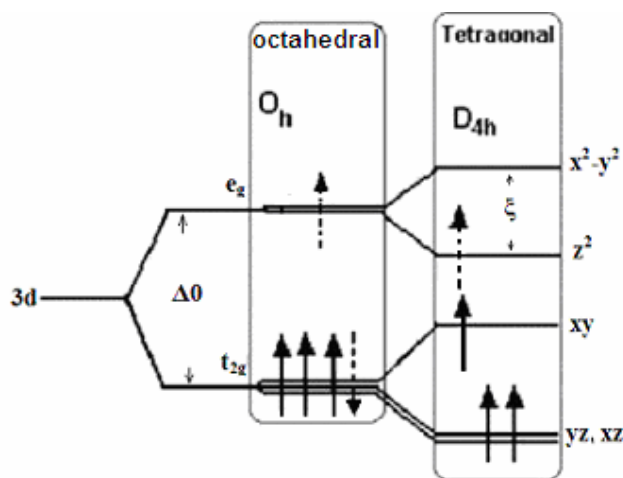


Figura 2.4 La distorsión de Jahn Teller de la configuración del electrón 3d para LiMn_2O_4 .

En Mn^{4+} hay tres electrones en el nivel 3d lo que quiere decir que todos los electrones están en los niveles más bajos. El Mn^{3+} tiene cuatro electrones en el nivel 3d. El cuarto electrón puede ocupar dos orbitales: el espín paralelo en un orbital e_g , o espín anti-paralelo en un orbital t_{2g} . La diferencia de energía entre el e_g y la configuración del t_{2g} se denota como Δ_0 . Así el ion de Mn^{3+} puede tener dos estados de espín. Los estados: del espín “alto” (en los orbitales e_g) con $S=2$ y el espín “bajo” (en los orbitales t_{2g}) con $S=1$, mientras el ion de Mn^{4+} siempre tiene $S=1.5$ dónde S es el numero cuántico del espín.

Cuando el ion de Mn^{3+} está en el estado de espín “alto”, hay un electrón en uno de los orbitales del e_g . Si este electrón está en orbital $3dz^2$, entonces el ion Mn^{3+} carece de la simetría esférica de tal manera que el núcleo es menos protegido a lo largo del plano xy , que a lo largo de la dirección z . Por consiguiente los iones de oxígeno en el plano xy se atraen con una fuerza equivalente más grande que los iones-O a lo largo de z .

De la misma manera habrá una atracción entre el ion-Mn y los iones-O en la dirección z cuando el orbital $3d_{x^2-y^2}$ está lleno. Uno puede imaginar que cuando estas interacciones se acoplan esto puede llevar un cambio de la fase estructural, conocido como la distorsión del Jahn-Teller. Tal transición de fase se ha encontrado que ocurre en forma natural en la espinela LiMn_2O_4 alrededor de $T \sim 280 \text{ K}$ ^[7].

Cabe mencionar que el efecto de Jahn Teller sólo se espera cuando los iones de Mn^{3+} se encuentran en el estado de “espín alto”.

La distorsión de Jahn Teller ocurre también en la región de 3 voltios, cuando el Litio es ingresado a la espinela LiMn_2O_4 para formar $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. El estado medio de oxidación del manganeso disminuye, es decir la fracción de los iones de Mn^{3+} aumenta, estos iones tienen una configuración electrónica 3d, que estabiliza la distorsión. Los orbitales $e_g (d_{x^2-y^2})$ y $e_g (d_z^2)$ que tienen la misma energía. El sistema entonces se elongará para remover la degeneración y así alcanzar una energía más baja. El electrón ocupa normalmente el orbital $e_g (d_z^2)$, como se dijo más arriba, dando por resultado un alargamiento de dos enlaces axiales y la compresión de los cuatro enlaces ubicados en el mismo plano.

La estructura cristalina del $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ que tiene una simetría tetragonal tiene el valor de c/a igual a $1,16$ ^[7,27-29]. Este cociente se utiliza comúnmente como medida de la magnitud de la distorsión Jahn Teller que es directamente proporcional al estado medio de oxidación del manganeso. Esta gran diferencia de la celda unidad resulta en una gran tensión, que tiene un efecto negativo en la capacidad de completar un ciclo.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 Difracción de rayos X

Es una de las técnicas más utilizadas, debido a su precisión y confiabilidad. Su mayor limitación es que no puede trabajar con sistemas no cristalinos, por lo que no es aplicable a soluciones, a sistemas biológicos in vivo, a sistemas amorfos o a gases.

Cuando los rayos x alcanzan un átomo de la red cristalina interaccionan con sus electrones exteriores. Estos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente.

2.3.1.1 La ley de Bragg

Si los rayos x incide formando un Angulo θ con uno de los planos (h,k,l) de la red cristalina, estos podrán reflejarse tanto desde el plano superior como el inferior. Sin embargo el haz reflejado desde el plano inferior tiene una trayectoria más larga que el reflejado en el superior. La diferencia del recorrido entre los dos haces será $2d\sin(\theta)$ los dos haces estarán en fase entre si cuando esta diferencia de recorrido es igual a un múltiplo entero de la longitud de onda λ (interferencia constructiva) esto se cumplirá para la familia de reflexiones

completas de planos paralelos por consiguiendo la condición para que exista una interferencia constructiva será:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.5)$$

Donde

- n es un número entero, que es el orden de difracción
- λ es la longitud de onda de los rayos x, que es una radiación monocromática.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

La ecuación (2.5) se conoce como la ley de Bragg.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos x sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos x son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

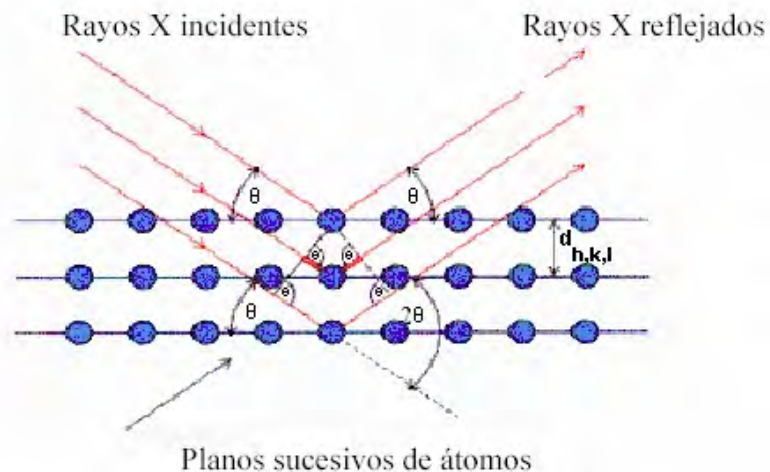


Figura 2.5 Diagrama que muestra la ley de Bragg^[69]

2.3.1.2 Tamaño promedio del grano cristalino

Para obtener el tamaño medio del grano se hará uso de la ecuación de Sherrer's la cual se da a continuación

$$\langle d \rangle = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.6)$$

Donde:

- $\langle d \rangle$ Tamaño promedio del grano.
- λ es la longitud de onda de los rayos x, que es una radiación monocromática.
- B es el ancho del pico en el punto medio del pico de intensidad "Full width at half maximum" – FWHM, el cual se da en radianes.
- θ_B es el ángulo de Bragg.

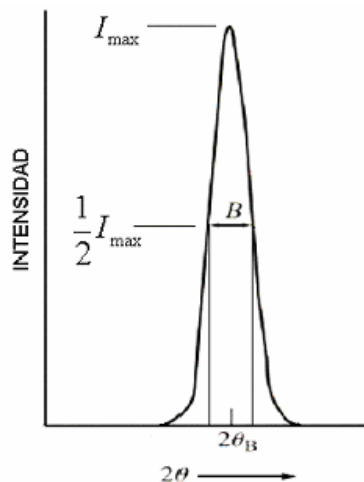


Figura 2.6 Aplicación de la ecuación de Sherrer's para el calculo del tamaño promedio del grano cristalino.

2.3.2 Microscopia de barrido electrónico (SEM).

La microscopia de barrido electrónico es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización estructural de muestras sólidas. Se puede obtener una gran variedad de información morfológica, la composición química en todo tipo de materiales, posibilita también conocer la morfología superficial.

Es de destacar su elevada resolución y gran profundidad de campo, lo que permite una visualización tridimensional

El microscopio de barrido electrónico (SEM) tiene un cañón desde donde se genera el haz de electrones, también consta de un juego de lentes condensadoras y un sistema de vacío.

En el microscopio de barrido electrónico el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que este barra la muestra. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

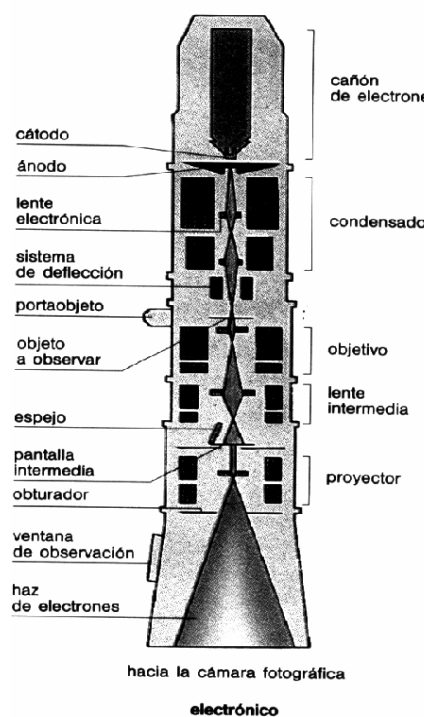


Figura 2.7 A la izquierda esquema de un microscopio electrónico, a la derecha Un sistema del microscopio de barrido electrónico JEOL JSM-5800 (SEM/EDAX)

Esta técnica es usada en muchos campos de la ciencia y la tecnología. Se usa principalmente para el estudio morfológico de materiales orgánico e inorgánico es así que se puede usar para estudiar los estados de agregación de muestras en forma de polvo, también se puede usar para estudiar la microestructuras de metales, se usa en la determinación de cambios de composición, en el estudio de superficie, de capas finas e interfases y un sin fin de aplicaciones.

2.3.2.1 Interacción del haz incidente y la muestra en el SEM.

Cuando el haz de electrones impacta contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, cátodo-luminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas son captadas por detectores diferentes.

Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

CAPITULO III

3. Procesamiento Experimental

3.1 Materiales

Para la síntesis se usaron los siguientes reactivos:

Acetato de litio dihidratado [$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.9%] Alfa Easer

Acetato de Manganeso (II) tetrahidratado [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 98+%] Strem Chemical.

Nitrato de Neodimio (III) hexahidratado (99.9% REO) Strem Chemical

Nitrato de Cerio. (III) hexahidratado (99.9% REO).

Los solventes utilizados fueron:

Acido 2-ethylhexanoic, 99% $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2\text{H}$

Ácido Acético, ACS, 99.7+% [$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$].

3.1.1 Preparación del material en polvo

El método utilizado fue el de solución química, el cual se uso para obtener el sistema $\text{LiMn}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$, y $\text{LiMn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ con $x=0.01, 0.02$ fueron preparados tomando en cuenta las cantidades estequiométricas siguientes

$$\text{Li:Mn:Nd} = 1:(2-x):x$$

$$\text{Li:Mn:Ce} = 1:(2-x):x$$

Se disolvieron las sales de acetato en ácido 2-ethylhexanoic calentándolo a 300°C , Los nitratos se disolvieron en ácido acético a una temperatura de 80°C .

Una vez disueltos los materiales se mezclaron en un solo recipiente agitándolos constantemente y se sometieron a reflujo por tres horas hasta obtener una solución homogénea y clara. La solución se secó en un plato de pyrex por evaporación lenta del solvente a una temperatura aproximada de 300°C. Al término de la evaporación del solvente se dejó secar durante unas 24 horas en el mismo plato a la misma temperatura de 300 °C. Al finalizar el secado se molió el polvo en morteros de ágata, tales polvos se trataron térmicamente a diferentes temperaturas esto en una atmósfera de aire. A estos polvos policristalinos tratados a diferentes temperaturas se le caracterizó utilizando un difractómetro de rayos x, y microscopia de barrido electrónico (SEM)

El electrodo positivo se fabricó mezclando intensamente el polvo calcinado 80%, Poli(vinylidene fluoride) 10%, Carbon black 10% y como emulsionador se utilizó 1-ethyl-2-pyrrolidinone (NMP). Estos reactivos fueron mezclados vigorosamente por un periodo de una hora hasta obtener una pasta homogénea. Esta pasta es depositada en papel de Aluminio previamente preparado para luego dejarse secar por un periodo de 8 horas a una temperatura de 50°C.

Las láminas con material activo se cortaron en discos de 1 cm² de área los cuales se utilizaron para las celdas y con ellas hacer las pruebas electroquímicas.

3.2 Caracterización

3.2.1 Difracción de rayos X

Los polvos de $\text{LiMn}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ con ($x = 0.01, 0.02, 0.03$), $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ con ($x=0.01, 0.02$), fueron calcinados a 750°C , 800°C y a 850°C esto para cada valor de x , luego fueron caracterizados por la técnica de difracción de rayos x (XRD). El equipo utilizado fue un difractómetro de rayos x modelo D-5000 de la compañía Siemens.

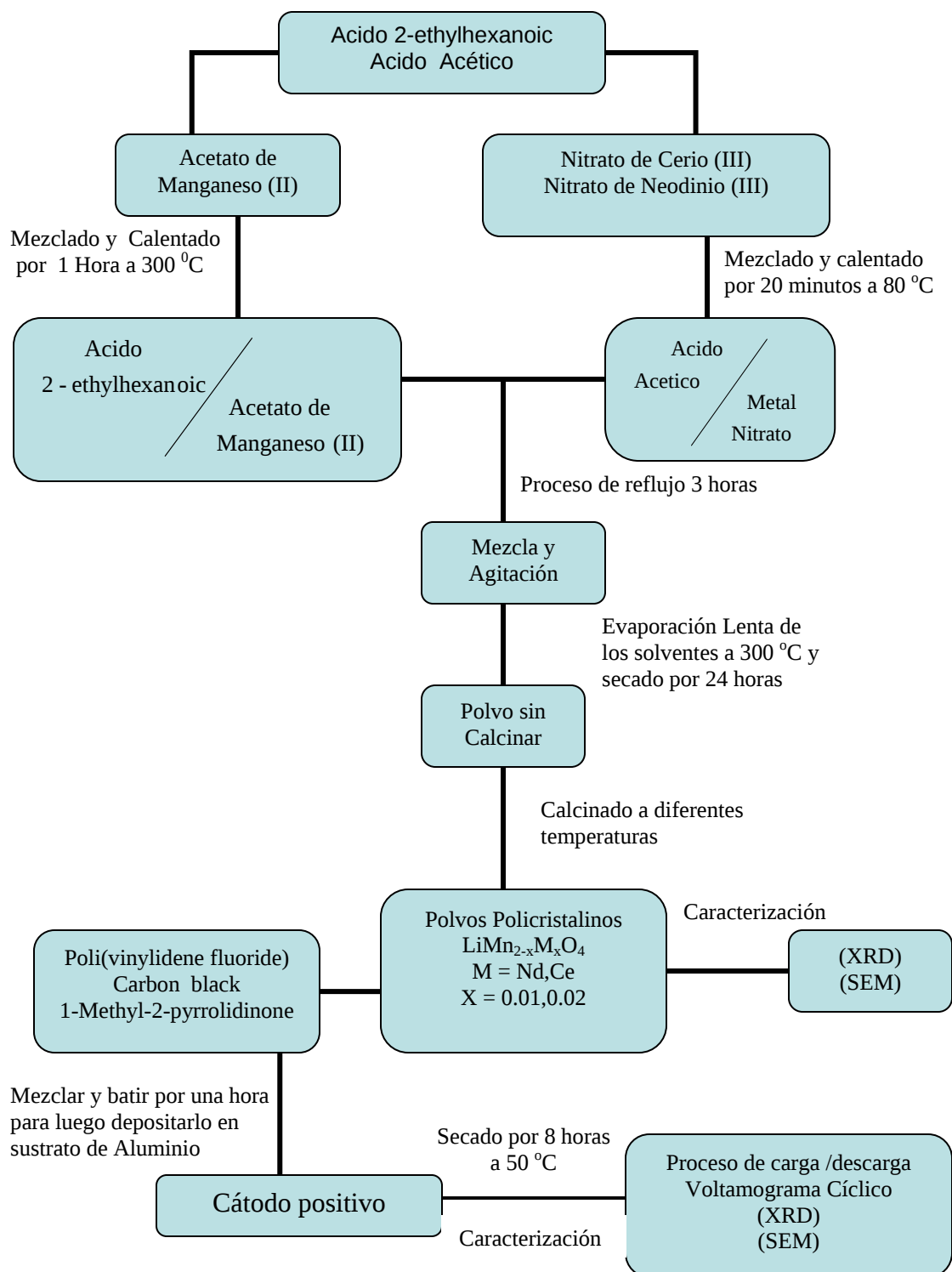
Este difractómetro utiliza una longitud de onda de $1.54056 \text{ \AA}$. correspondiente a la radiación $\text{Cu-K}\alpha$, a cada muestra se le hizo un barrido angular del rango $2\theta=15-75^\circ$, con un tiempo de tara de muestra de 0.02 segundos.

3.2.2 Caracterización Electroquímica

Para las evaluaciones electroquímicas se usó una Celda electroquímica CR2025. Como electrodo negativo se usó laminas de litio con un 1 cm^2 de área. El separador fue una membrana microporosa (polypropylene Celgar 2400) y como electrolito se usó una solución de 1 M de "Lithium Hexafluorophosphate 98% (LiPF_6) en Ethylene carbonate y Diethyl carbonate en una proporción de 1:1.

La construcción de la celda se hizo dentro de una atmósfera controlada constituida de gas Argón con 5 mbars de presión esto dentro de un "Glove box" (MBraun Inc) con una humedad de menos de 5ppm. Las caracterizaciones electroquímicas de carga/descarga, y el voltamograma cíclico se hicieron con un sistema controlador computacional (Gamry Inc).

Figura 3.1 Esquema de la metodología seguida para preparar los diferentes materiales bajo estudio.



Capítulo IV

4. Análisis y resultados

4.1 Análisis por difracción de rayos X (XRD)

Los resultados obtenidos para las diferentes muestras de $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Nd}, \text{Ce}$; ($x = 0.01, 0.02$) los cuales fueron calcinados a una temperatura de 750°C y 800°C durante 20 y 15 horas respectivamente, estas muestras de polvo fueron analizados por (XRD).

Tales espectros fueron comparados con el del material base de trabajos previos por otros autores, los cuales verifican la formación de una estructura espinela pura, con grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ el cual tiene una simetría cúbica ($a=c$) igual al de la espinela LiMn_2O_4 revelando así la buena incorporación de los materiales dopantes en la estructura de la espinela cúbica.

Todos los picos son marcados con sus respectivos índices de Miller los cuales coinciden con los de la fase espinela pura LiMn_2O_4 .

También se ve que a medida que se incrementa la temperatura de calcinación los picos se hacen más agudos, mejorando la cristalinidad.

Aplicando la formula de Sherrer's se determinó el tamaño promedio del grano cristalino para las diferentes muestras en forma de polvo, para lo cual se utilizó el primer pico del espectro de rayos x que corresponde al plano (111).

Tabla 4.1 Tamaño promedio del grano para las diferentes muestras en Å.

Muestra	$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	$\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$	$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	$\text{LiMn}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$	LiMn_2O_4
750°C	468.30	491.11	493.03	452.48	
800°C	412.87	459.15	503.47	435.36	431.65

Se verificó la ausencia de Li_2O , Ce_2O_3 y Nd_2O_3 o algún otro óxido, lo que indica que los materiales no están segregados en otras fases.

Se puede apreciar que a la temperatura de 800 °C la razón de los dos picos más intensos (111)/(400) para el caso de $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ es 2.02 y para el $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ es 1.92 además los picos correspondiente a los planos (511), (440), (531) están claramente separados lo cual significa que la muestras tienen un buen ordenamiento en la estructura de la espinela cúbica.

El cálculo de las constantes de red para $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M} = \text{Ce}, \text{Nd}$ y $x = 0.01, 0.02$, se da a continuación.

Tabla 4.2 Valor del parámetro “a” de la espinela para el material base comparada con el valor teórico.

Muestra	Nuestro trabajo (Å)	Valor teórico (Å)
LiMn_2O_4	8.124	8.247

Se aprecia en el cuadro 4.2 una diferencia en el valor del parámetro “a” de red, el cual tiene un porcentaje de error de 1.5% entre el material que sintetizamos y el valor teórico de una espinela ideal, lo cual pueden ser debido a errores sistemáticos o vacancias de oxígeno, el valor del parámetro es bastante aceptable para el material bajo estudio.

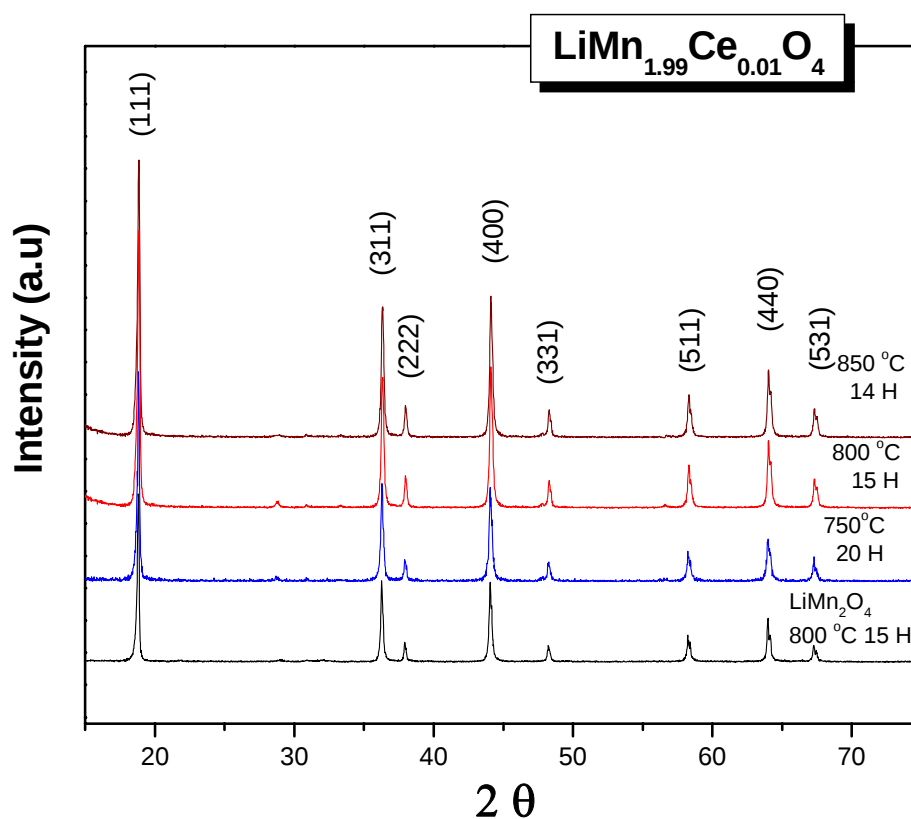


Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación.

El espectro de rayos x para el caso $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ para las temperaturas de 750 °C, 800 °C, 850 °C de calcinación, presentan un patrón igual al de la espinela pura LiMn_2O_4 . Se aprecia poca variación a medida que aumenta la temperatura, se aprecia pequeños picos a modo de impurezas de otras fases los cuales desaparecen a medida que aumenta la temperatura definiéndose de mejor manera la estructura de la espinela pura.

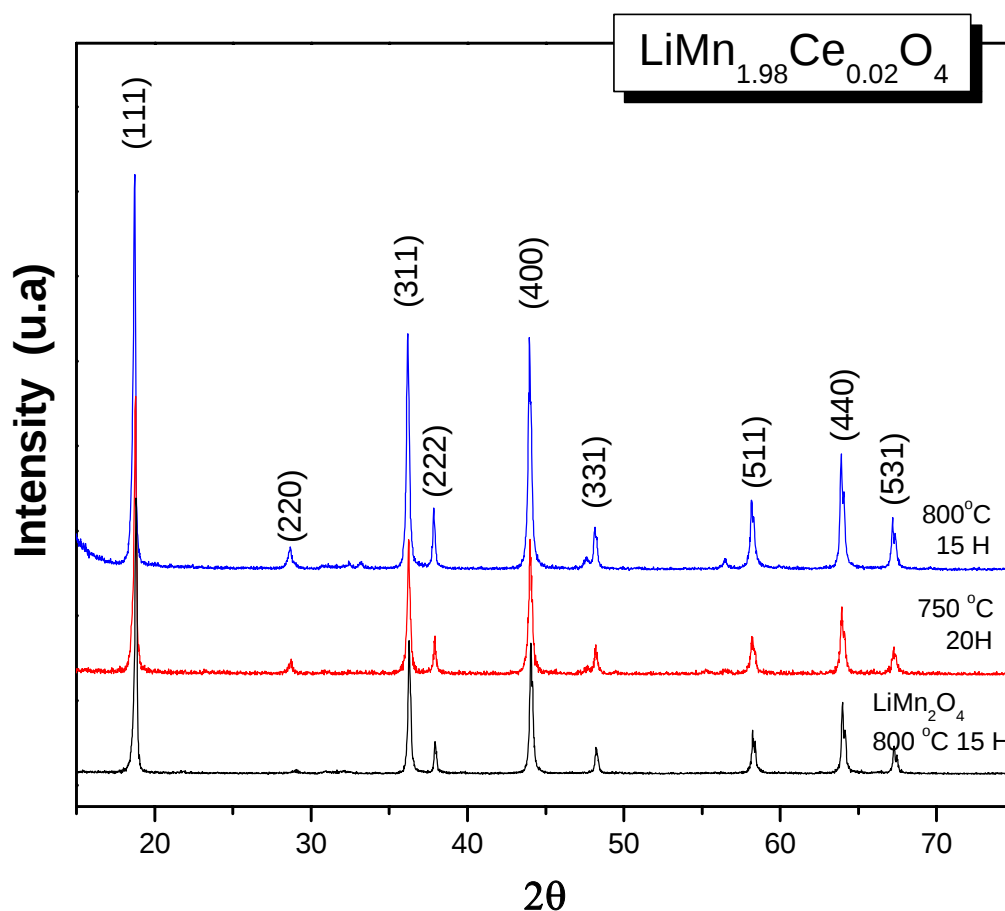


Figura 4.2 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación.

El espectro de rayos x para el caso $\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$ para las dos diferentes temperaturas de calcinación, presentan un patrón igual al de la espinela pura LiMn_2O_4 , excepto por la aparición de un pequeño pico (220), el cual se sugiere que sea el óxido de manganeso Mn_2O_3 o MnO_2 ^[60,71] exceptuando dicho pico no existe ningún cambio significativo entre los picos del espectro de rayos x en este material a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

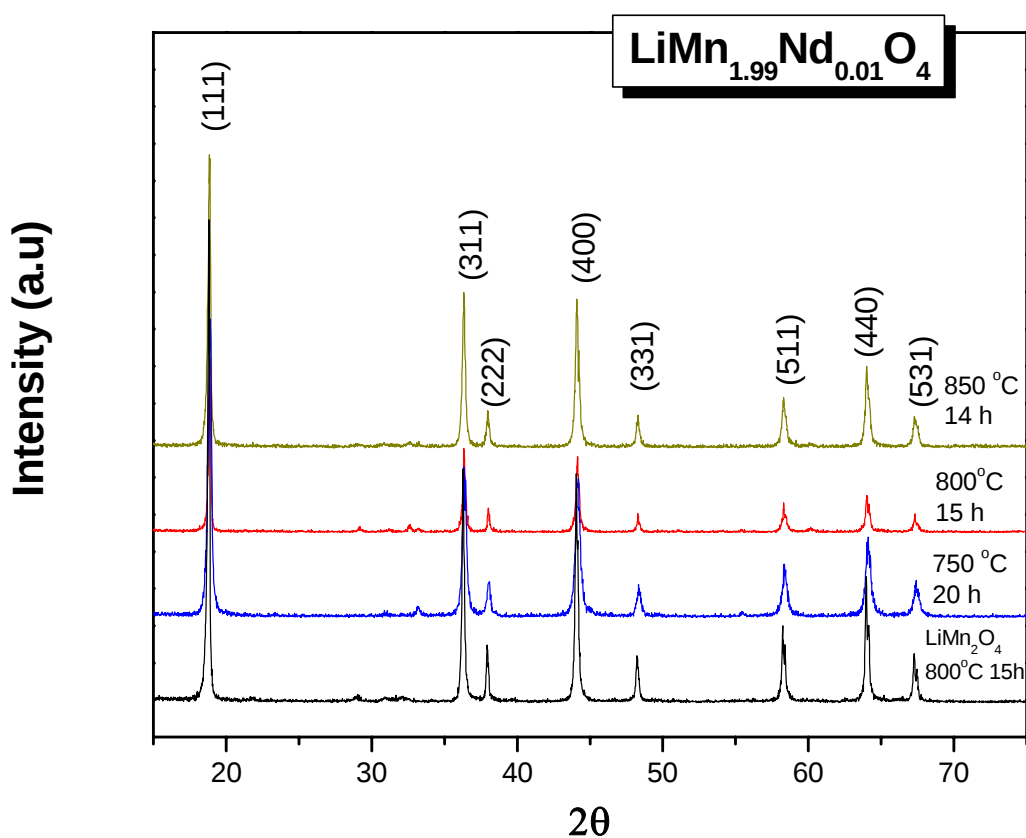


Figura 4.3 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación

El espectro de rayos x para el caso $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ para las temperaturas de 750 °C, 800 °C, 850 °C de calcinación, presentan también un patrón correspondiente al de la espinela pura LiMn_2O_4 , mostrando que no existe cambio significativo entre los picos del espectro de rayos x salvo de pequeños picos de otras fases los cuales desaparecen a medida que se aumenta la temperatura. Cabe mencionar que estas comparaciones se hace con materiales en forma de polvo calcinadas en tiempos diferentes, y diferentes temperaturas de

calcinación, con el objetivo de buscar la más óptima cristalización de los materiales, y tratar que no contengan fases diferentes a la de la espinela.

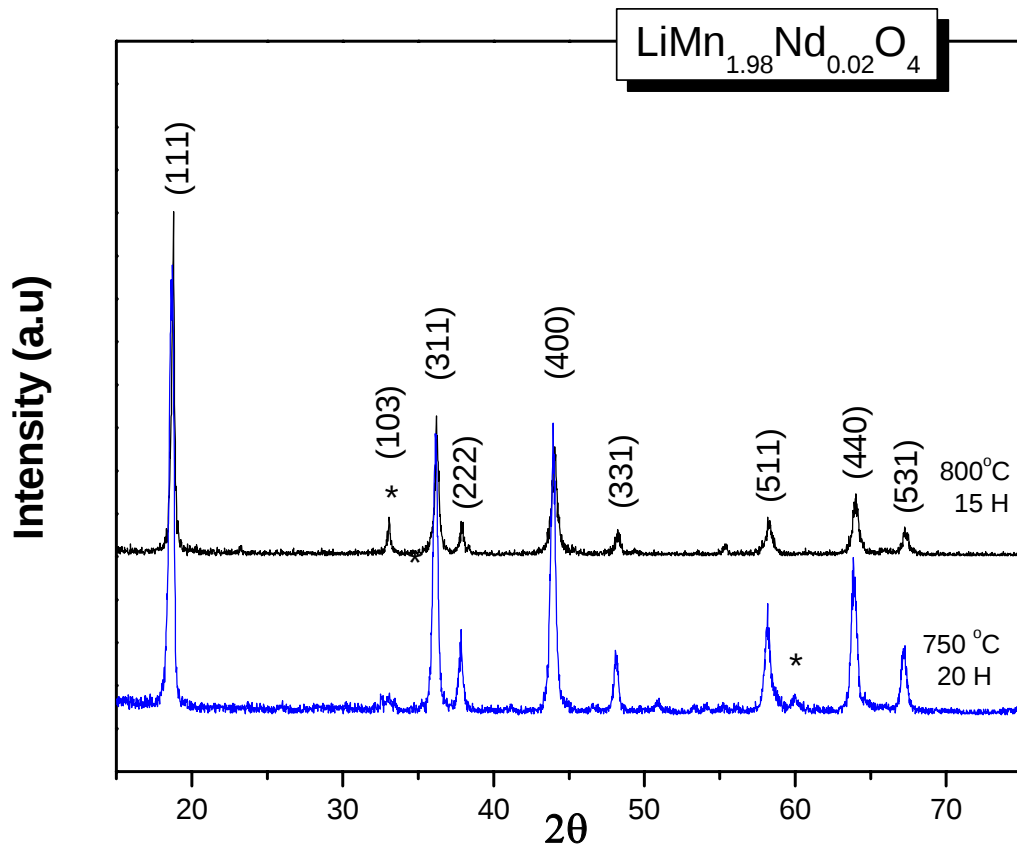


Figura 4.4 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ para diferentes temperaturas de calcinación.

El espectro de rayos x para el caso $\text{LiMn}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$ para las diferentes temperaturas de calcinación, presentan también un patrón igual al de la espinela pura LiMn_2O_4 , aunque aparece dos picos (*) que corresponde al Mn_3O_4 en la fase tetragonal^[15,68,70]. Lo que sugiere que existen dos fases que coexisten la espinela y la tetragonal lo cual contribuye negativamente a las propiedades electroquímicas de este material. A parte de esto no existe un cambio

significativo rayos x salvo que a medida que aumenta la temperatura de calcinación también aumenta la cristalinidad del material, haciéndose obvia la presencia de las dos fases.

4.1.1 Análisis de los patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Ce}$, Nd y $x = 0.01, 0.02$ a una misma temperatura.

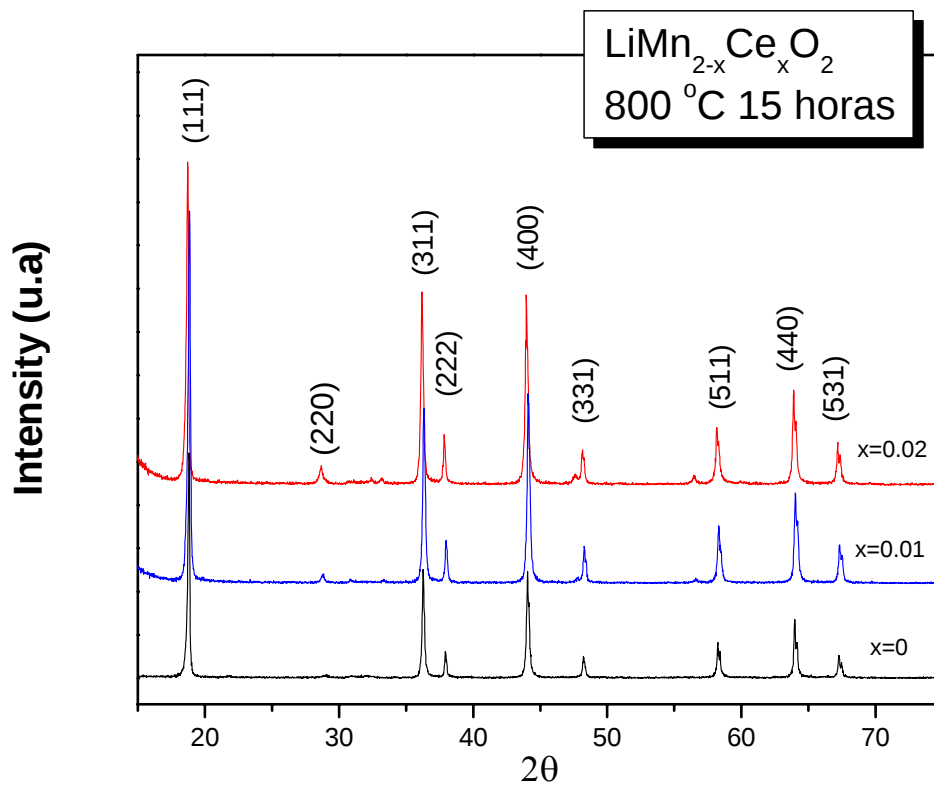


Figura 4.5 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ce}_x\text{O}_4$ para $x = 0.0, 0.01, 0.02$ calcinado a 800°C por 15 horas.

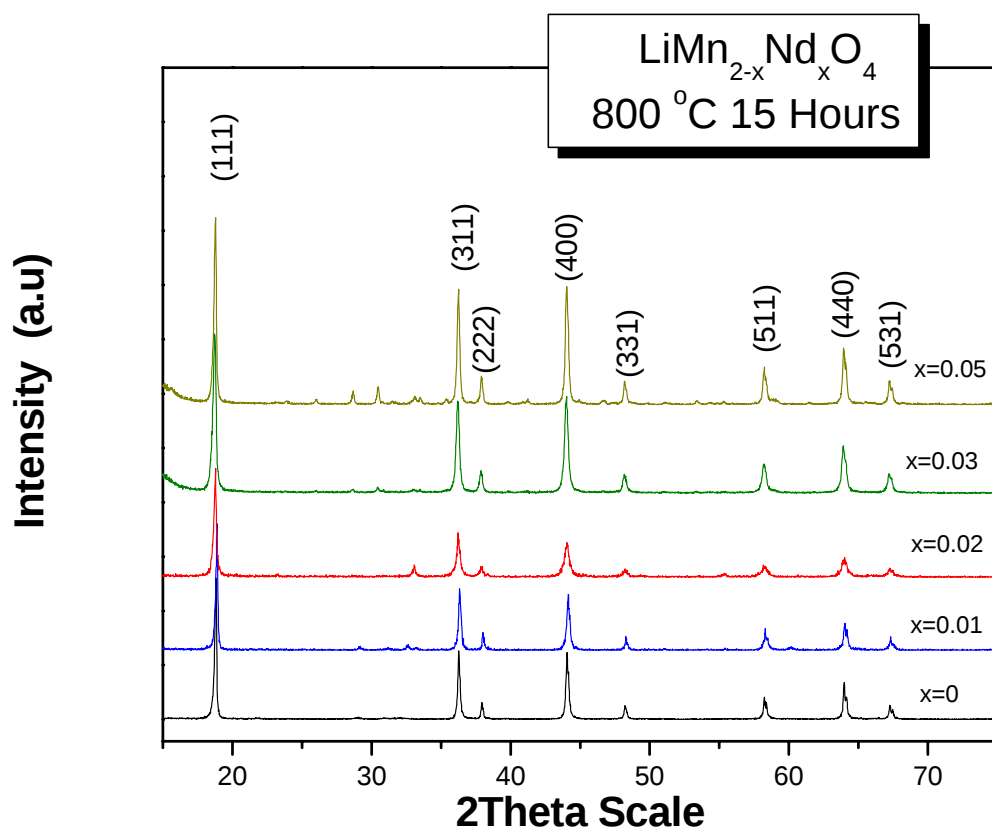


Figura 4.6 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_4$ para $x=0.0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05$ calcinado a 800 °C por 15 horas

Se puede apreciar que a medida que se aumenta la cantidad de material dopante empieza a aparecer otras fases no identificadas en la estructura de la espinela (figura 4.6) lo cual contribuye negativamente a las propiedades electroquímicas de los materiales bajo estudio^[15] es así que solo se considerará para nuestro estudio solo hasta una concentración de $x=0.01$ de material dopante.

También se verificaron corrimientos de los picos de difracción a ángulos menores a medida que se incrementa la cantidad del material dopante ($M=\text{Nd}$,

Ce) en la estructura base, lo que indica que hay una leve variación en los parámetros de red evidencia de la incorporación del material dopante en la estructura, como se constata en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Valor del parámetro “a” de la espinela

Muestra	750 °C a 20 Horas (Å)	800 °C a 15 Horas (Å)	850 °C a 14 horas (Å)
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	8.128	8.129	8.133
$\text{LiMn}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_4$	8.176	8.177	
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	8.157	8.141	8.194
$\text{LiMn}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_4$	8.181	8.203	

Esto es que el parámetro “a” disminuye y “c” aumenta (esto cuando la estructura espinela sufre un pequeño alargamiento). Se ha propuesto que esto se debe a la disminución de la energía de enlace la cual se da por la diferencia en los radios iónicos de los iones dopantes y del manganeso presentes en la estructura.

Del análisis de la relación estequiométrica de la fase espinela del $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Ce}, \text{Nd}$ para $x=0.01, 0.02$ prevee que los iones Mn^{+3} ubicados en los octaedros son remplazados al dopar la espinela LiMn_2O_4 con ($\text{M}=\text{Ce}, \text{Nd}$).

De la tabla 4.3 apreciamos que a medida que x aumenta el parámetro “a” aumenta, esto con respecto al material base. Se sugiere que esto se debe a dos situaciones, primero la diferencia de los radios iónicos entre el manganeso y los materiales dopantes, y lo segundo debido al estado de oxidación y el efecto debido a la distorsión Jahn Teller. Shannon y Prewitt divulgaron que el radio iónico del ion Mn^{3+} es 0,785 Å en el sub nivel dz^2 “espín alto” y 0,72 Å en el sub

nivel $d(x^2-y^2)$ “espín alto”, (ver distorsión Jahn Teller), 0,67 Å para el caso del Mn^{4+} y 0,755 Å para el Mn^{3+} en los sub niveles t_{2g} “espín bajo”, de los iones Ce^{3+} y Nd^{3+} son 1.01 Å y 0.98 Å respectivamente.

El Ce^{3+} y Nd^{3+} pueden ser un sustituto para el ion Mn^{3+} con “espín alto”, en vez del ion Mn^{3+} con “espín bajo” o para el Mn^{4+} , esto porque los radios iónicos del Mn^{3+} de “espín alto” y los radios iónicos de Ce^{3+} y Nd^{3+} , son más cercanos en tamaño así como el espín paralelo tiene menos energía que el espín anti-paralelo, puesto que la substitución de los iones de Mn^{3+} por los iones Ce^{3+} y Nd^{3+} reduce la longitud media del enlace de Mn-O, en la dirección del eje z. (reducción de la distorsión de Jahn Teller). En adición a esto la media de la oxidación de los manganesos que no fueron sustituidas en la composición de la espinela cambia de +3,5 a +4, debido al incremento de la fracción del dopante. El estado más alto de la oxidación se reduce y esto causa que disminuya la longitud en enlace Mn-O y así disminuye el parámetro “c” en la celda unitaria el cual significa indirectamente que no se retardara el cambio de fase de la cúbica a la tetragonal.

Aunque la técnica de rayos x es muy poderosa no provee la información detallada del alargamiento de la estructura debido a la distorsión de Jahn Teller y por eso es dificultosa la investigación del cambio de estado de oxidación en el proceso de descarga.

4.1.2 Patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ no satisfactorias.

A continuación se da algunos ejemplos de los patrones de difracción de rayos x de los materiales bajo estudio en las cuales no se tuvo éxito en la obtención de la estructura de la espinela cúbica pura.

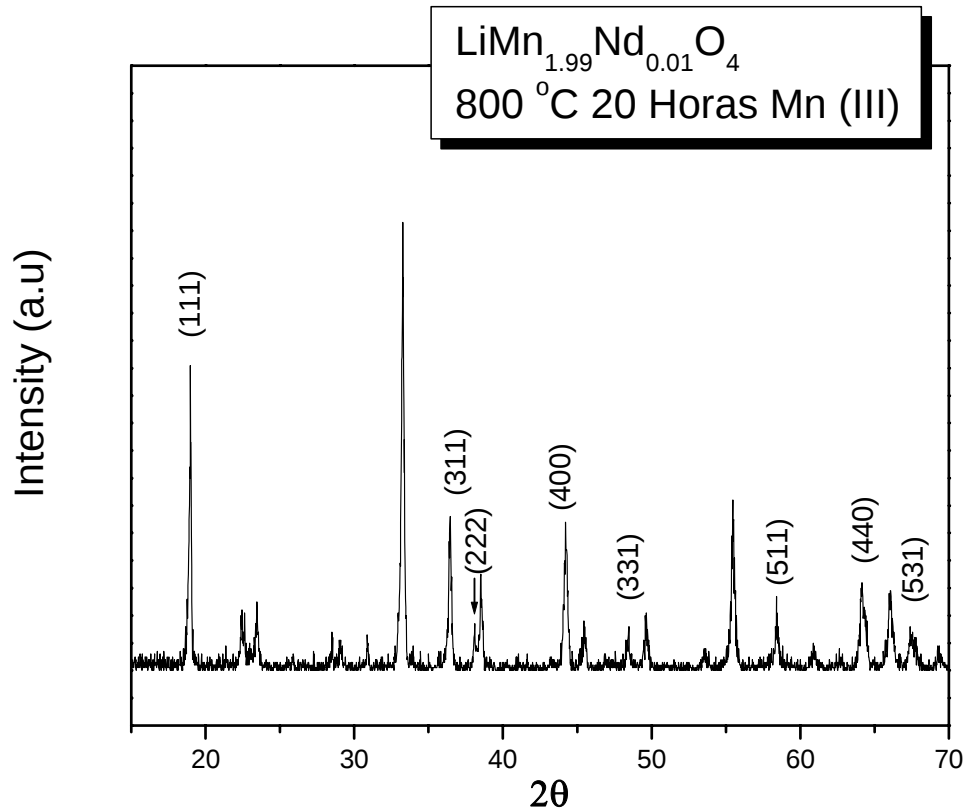


Figura 4.7 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ calcinado a la temperatura de 800 °C por 20 horas.

En la figura 4.7 se aprecia el patrón de (XRD) del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ calcinado a la temperatura de 800°C por 20 horas, donde se uso para la síntesis la sal de acetato de Mn (III), claramente se aprecia la presencia de fases no deseadas (picos no renombrados).

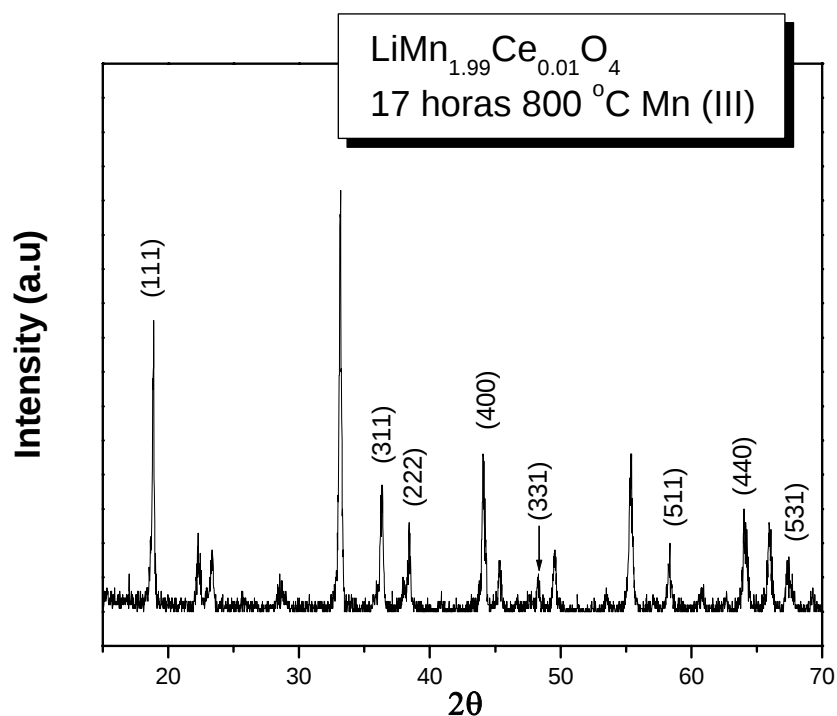


Figura 4.8 Patrón de difracción de rayos-x del LiMn_{1.99}Ce_{0.01}O₄ calcinado a la temperatura de 800 °C por 17 horas.

En la figura 4.8 se aprecia el patrón de (XRD) del LiMn_{1.99}Ce_{0.01}O₄ calcinado a la temperatura de 800°C por 17 horas, donde se uso como en el caso anterior para la síntesis la sal de acetato de Mn (III), claramente se aprecia la presencia de fases no deseadas, los cuales no desaparecieron haciendo variar los parámetros de tiempo de calcinación y temperatura, por lo cual se dejo de utilizar dicha sal para nuestras síntesis.

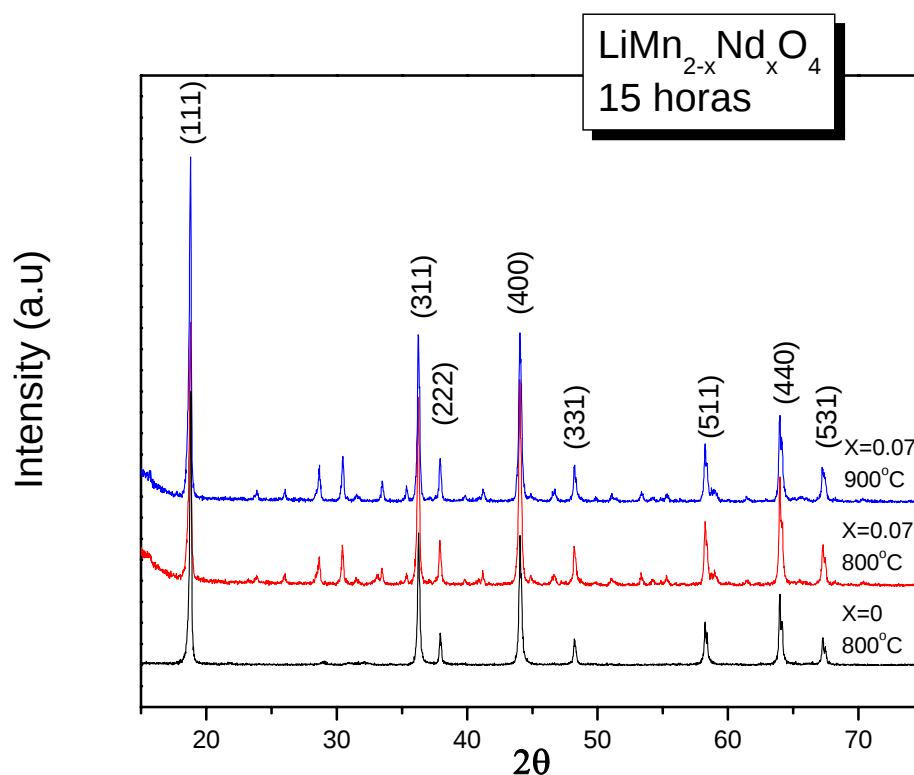


Figura 4.9 Patrón de difracción de rayos-x del $\text{LiMn}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_4$ calcinadas a las temperaturas de 800°C y 900°C por 15 horas y comparadas con el material base LiMn_2O_4 .

En la figura 4.9 se aprecia el patrón de (XRD) $\text{LiMn}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_4$ calcinadas a 800°C y 900°C por 15 horas y comparadas con el material base LiMn_2O_4 , se puede apreciar que para este caso la cantidad del material dopante hace que aparezcan fases no deseadas los cuales no desaparecen con la variación de la temperatura, es así que solo nos limitamos a una concentración de $x=0.01$ de material dopante en la estructura de la espinela, para nuestras pruebas electroquímicas.

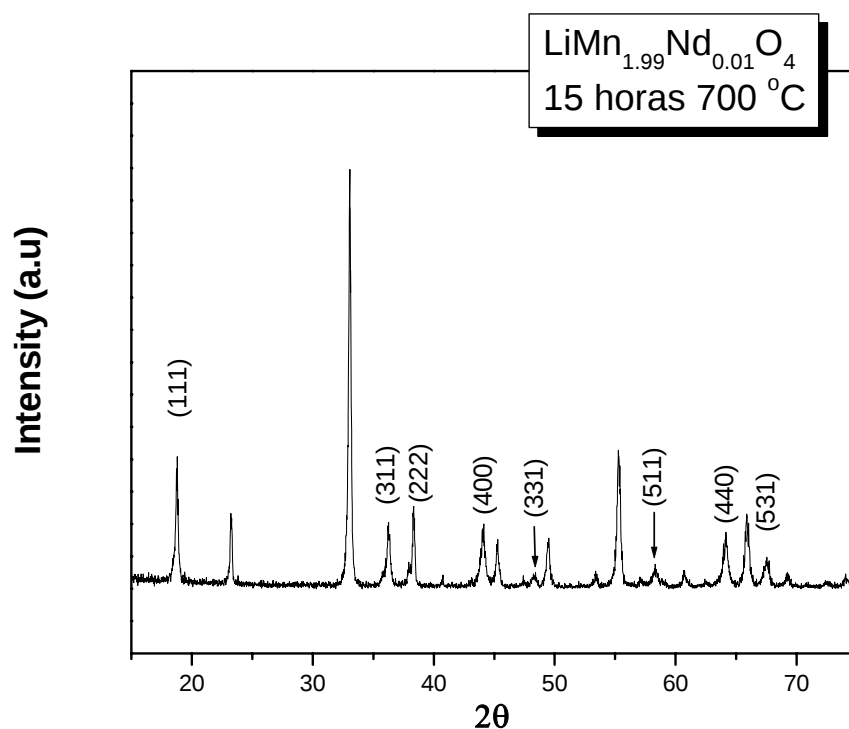


Figura 4.10 Patrón de difracción de rayos-x del LiMn_{1.99}Nd_{0.01}O₄ calcinado a la temperatura de 700°C por 15 horas.

En la figura 4.10 se aprecia el patrón de (XRD) del LiMn_{1.99}Nd_{0.01}O₄ calcinado a la temperatura de 700°C por 15 horas, en ella se aprecia la existencia de fases no deseadas los cuales desaparecerán haciendo variar los parámetros de temperatura y tiempo de calcinación, como a esta temperatura todavía se obtienen fases no deseadas es que no se hace más análisis a la temperatura de 700 °C o menores a ella.

4.1.3 Análisis de los patrones de (XRD) del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ para antes y después de los procesos de Carga/descarga.

Cuando se hace la comparación de los patrones de difracción antes y después de 25 ciclos para los dos materiales se aprecia una considerable disminución de las intensidades, y un ensanchamiento de los picos aplicando la ecuación de Scherrer's se obtuvo el tamaño promedio de los granos el cual se aprecia en la siguiente tabla:

Tabla 4.4 Comparación del tamaño promedio de los granos para las muestras antes y después del proceso de carga/descarga.

Muestra	Antes (Å)	Después (Å)
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	412.87	335.71
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	503.47	213.30

De la tabla 4.4 se aprecia que hay una disminución del tamaño promedio de los granos, el cual esta evidenciado con el ensanchamiento de los picos de intensidad, se sugiere que puede ser debido a fracturas que se originan en el grano debido ingreso/salida de los Li^+ que sufre la estructura de la espinela debido al proceso de carga/descarga^[10]. También esta sugerida como otra causa, a la acción del electrolito que ocasiona la disolución del material catódico en la superficie de las partículas que están en contacto con el electrolito.

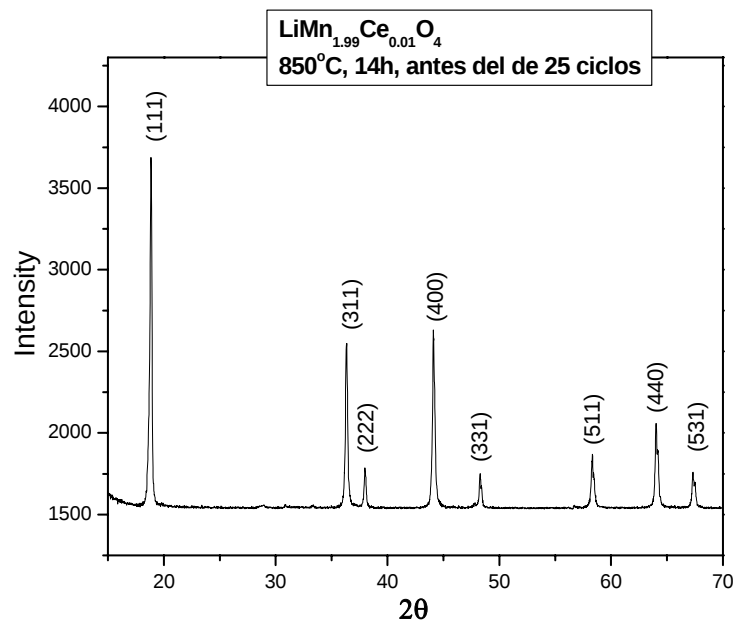
También se puede apreciar una leve variación del parámetro “a” tal como se constata en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Valor del parámetro “a” de la espinela para antes y después del proceso de carga/descarga.

Muestra	Antes del ciclaje (Å)	Después del ciclaje (Å)
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	8.133	8.118
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	8.146	8.076

La disminución del parámetro de la red a puede ser atribuido a la creación de vacancias de oxígeno en la estructura de la espinela que se origina debido a la ingreso/salida de los Li^+ en el proceso carga/descarga de la celda electroquímica, originando defectos en la estructura de la espinela el cual contribuye negativamente a las propiedades electroquímica de la celda.

a)



b)

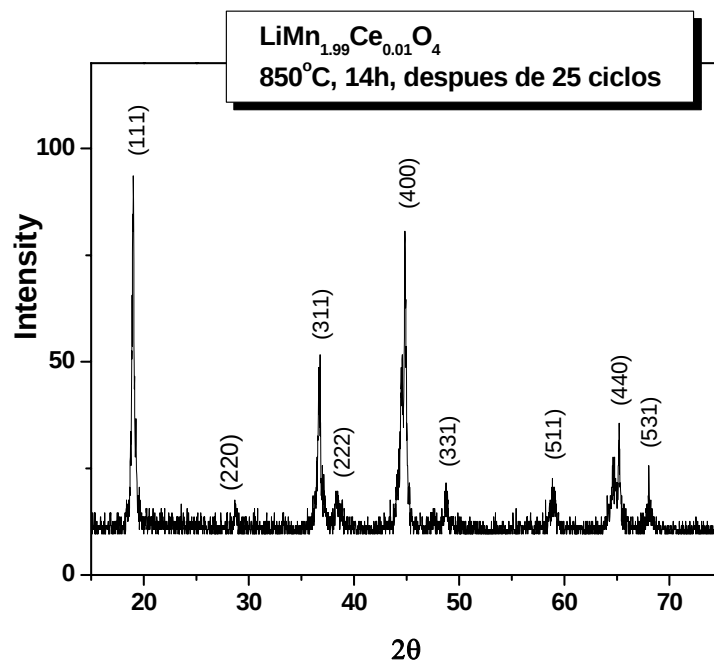
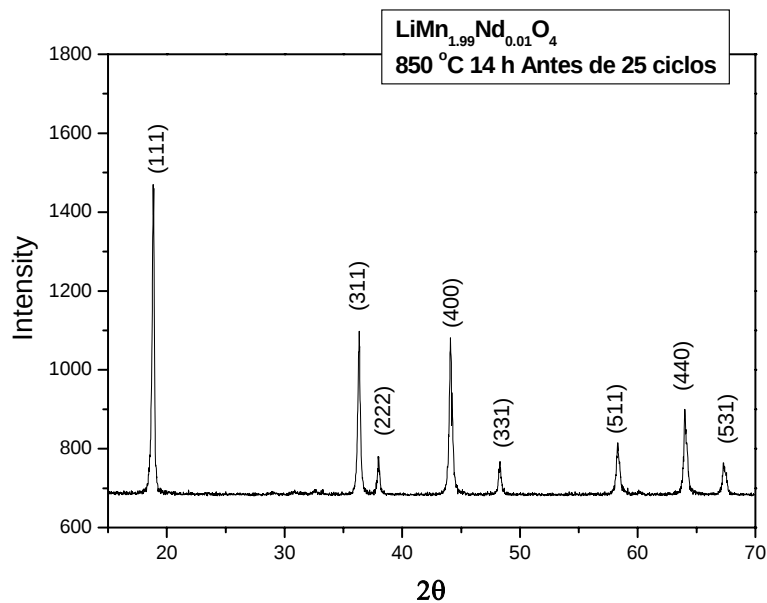


Figura 4.11 Patrón de difracción de rayos x de la espinela $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$,
a) Antes del proceso de carga/descarga y b) Después de 25 ciclos.

En la Figura 4.11 se aprecia en el espectro después del proceso de carga/descarga que a pesar que se sigue manteniéndose la cristalinidad de la estructura espinela hay una disminución drástica de la intensidad de los picos esto con respecto al patrón de rayos x antes del proceso de carga/descarga, el cual se debe a la cantidad de material activo que se utilizó para hacer dicha medición que es sustancialmente menor al utilizado antes del proceso de carga/descarga. Se aprecia la aparición el pico (220) el cual sugiere la aparición de la fase que corresponde al Mn_2O_3 en la estructura que pertenece a la estructura tetragonal aunque con una intensidad bastante baja.

También se aprecia un ensanchamiento de los picos en el patrón después del proceso de carga/descarga esto con respecto al patrón antes de proceso de carga/descarga, lo que sugiere una disminución del tamaño promedio del grano, tal como se constata en la tabla 4.5

a)



b)

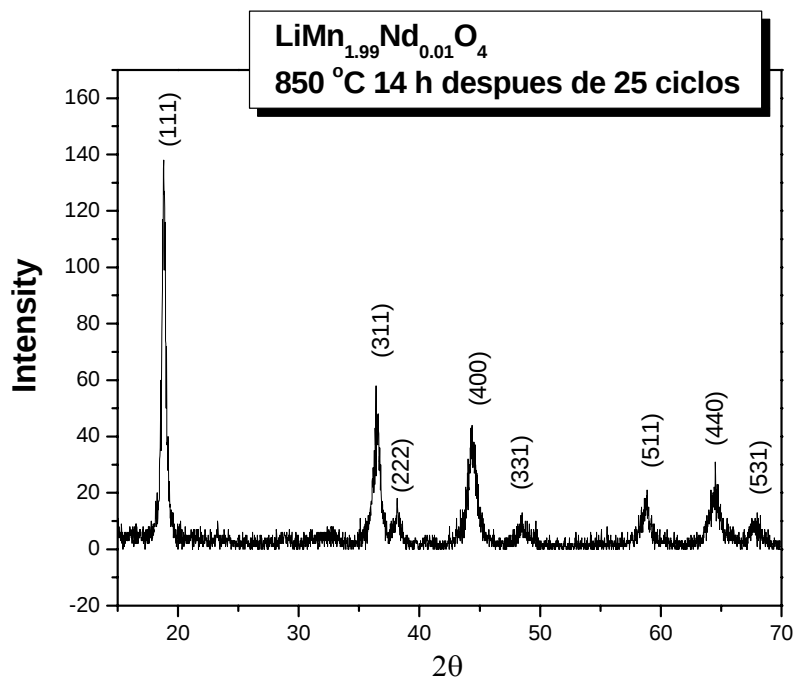


Figura 4.12 Patrón de difracción de rayos-x de la espinela $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$,
a) Antes del proceso de carga/descarga y b) Después de 25 ciclos.

Como en el caso anterior en la figura 4.12 se aprecia que a pesar que se sigue manteniéndose la cristalinidad de la estructura de espinela hay una disminución drástica de la intensidad de los picos esto con respecto al patrón de rayos x antes del proceso de carga/descarga, el cual se debió a la cantidad de material activo que se utilizó para hacer dicha medición que es sustancialmente menor al utilizado para antes del proceso de carga/descarga, se aprecia también que no hay presencia de otras fases.

También se aprecia ensanchamiento de los picos en el patrón antes del proceso de carga/descarga esto con respecto al patrón antes de proceso de carga/descarga, lo que sugiere una disminución del tamaño promedio del grano, tal como se constata en la tabla 4.5.

4.2 Análisis Morfológico mediante SEM

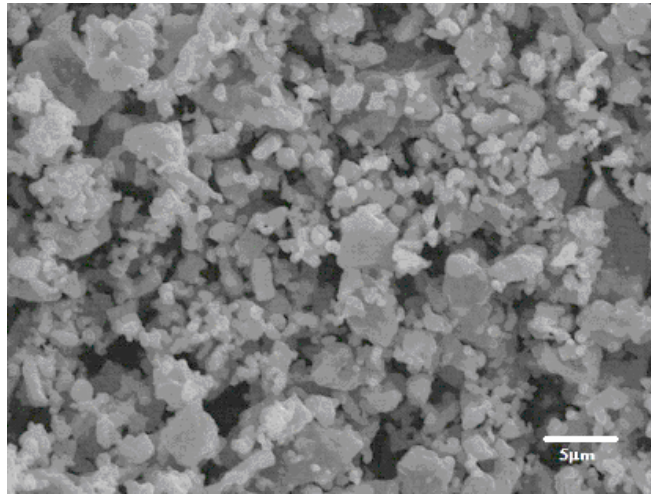
La microestructura y la morfología de la superficie de las partículas de los materiales activos son factores importantes en una buena difusión de los iones de litio en la estructura de la espinela. Cuando el tamaño de la partícula es más grande este involucra una difusión más lenta de los iones de litio, los granos más pequeños producen una difusión más rápida. Sin embargo, la tendencia no es tan simple y lineal como parece, y hay controversias para el caso de la nano-escala^[16].

En el caso de nuestras muestras las partículas están en el rango de los micrómetros. La figuras 4.13 y 4.14 muestran fotografías SEM antes del proceso de carga/descarga del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ respectivamente. Es evidente que en los dos casos, el tamaño medio de la partícula está en el rango de los micrómetros, comparando las graficas 4.13 y 4.14 podemos ver que las partículas en el material dopado con Nd son más pequeños que del material dopado con Ce.

En la figuras 4.15 se muestran las microestructuras de $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ después de 25 ciclos en ellas se aprecia que tienen una distribución más uniforme y que tienen un tamaño comparativamente más pequeño en comparación con los de antes del ciclaje.

Por los resultados de XRD y las pruebas electroquímicas, nosotros creemos que el dopar en pequeñas cantidades con Ce y Nd a la espinela LiMn_2O_4 nosotros podemos mejorar la integridad de la estructura de la espinela y esto, impedirá la formación de la fase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$.

a)



b)

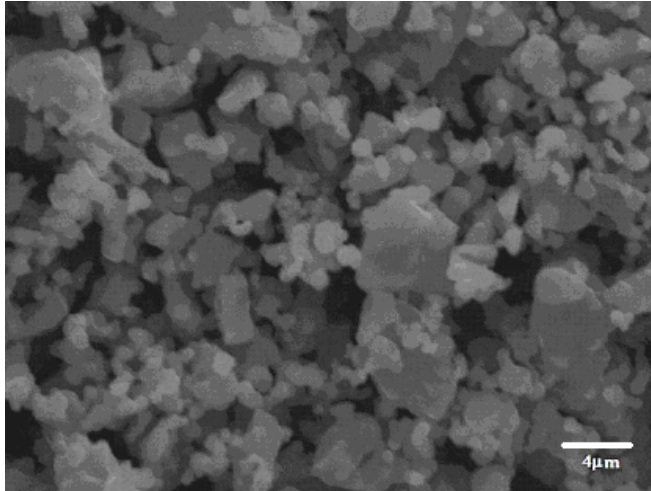
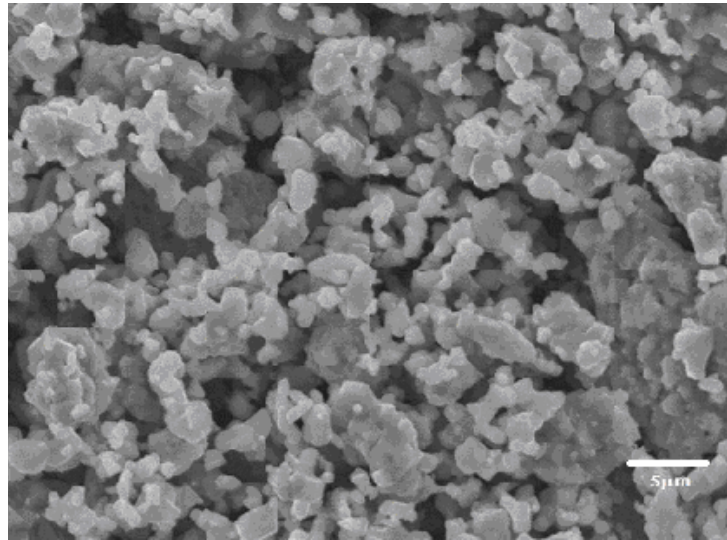


Figura 4.13 Fotografías SEM del material en forma de polvo del material catódico $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ a 850°C a) con 3000X de magnificación y b) con 5000X de magnificación.

En la figura 4.13 se aprecia las partículas del material catódico donde se aprecia que el tamaño de las partículas es bastante heterogéneo lo cual puede ser debido a obtención mediante molienda en un mortero de ágata.

a)



b)

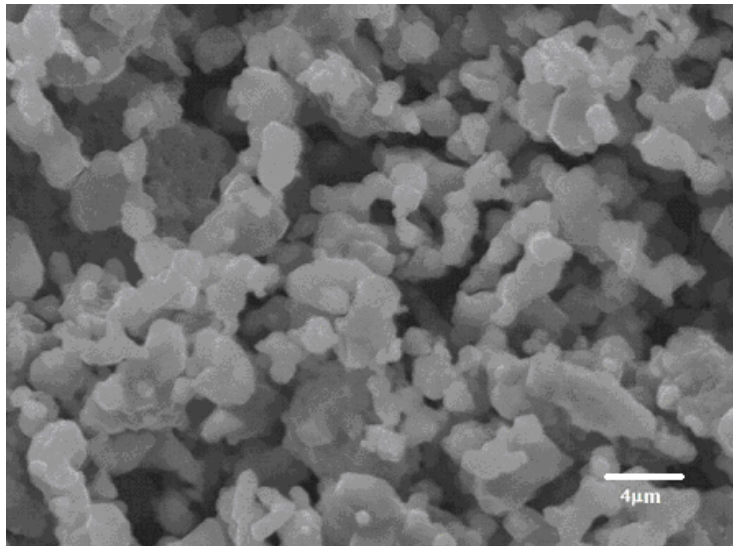
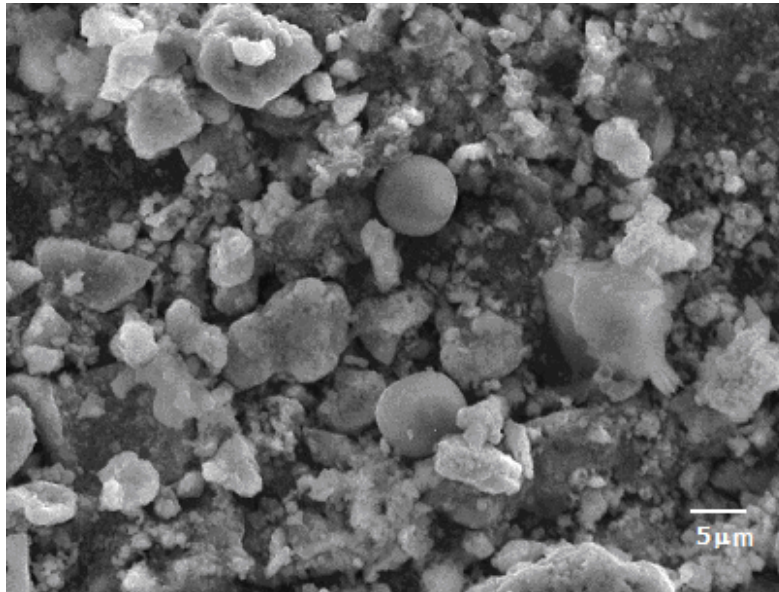


Figura 4.14 Fotografía SEM del polvo del material catódico $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ a) con 3000X de magnificación y b) con 5000X de magnificación.

En la figura 4.14 se aprecia las partículas del material catódico donde se tienen un tamaño de las partículas más homogéneas esto con respecto al material dopado con Ce.

a)



b)

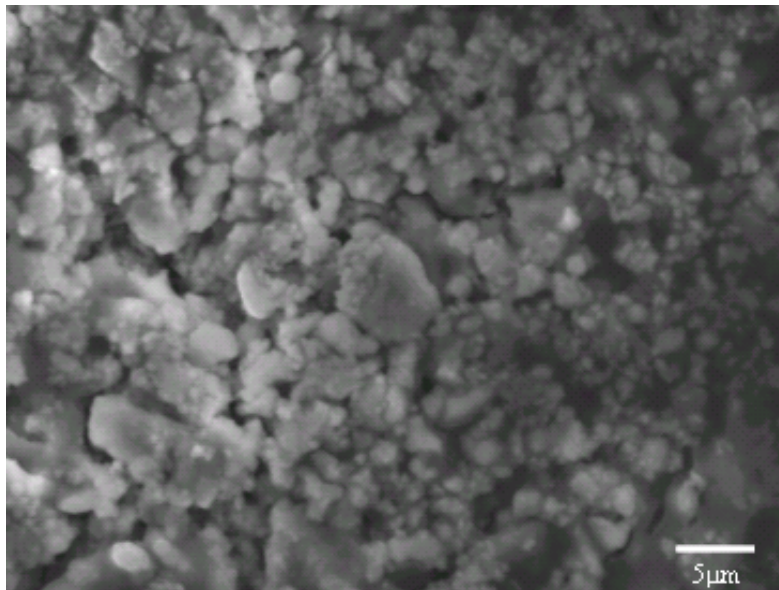


Figura 4.15 Fotografías SEM de los materiales catódicos después del proceso de carga/Descarga, a) del $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y b) $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$.

En la Figura 4.15 se aprecian fotografías de los dos materiales esto después de 25 ciclos, cabe señalar que el material en este caso está recubierto con el carbón

black que tiene un tamaño promedio de 42 nm y con Poli(vinylidene fluoride) lo que hace que dificulta la caracterización por SEM a pesar de eso se aprecia que las partículas del material dopado con Nd son mas homogéneas que las dopadas con Ce.

4.3 Caracterizaciones electroquímicas

Las figuras 4.16 y 4.17 muestran las gráficas del voltamograma cíclico de las celdas de $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ para el primer proceso de carga/descarga de nuestras celdas.

Todas las medidas realizadas se hicieron a temperatura ambiente y con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. Los rangos usados fueron de 3.5 a 4.5 V para la celda $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ y 3.2 a 4.9 V para la celda $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ en ambos casos se presentan dos picos para la carga y dos picos para la descarga tal como se aprecia en la tabla 4.6

Tabla 4.6 Comparación de la picos de corriente en la reducción ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) y la oxidación ($\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) durante los barridos para las celdas $\text{Mn}_{1.99}\text{Nd}_{0.1}\text{O}_4/(\text{EC}+\text{DMC})/\text{Li}$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_4/(\text{EC}+\text{DMC})/\text{Li}$.

Muestra	Picos de oxidación (V)		Picos de Reducción (V)	
	1	2	1	2
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	4.12	4.25	3.82	4.02
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	4.14	4.28	3.83	4.00

Las observaciones de los dos picos de corriente durante la carga y los dos picos de corriente durante la descarga sugieren que en la estructura de los dos materiales catódicos, hay dos sitios octaédricos con Mn^{4+} energéticamente diferentes esto durante la carga, y para el caso de la descarga también habrá dos sitios octaédricos con M^{3+} energéticamente diferentes en la estructura espinela del material catódico, cada uno de estos grupos de oxidación/reducción se da a diferentes voltajes, cabe señalar que estos picos de corriente en los voltamogramas cíclicos son característicos de la espinela LiMn_2O_4 .

En la región de 3 a 4 voltios ocurre el ingreso de los Li^+ en la estructura de la espinela y esto es para $1 < x < 2$ (descarga). El $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ en el proceso de ingreso de los iones de litio en la estructura se origina un desplazamiento de los Li^+ preexistentes en los lugares tetraédricos hacia sus vecinos, los sitios octaédricos originándose así una transición de fase de primer orden (pico 1 en la descarga) cambiando en el caso extremo el tipo de estructura, de la fase espinela a la fase tetragonal $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$.

La salida de los Li^+ de la estructura espinela se realiza en el rango de 4 V esto es para $0 < x < 1$ (Carga) para $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$, $\text{Li}_2\text{Mn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ la salida de los litios en las estructuras de la espinelas cúbicas, genera una transición de fase (pico 2 en la carga) de la espinela cúbica con un parámetro de red "a" igual a 8.24 Å inicialmente a 8.06 Å en el caso de $\lambda\text{-Mn}_2\text{O}_4$ que en los casos más extremos λ es igual a 0.26.

Cabe mencionar que se hizo el voltamograma ciclico de las dos celdas para el primer ciclo el cual se tomo como referencia para las posteriores pruebas de carga/descarga.

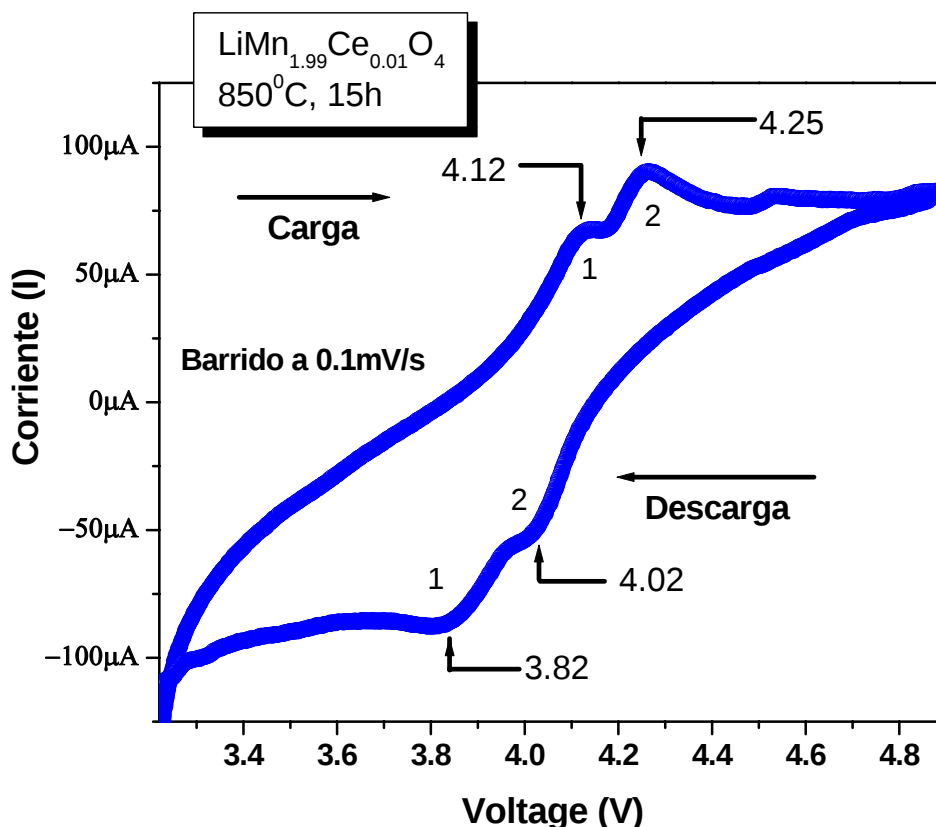


Figura 4.16 Voltamograma cíclico para el primer ciclo de la celda $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4 / \text{Li}$ que se llevo a cabo en el rango 4.9 a 3.3 voltios a 0.01mV/s

En la figura 4.16 se aprecia el voltamograma cíclico donde se puede ver los dos picos de corriente de reducción (descarga $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) y los dos picos de oxidación (Carga $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) típicos de la espinela LiMn_2O_4 , en este caso los picos de corrientes son poco definidos lo que se sugiere que sea un sistema no es muy estable y es semireversible (la reacción redox no es muy reversible).

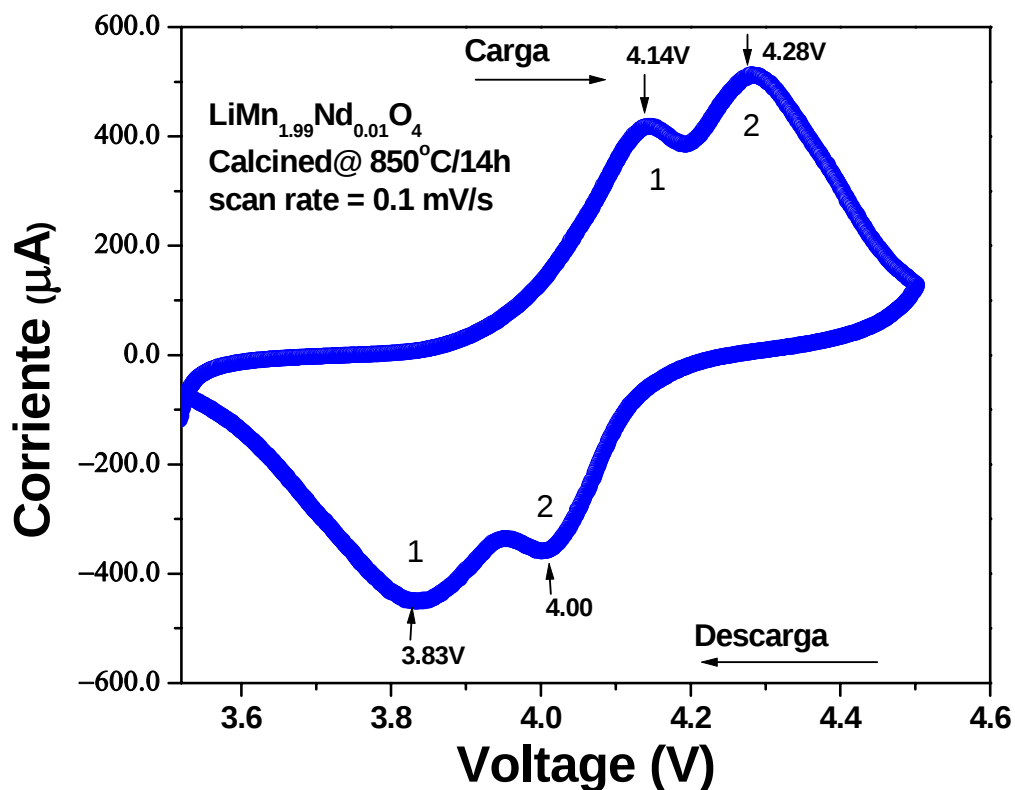


Figura 4.17 Voltamograma cíclico del primer ciclo de la celda LiMn_{1.99}Nd_{0.01}O₄/Li que se llevo a cabo en el rango 4.5 a 3.5 voltios a 0.01mV/s.

En el voltamograma cíclico que se aprecia en la figura 4.17 podemos ver dos picos de corriente de reducción (descarga $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$) y los dos picos de oxidación (Carga $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$) típico de la espinela LiMn₂O₄, estos picos están mejor definidos en comparación al material dopado con Ce (reducción/oxidación) lo que nos sugiere que es un sistema reversible y estable.

Los procesos de carga/descarga de los materiales bajo estudio se llevó a cabo a temperatura ambiente.

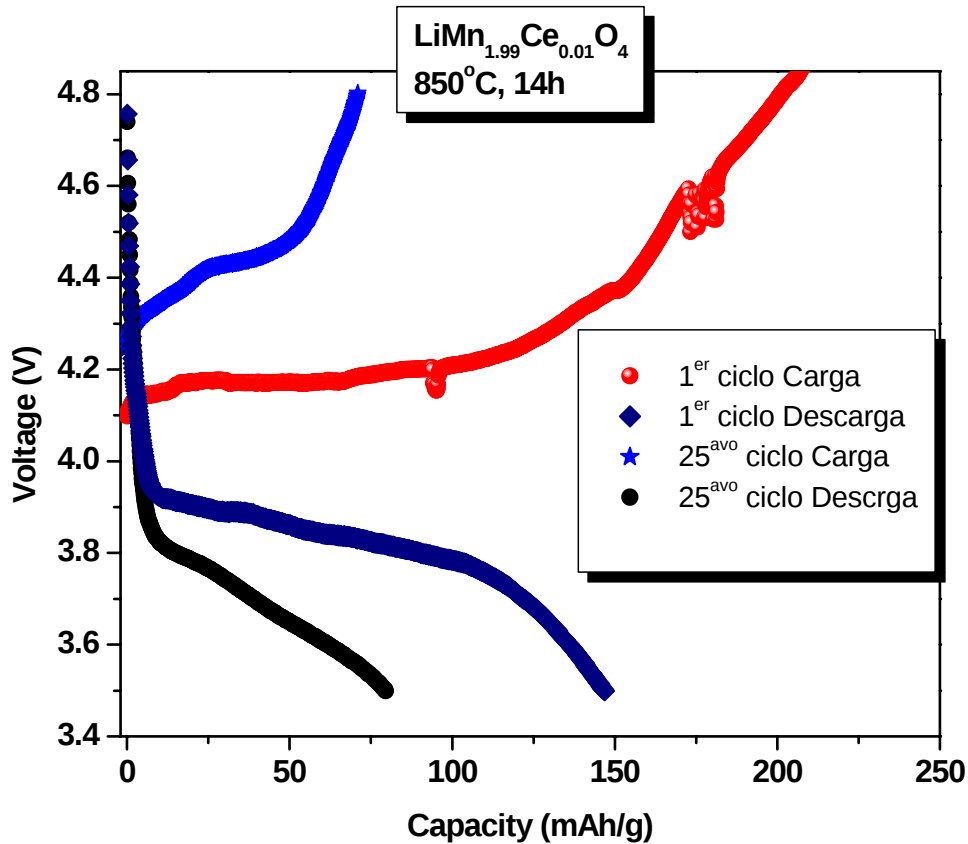


Figura 4.18 Curvas de Carga\Descarga de Li\LiMn_{1.99}Ce_{0.01}O₄ del primer y último ciclo.

En la Figura 4.18 se aprecia las curvas del proceso de carga/descarga para el caso de la celda Li\LiMn_{1.99}Ce_{0.01}O₄ se hizo en el rango de 3.5-4.9 V y con una densidad de corriente de 0.2 mA/cm², en ella se aprecia que el primer ciclo, tubo una capacidad para la carga de 221.64mAh/g y 146.86 mAh/g para la descarga que es bastante cercana a la capacidad teórica de descarga

(148mAh/g), y después de los 25 ciclos la capacidad de descarga bajo a aprox. 79.58 mAh/g para la descarga

También se puede apreciar que existe una fluctuación de la capacidad a la altura de 4.5 V en el proceso de carga para el primer ciclo el cual pudo ocurrir debido a la disociación del material catódico a altos voltajes^[34-37].

Durante el primer ciclo debió ocurrir un flujo de Li^+ del ánodo al cátodo aproximadamente a 3.82 V que corresponden al pico 1 de descarga (picos de reducción), en la región de alto voltaje. En el rango de alto voltaje la capacidad falla debido a la creación de vacancias de oxígeno o a la disociación del electrolito debido a voltajes mayores de 4.5 voltios.

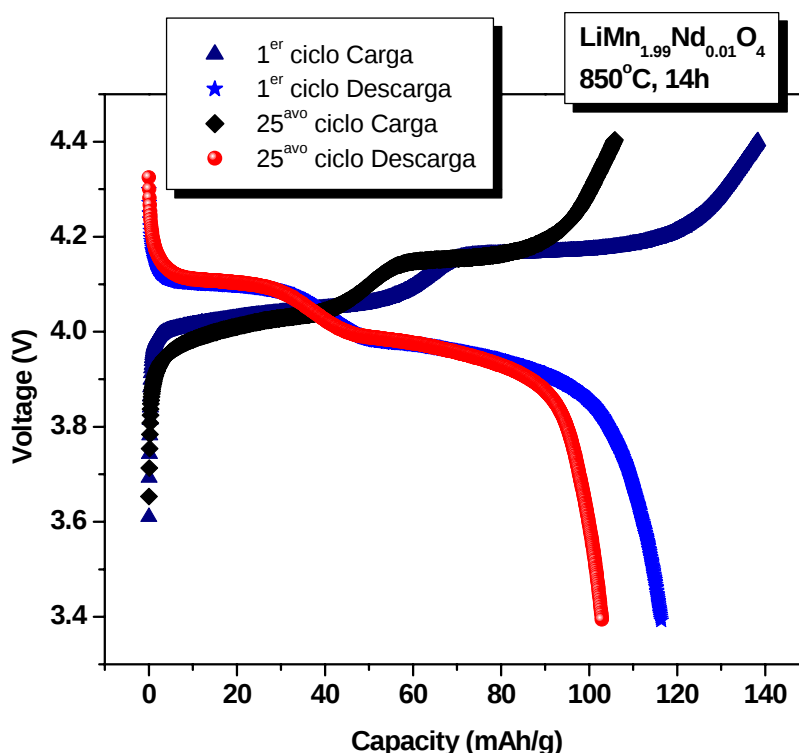


Figura 4.19 Curvas de Carga\Descarga de $\text{Li}\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ del primer y último ciclo.

En la figura 4.19 se aprecia las curvas de carga y descarga del primer y 25^{vo} ciclo de la celda $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4/\text{Li}$ la cuales se realizaron en el rango 3.5-4.5 V con una densidad de corriente de $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ en dicha grafica podemos apreciar también que la capacidad en la carga para el primer ciclo fue, de $138.37\text{mAh}/\text{g}$ y $116.4\text{mAh}/\text{g}$ para la descarga y después de los 25 ciclos la capacidad de carga fue de $105.8\text{mAh}/\text{g}$ y para la descarga $102.9\text{mAh}/\text{g}$ apreciándose poca perdida de capacidad después de los 25 ciclos, también se aprecia que en la región de bajo voltaje la obtención de capacidad es deficiente el cual es normalmente causado debido a la distorsión de Jahn Teller al final de la descarga.

En la grafica 4.20 se hace una comparación de las curvas de descarga de los 25 ciclos de las celdas $\text{Li}\backslash\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{Li}\backslash\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$ y del $\text{Li}\backslash\text{LiMn}_2\text{O}_4$ reportado por otro autor ^[14], la capacidad teórica para el material sin dopar es de $148\text{mAh}/\text{g}$ ^[14].

Se puede ver que la perdida de capacidad para el material dopado con Nd es mucho mejor que para el caso del material dopado con Ce, y el material base.

La pérdida de capacidad después de los 25 ciclos es de 12% para el material dopado con Nd, 45% para el material dopado con Ce y 35% para el material base sintetizado por otro autor^[14].

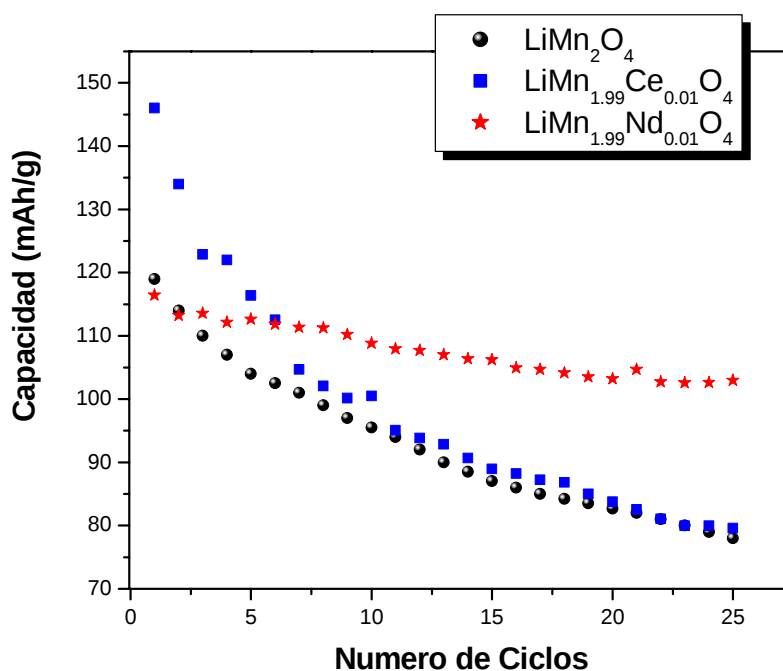


Figura 4.20 Comparación de las pérdidas de capacidad en la descarga de nuestros materiales comparadas con el material LiMn_2O_4 ^[14]

En la tabla 4.7 se detalla los parámetros de las dos celdas comparadas con los resultados de otro autor.

Tabla 4.7 Comparación de los parámetros de la celda para los materiales LiMn_2O_4 ^[14], $\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$.

Muestra	Capacidad inicial en la descarga (mAh/g)	% de retención de la capacidad después de 25 ciclos en la descarga.	Eficiencia culómbica (%) después de 25 ciclos en la descarga.
LiMn_2O_4	119	64.7	52.7
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_4$	116.4	88.43	69.5
$\text{LiMn}_{1.99}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_4$	146	54.50	53.8

De la tabla 4.7 podemos concluir que el material dopado con Nd presenta mejor eficiencia culómbica (comparación con el valor teórico) teniendo una retensión

de la capacidad de descarga de 88.43 % aprox a lo largo de los 25 ciclos, en el caso de material dopado con Ce este presenta la 53.% eficiencia culómbica y su retención después de los 25 ciclos es 54.50 % que es casi menor incluso al del material base el cual es 64.7%.

Podemos afirmar que al dopar el material base LiMn_2O_4 con tierras raras que tengan la valencia más estable +3 podemos mejorar las propiedades electroquímicas de dicho material.

CAPITULO V

5.1 Conclusiones

En concordancia a los objetivos planteados en el presente trabajo concluimos que:

- Se sintetizó la espinela $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con ($\text{M}=\text{Ce}$, Nd) utilizando el método de solución química en forma de polvo, los cuales tuvieron una cristalización satisfactoria, que fueron confirmados por el análisis de difracción de rayos x, con lo cual podemos afirmar que el procedimiento seguido es muy bueno para la síntesis de estos materiales catódicos.
- Con respecto a la estructura de los dos materiales se puede afirmar que el dopar a la espinela LiMn_2O_4 con Cerio y Neodimio no cambia su estructura pero cambia sus parámetros de red, esto debido a la diferencia de los radios iónicos entre el Mn, Ce y Nd.
- Se apreció que la espinela LiMn_2O_4 al ser dopadas con Nd y Ce mejoran sus propiedades electroquímicas como materiales catódicos. Se puede afirmar que en el caso del dopaje con Cerio, tiene un mejoramiento sustancial es sus propiedades electroquímicas esto para el inicio del ciclaje 146 mAh/g esto comparándolo con el del material base que solo es de 119 mAh/g. Pero esta ganancia se pierde rápidamente en los primeros 4 ciclos lográndose al final de los 25 ciclos ser igual al del material base. En cambio, para el caso que se dopara con Nd, el material obtuvo una capacidad de 116 mAh/g y al cabo de los 25 ciclos solo perdió un 12%, de su capacidad con lo que se puede

afirmar que mejoro su rendimiento esto comprado con el del material base logrando así un mejoramiento de sus propiedades electroquímicas, como material catódico.

- En los patrones de difracción de rayos x de los materiales después de los 25 ciclos se puede afirmar que la estructura de espinela se mantiene, aunque aparecen picos de la fase tetragonal pero son poco intensos, con lo cual podemos afirmar que la distorsión de Jahn Teller no influye en gran medida en la perdida de capacidad en la celda electroquímica, esto porque en el patrón de rayos x predomina la estructura espinela.

5.2 Recomendaciones

El método de solución química es un método bastante bueno por la facilidad y el control que se tiene en el proceso de la preparación de las muestras en forma de polvo como también como precursores para hacer películas delgadas. Es así que sería interesante continuar con la investigación del sistema $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ con $\text{M}=\text{Ce}, \text{Nd}$, hacer caracterizaciones de espectroscopia Raman y Infrarojo para comprobar los modos vibracionales de la espinela antes y después del ciclaje y compararlas con el del material base para así verificar con mayor certeza la inserción del material dopante en los lugares octaédricos de la espinela.

También sería interesante hacer el estudio de impedancia material catódico.

Sería interesante hacer un estudio de los mismos materiales a altas temperaturas, hacer un estudio de morfología para el caso de que a las partículas del material catódico sean recubiertas con otros materiales para disminuir la pérdida de capacidad debido a la disociación del Mn^{4+} debido al electrolito.

Finalmente sería interesante seguir estudiando al material LiMn_2O_4 dopándolo con otros materiales trivalentes como por ejemplo Gadolinio, Niobio, Rodio, etc.

Referencias

- [1] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, J. electrochem. Soc 140(1993)3396.
- [2] Linden, D. Handbook of Batteries, 2nd edition. McGraw-Hill, Inc., (1995).
- [3] C.A. Vincent, B. Scrosati. Modern Batteries An Introduction to Electrochemical Power Sources 2nd edition (1997).
- [4] Helen Björk, acta universitatis upsaliensis UPPSALA 2002
- [5] J.-M. Tarascon and M. Armand. Nature 414, 359-367 (15 November 2001).
- [6] Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. & Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$) : a new cathode material for batteries of high energy density. Mater. Res. Bull. 15, 783–789k (1980).
- [7] Thackeray, M. M, David, W. I. F, Bruce, PG & Goodenough, JB Mater. Res. Bull 18, 461–472 (1983).
- [8] Nagaura, T. & Tozawa, K. Lithium ion rechargeable battery. Prog. Batteries Solar Cells 9, 209 (1990).
- [9] J. Barker, R. Koksang, M. Y. Saidi, Solid State Ionics 82(1995)143.
- [10] M.M. Thackeray, y. Shao-Horn, A. J. Kahaian, K. D. Kepler, E. Skinner, J. T. Vaughey, and S. A.. Hackney, Electrochem. Solid-State Lett. 1, 7(1998).
- [11] D. H. Jang, and S. M. Oh, J. Electrochem. Soc., 144, 3342 (1997).
- [12] D. H. Jang, Y. J. Shin, and S. M. Oh. Electrochem. Soc., 143, 2204 (1996).
- [13] J. Shin, and A. Manthiram, Chem. Mater., 15,2954(2003).
- [14] Youngjoon Shin, and Arumugam Manthiram, J. Electrochem. Soc.,151(2) A204-A208(2004).

- [15] Yun Sung Lee, Hwack joo Lee, Masaki Yoshio. *Electrochemistry communications* 3(2001) 20-23.
- [16] P. Lucas, C. A. Angell, *J. Electrochem. Soc.* 147, 12 (2000), 4459
- [17] M. K. Aydinol, A. F. Kohan, and G. Ceder, K. Cho and J. Joannopoulos
Department of Physics, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge,
Massachusetts 02139 ~Received 31 January 1997
- [18] Ammundsen B., Rozière J. and Islam M.S., *J. Phys. Chem.*, B101 (1997) 8156.
- [19] M. M. Thackeray, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 3347 (1999).
- [20] Dongmin Im, B.S., M.S.E., The University of Texas at Austin 2002
- [21] Tom Eriksson, *acta universitatis upsaliensis UPPSALA* 2001
- [22] G. Hägg, *Allmän och Oorganisk Kemi*, Almquist & Wiksells, 1963.
- [23] J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatucci, F. K. Shokoohi, and D. Guyomard,
J. Electrochem. Soc., 141, 1421 (1994).
- [24] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, and J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 19 (1984) 179.
- [25] R.J. Gummow, A. de Kock, and M.M. Thackeray, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 59.
- [26] R. W Hughes, *Ruby and Sapphire*, RWH Publishing, Boulder, CO, 1997.
- [27] M.M. Thackeray, C.S. Johnson, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, J.T. Vaughey,
Y. Shao-Horn, S.A. Hackney *Journal of Power Sources* 81–82 1999 60–66
- [28] A. Mosbah, A. Verbaere, and M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.*, 18, 1375 (1983).
- [29] M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 2558.

- [30] M.M. Thackeray, P.J. Johnson, L.A. de Picciotto, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull. 19 1984 179–187.
- [31] T. Ohzuku, M. Kitagawa, T. Hirai, J. Electrochem. Soc. 137 1990 769.
- [32] J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, S. Col. Soc, J. Electrochem. Soc. 138 1991 2859.
- [33] J. C. Hunter, J. Solid State Chem., 39, 142 (1981).
- [34] G.G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alfonse, J.M. Tarascon, Solid. State Ionics 104 1997 13.
- [35] D. H. Jang, Y. Shin, and S. M. Oh, J. Electrochem. Soc., 143, 2204 (1996).
- [36] Y. Xia, Y. Zhou, and M. Yoshio, J. Electrochem. Soc., 144, 2593 (1997).
- [37] K. Nahayama, K. Kamioka, E. Iwata, H. Oka, Y. Tokunaga, and T. Okada, Electrochemistry, 69, 6 (2000).
- [38] H. Yamane, T. Inoue, M.Fujita, and M. Sano, J. Power Sources, 99, 60(2001).
- [39] X. Wang, H. Nakamura, and M. Yoshio, J. Power Sources, 110,19(2002).
- [40] H. Huang, C. A. Vincent, and P. G. Bruce, J. Electrochem. Soc., 146, 3649(1999)
- [41] D. Aurbach, M. D. Levi, K. Gamulski, B. Markovsky, G. Salitra, E. Levi, U. Heider, L.Heider, and R. Oesten, J. Power Sources, 81,472(1999).
- [42] Y. Shin and A. Manthiram, Electrochem. Solid State Lett., 5, A55 (2002).
- [43] M. R. Palacin, Y. Chabre, L. dupont, M. Hervieu, p. Strobel, G. Rousse, C. Masquelier, M. Anne, G. G. Amatucci, and J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 147,845(2000).

- [44] Y. Xia, and M. Yoshio, J. Power Sources, 66, 129(1997)
- [45] J. H. Lee, J. K. Hong, D. H. Hang, Y.-K. Sun, and S. M. Oh, J. power Sources, 89,7(2000).
- [46] Rousse G., Masquelier C., Rodríguez-Carvajal J., Elkaim E. and Lauriat J.-P., Martínez J.L., Chem. Mater., 11 (1999) 3629.
- [47] Tabuchi J., Numata T., Shimakawa Y. and Shirakata M., Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 496 (1998) 287
- [48] Hayakawa H., Takada T., Enoki H. and Akiba E., J. Mater. Sci. Lett., 17 (1998) 811.
- [49] Navrotsky A. and Kleppa O.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2701
- [50] Tarascon J.M., McKinnon W.R., Coowar F., Bowmer T.N., Amatucci G. and Guyomard D., J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 1421
- [51] Yamada A., Miura K., Hinokuma K. and Tanaka M., J. Electrochem. Soc., 142(1995) 2149
- [52] Jarosch D., Miner. Petrol., 37 (1987)15
- [53] Liu W., Farrington G.C., Chaput F. and Dunn B., J. Electrochem. Soc., 143 (1996) 879.
- [54] Y. Chin and A. Manthiram, Chem. Mater., 15,2954 (2003)
- [55] Yoshio M., Xia Y., Kumada N. and Ma S., J. Power Sources, 101 (2001) 79
- [56] Sigala C., Guyomard D., Verbaere A., Piffard Y. and Tournoux M., Solid State Ionics, 81 (1995) 167
- [57] J. Kim and A. Manthiram, J. Electrochem. Soc. 145, L53 (1998).

- [58] J. M. Tarascon, F. Coowar, G. Amatucci, F. K. Shokoohi, and D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 1421 (1994).
- [59] C. Bellitto, E. M. Bauer, G. Righini, M. A Green, W.R Branford, A. Antonini, M. Pasquali. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 65(2004)29-37.
- [60] R. V. Chebian, A. M. Kannan, F. Prado, and A. Manthiram, *Electrochem. Commun.*, 3, 624(2001)
- [61] G.G. Amatucci, A. Blyr, C. Sigala, P. Alforce, and J. M. Tarascon, *Solid State Ionics* 104,13(1997)
- [62] C. S. Johnson, K. Lauzze, D. Habraham, N. Dietz, M. Thackeray, W. Zeltner, And M. Anderson, IBA-HBC3003, *Proceedings Abstract of the Ernest Yeager Memorial Symposium, The international Battery Association , and Hawaii Battery Conference*, Jan 7-10, 2003
- [63] K.Xu, S Zhang, T. R. Jow, W. Xu, and C. A. Austen , *Electrochem. Solid-State Lett*, 5 A26(2002).
- [64] Sung-Jae Hong, Soon-Ho Chang, and Chul-Hyun. *Bull. Korean Chem. Soc.* 1999, Vol. 20.
- [65] I. Taniguchi, D. Song, M. Wakihara. *Journal of power sources* 109(2002)333-339.
- [66] J. S. Kim, J. T. Vaughey, C.S Johnson, and M. M. Thackeray. *Journal of Electrochemical society*, 150(11)1498-1502 (2003).
- [67] Shannon & Prewitt 1969/1976. "Crystal radio".
- [68] Jung-Min Kim, Hoon-Taek Chung. *Journal of Power Sources* 115(2003)125-130.

[69] www-outreach.phy.cam.ac.uk/camphy/xraydiffraction/xraydiffraction7_1.htm.

[70] J.M. Tarascon, E. Wang, and F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson.

J.Electrochem. Soc., Vol.138, No10 October 1991.

[71] M. Sugantha, P.A. Ramakrishnnan, A. M. Heermann, C. P Warmsingh, D.S.

Ginley. International Journal of Hydrogen Energy 28(2003)597-600.