

UNIVERSIDAD DE LA HABANA
INSTITUTO DE MATERIALES Y REACTIVOS
LABORATORIO DE QUÍMICA DE MATERIALES

**Obtención, caracterización y aplicación de un nuevo material
catódico, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, para baterías secundarias de Li**

Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas

Autor: M.C. Yodalgis Mosqueda Laffita

Tutores: Dr. Eduardo Lázaro Pérez Cappe

Dra. Pilar Aranda Gallego

Dr. Eduardo Ruiz Hitzky

La Habana
2005

UNIVERSIDAD DE LA HABANA
INSTITUTO DE MATERIALES Y REACTIVOS
LABORATORIO DE QUÍMICA DE MATERIALES

**Obtención, caracterización y aplicación de un nuevo material
catódico, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, para baterías secundarias de Li**

Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias Químicas

Yodalgis Mosqueda Laffita

La Habana
2005

A MIS PADRES,
FAMILIARES Y AMIGOS.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a nuestra sociedad, que es capaz de formar personas de procedencia humilde,

a la Universidad de Oriente, donde comenzó mi formación, en especial al profesor Juan García Díaz,

a la Universidad de la Habana, donde continuo superándome, en especial a los profesores e investigadores del IMRE y la Facultad de Química,

a los investigadores del Departamento de Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid,

a mis tutores quienes, no solo dirigieron este trabajo, sino que se preocuparon del mas mínimo detalle como si fuera su propia tesis,

a mis familiares y amigos que de una manera u otra me acompañaron en cada momento difícil y en cada logro.

SÍNTESIS

Las baterías secundarias de Li son una de las alternativas propuestas en el desarrollo de fuentes, renovables y limpias, de almacenaje y generación de energía. Dentro de este contexto, constituye un área de gran interés la obtención de compuestos químicos que actúen como cátodos, los que deben tener un conjunto de propiedades difíciles de encontrar simultáneamente en un mismo material. Se considera que uno de los compuestos laminares de mayor interés como material catódico, es el óxido $\text{Li}_{1-x}\cdot\text{Ni}^{2+}_{2x}\cdot\text{Ni}^{3+}_{1-0,2-x}\cdot\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_2$ ($x'=0$).

Existen dos grandes problemas para la aplicación de este óxido cuando $0 < x' \leq 0,6$: la existencia de Ni^{2+} en las láminas octaédricas de Li^+ , ocupando más del cinco porciento de estos sitios (desorden catiónico) y por otra, la baja difusión del Li^+ en el interior de su estructura, todo lo cual impide aprovechar las propiedades excepcionales que, desde el punto de vista teórico, muestran estos óxidos para actuar como cátodo en baterías secundarias de Li. Una contribución a la solución de este problema significaría un aporte científico novedoso de utilidad práctica. Por lo expuesto anteriormente es que este trabajo se traza como objetivo general: proponer un nuevo material catódico para baterías secundarias de Li de alta densidad de energía, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, en base al óxido ordenado como componente activo y la polianilina en su variedad conductora.

La consecución de este nuevo cátodo, partió de disminuir considerablemente la concentración de Ni^{2+} en las láminas octaédricas de Li^+ en el óxido $\text{Li}_{1-x}\cdot\text{Ni}^{2+}_{2x}\cdot\text{Ni}^{3+}_{1-0,2-x}\cdot\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_2$, lo cual fue posible con la aplicación de un nuevo método de síntesis. El nuevo material catódico obtenido, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, supera en dos órdenes de magnitud la conductividad electrónica y la difusión de Li^+ , permite recuperar el 99,5 % de la capacidad gravimétrica y la densidad de potencia, así como incrementar siete veces la densidad de potencia, con respecto al óxido de partida, lo cual es un logro en la introducción de los óxidos ricos en níquel como cátodos en baterías secundarias de Li.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
I ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA	6
I.1 Baterías de litio	6
I.1.1 Descripción de los procesos de carga y descarga de las baterías de Li	12
I.1.2 Parámetros tecnológicos que caracterizan a las baterías de Li	15
I.2 Compuestos de inserción de litio. Materiales catódicos	20
I.2.1 Aspectos estructurales de los óxidos $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{2x}\text{Ni}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6$, $y \leq 1$)	24
I.2.2 Propiedades conductoras del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	26
I.2.3 Métodos de síntesis para materiales catódicos	29
I.2.4 Compósitos	31
I.3 Polianilina: Estructura, síntesis y propiedades eléctricas	33
I.4 Medidas electroquímicas	36
I.4.1 Cronopotenciometría	36
I.4.2 Técnica de carga/descarga intermitente	38
I.4.3 Técnica de Valoración Galvanostática Intermitente (GITT)	38
I.5 Conclusiones del capítulo	39
II MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	40
II.1 Métodos de síntesis	40
II.1.1 Síntesis del precursor del precursor del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	40
II.1.2 Síntesis del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía química	41
II.1.3 Síntesis del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía cerámica	42
II.1.4 Síntesis del compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$	43
II.2 Técnicas de caracterización	45
II.2.1 Análisis químico elemental carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN)	45
II.2.2 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)	45
II.2.2.1 Digestión de las muestras	45
II.2.2.2 Procedimiento de calibración, reactivos y soluciones	46
II.2.2.3 Selección de las líneas espectrales	46
II.2.2.4 Precisión y exactitud	47
II.2.2.5 Control de la composición de Li	48
II.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)	48
II.2.4 Espectroscopía UV visible	49
II.2.5 Análisis térmico	49
II.2.6 Difracción de Rayos-X (DRX)	50

II.2.7 Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)	51
II.2.8 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	51
II.2.9 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	52
II.2.10 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	52
II.2.11 Medición de propiedades electrocinéticas	53
II.2.12 Medidas eléctricas: Conductividad en corriente directa y efecto Seebeck	54
II.2.13 Medidas electroquímicas	55
II.2.13.1 Cronopotenciometría	56
II.2.13.2 Valoración Galvanostática Intermitente (GITT)	58
II.2.14 Cálculo de los parámetros tecnológicos para los prototipos de baterías de Li	59
III CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATÓDICOS Y SUS PRECURSORES	61
III.1 Caracterización del precursor del óxido mixto de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	61
III.2 Caracterización del óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y cerámica	75
III.3 Caracterización del compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$	81
III.4 Propiedades eléctricas de los materiales catódicos	92
III.5 Comportamiento electroquímico de los materiales catódicos	94
III.5.1 Cronopotenciometría (CP)	94
III.5.2 Valoración Galvanostática Intermitente (GITT)	98
III.5.3 Cálculo de los parámetros tecnológicos	101
III.6 Conclusiones parciales del capítulo	106
CONCLUSIONES	108
RECOMENDACIONES	109
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	R1
ARTÍCULOS DEL AUTOR Y PARTICIPACIÓN EN EVENTOS CIENTÍFICOS	R7
APÉNDICES	
Apéndice 1 Condiciones de trabajo ajustadas en el equipo de ICP	P-1-
Apéndice 2 Tiempo de migración de las partículas bajo un campo eléctrico	P-2-
Apéndice 3 Resultados del procesamiento del DRX para el citrato precursor	P-3-
Apéndice 4 Termograma con masa acoplado para el citrato precursor	P-4-
Apéndice 5 Resultados del refinación del patrón DRX del óxido vía química	P-5-
ANEXOS	
Anexo 1 Calidad de los reactivos utilizados en las síntesis y precisiones instrumentales	A-1-
Anexo 2 Generalidades de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	A-2-
Anexo 3 Generalidades de la técnica electroforética	A-3-

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento barato y eficaz de energía, en particular de electricidad, continúa siendo una importante preocupación para la ciencia y la tecnología. Un descubrimiento en esta área tendría un impacto mundial fundamental. En primer lugar, disminuirían las pérdidas de energía de las fuentes clásicas y en segundo lugar, daría un impulso a la energía renovable, en especial a las fuentes no constantes como el sol y el viento. Este efecto combinado reduciría significativamente la producción de CO₂ y la dependencia de los combustibles fósiles. Otro beneficio secundario podría ser una disminución de la producción de baterías de desecho, gracias a la extensión de la vida de las baterías recargables y a la reducción del uso de metales pesados.

Es por ello, que el desarrollo de baterías secundarias de Li y dentro de ellas la obtención de electrodos de estado sólido [1-6] constituye un área de creciente interés en el ámbito de la Ciencia de Materiales

Las investigaciones en esta área se dirigen en dos direcciones fundamentales: la síntesis de nuevos materiales con capacidad para intercalar y desintercalar iones [1-6], lo que ha sido extendido a un amplio número de compuestos cristalinos con diferente dimensionalidad estructural, aunque el éxito mayor se ha restringido a un grupo de materiales laminares [3, 6]. La segunda dirección involucra cambios en la composición, distribución de los cationes, cristalinidad, textura, transporte de carga y otras [4-8], que pueden ser logrados por cambios en las condiciones de síntesis o por la combinación a nivel nano o micrométrico del material activo con aditivos específicos [9-17].

Los óxidos laminares, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{2x}^{2+}\text{Ni}_{1-y-x}^{3+}\text{Co}_y^{3+}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$ $y \leq 1$), se estudian intensamente desde hace más de una década [1-7, 10-11, 18-33], con relación a sus propiedades como cátodo para baterías secundarias de litio. En 1991 fue introducida en el mercado internacional, una batería secundaria de Li de alta densidad de energía con LiCoO_2 como cátodo [33] para teléfonos portátiles (HP-211). Sin embargo, el costo del cobalto, su toxicidad y el excesivamente alto voltaje operativo que le imprime a la batería de Li [3, 7, 18, 19, 21], ha dirigido la atención de los investigadores hacia las composiciones ricas en Ni ($0,8 \geq y \geq 0,5$) [2-7, 9-11, 22-25, 27-32].

Existen dos grandes problemas, que hasta el momento no se ha logrado solucionar, para la aplicación de estos óxidos ricos en Ni: la ocupación de más del cinco por ciento de los sitios de Li^+ por Ni^{2+} (desorden catiónico) y la baja difusión del Li^+ en el interior de su estructura [2-5, 22-25, 27-32, 34-35], todo lo cual impide aprovechar las propiedades excepcionales que, desde el punto de vista teórico, muestran estos óxidos para actuar como cátodo en baterías de Li. Una contribución a la solución de estos problemas significaría un aporte científico novedoso de utilidad práctica.

En la solución estos dos problemas, en este trabajo se plantean dos hipótesis:

Primera hipótesis: La descomposición térmica de un precursor común a los iones de Li, Co y Ni permite la obtención del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ con el ordenamiento estructural, homogeneidad composicional y tamaño de partículas deseados en baterías de Li.

Segunda hipótesis: La formación de un compuesto entre el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y la polianilina conductora (PANI) transforma las propiedades eléctricas del material catódico, aumenta la difusión del Li^+ , aumenta la velocidad de ciclaje y la densidad de potencia.

Por lo expuesto anteriormente, es que este trabajo se traza como objetivo general ***proponer un nuevo material catódico para baterías secundarias de Li de alta densidad de energía, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, en base al óxido ordenado como componente activo y la polianilina en su variedad conductora.***

Con tal propósito es necesario obtener el material catódico, caracterizarlo y aplicarlo a escala de laboratorio. Por tal razón se deben cumplir los objetivos específicos siguientes:

1. Obtener un precursor de estado sólido y caracterizarlo, de modo que puedan establecerse las condiciones de síntesis que favorezcan el ordenamiento catiónico deseado para el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
2. Realizar la caracterización estructural, composicional, morfológica, eléctrica y electroquímica al óxido ordenado $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, en comparación con el obtenido en este trabajo por la tradicional vía cerámica.
3. Obtener un nuevo compósito organo/inorgánico, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, a partir del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ordenado y la polianilina en su variedad conductora, y realizar su caracterización estructural, composicional, morfológica, eléctrica y electroquímica.
4. Evaluar el funcionamiento en régimen de trabajo del compósito obtenido, a partir del cálculo de los parámetros tecnológicos que caracterizan a las baterías secundarias de Li.

El primer y segundo *objetivos específicos* responden a un paso imprescindible en la obtención del nuevo material catódico propuesto, que es la síntesis del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ con el ordenamiento catiónico necesario para funcionar como matriz hospedera a los procesos de inserción/desinserción de Li. En este sentido existen varios ejemplos en la literatura que muestran cómo los métodos químicos de síntesis pueden conseguir cambios considerables

desde el punto de vista estructural y morfológico en los materiales obtenidos por tales métodos [1-2, 7-11, 23, 24, 29, 32, 36-42].

El *tercer objetivo específico* responde a amplios estudios que demuestran que el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ presenta muy baja conductividad electrónica [1, 6, 7, 10, 27, 28, 30, 31, 43], lo cual provoca que la difusión de Li^+ sea baja (en el orden de $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$) [1, 2, 7, 13, 30, 44-46], a pesar de que la estructura es relativamente flexible a la inserción y desinserción electroquímica de Li^+ . Lo anterior limita el valor de la corriente de carga/descarga y por tanto el valor de la densidad de potencia de la batería de Li [1-7, 47], que es uno de los parámetros tecnológicos que más interesa en determinadas aplicaciones de las baterías secundarias de Li como por ejemplo: en los autos eléctricos.

Por otro lado, los óxidos $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{2x}^{2+}\text{Ni}_{1-y-x}^{3+}\text{Co}_y^{3+}\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6$ $y \leq 1$) presentan muy malas propiedades mecánicas. Esto conlleva, entre otras cuestiones, a que los discos que se emplean en la conformación del electrodo, a escala de laboratorio, sean de más de 100 mg. Evidentemente, esta alta masa entorpece, desde el punto de vista práctico [1-7, 11, 13, 47], el estudio electroquímico del material catódico. En este contexto, se conoce que varios tipos de materiales inorgánicos pueden interaccionar a nivel micro y nanométrico con especies poliméricas dando lugar a la formación de los micro y nanocompuestos [12-17, 48-57], los cuales tienen la particularidad de conservar las características de sus constituyentes. En el caso de emplear un polímero conductor electrónico, el híbrido organo/inorgánico adquiere, además de la elasticidad del polímero, sus propiedades conductoras.

El *cuarto objetivo específico* se propone como colofón al estudio del nuevo material catódico, y responde a la necesidad de comparar el comportamiento electroquímico de este nuevo cátodo, con los requerimientos establecidos para evaluar a tales componentes electródicos en baterías de alta densidad de energía.

La novedad científica de este trabajo está enmarcada: en *la obtención de un nuevo material catódico para baterías secundarias de Li ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$)*, permitiendo *la introducción de óxidos ricos en Ni, más baratos, menos tóxicos y más adecuados desde el punto de vista electroquímico que el óxido comercializado (LiCoO_2)* como cátodo para baterías de litio de alta densidad de energía. Los métodos de síntesis propuestos en este trabajo aportan *experiencias en la transformación estructural, morfológica, eléctrica y electroquímica de materiales de inserción* y en particular para la familia de óxidos $\text{Li}_{1-x}\cdot\text{Ni}^{2+}_{2x}\cdot\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\cdot\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$ y $y \leq 1$). La exposición de los métodos y descripción de los resultados referentes al comportamiento electroquímico y al cálculo de los parámetros tecnológicos para baterías de alta densidad, constituyen desde el punto de vista didáctico *una referencia para futuros trabajos en el tema en nuestro país*, ya que por primera vez se presenta una tesis doctoral que aborde estos aspectos y en la literatura especializada es muy difícil encontrar el nivel de detalle que aquí se presenta.

La tesis se ha estructurado en tres capítulos. *El capítulo I* está dedicado a los antecedentes y estado actual sobre las baterías de Li, así como a los métodos de síntesis, particularidades estructurales y de transporte de carga de los materiales abordados en el trabajo. *El capítulo II* se dedica a describir los métodos de síntesis utilizados en la obtención de los materiales catódicos y sus precursores, así como a exponer las condiciones experimentales empleadas en las técnicas de caracterización. De igual forma se presenta la metodología para el cálculo de los parámetros tecnológicos más importantes en baterías de alta densidad de Li. En el *capítulo III* se presentan y discuten los resultados de la caracterización de los materiales sintetizados y se correlacionan estas con los parámetros tecnológicos de los prototipos de baterías Li metálico ensambladas. Finalmente se presentan las *conclusiones, recomendaciones, referencias bibliográficas, apéndices y anexos*.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

I ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

I.1 Baterías recargables de litio

Una batería recargable de Li es un dispositivo electroquímico que convierte directamente la energía química contenida en un material activo, en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica reversible de oxidación/reducción [1-7]. Este tipo de reacción involucra los electrones transferidos desde un material a otro a través de un circuito externo.

La batería recargable está compuesta por tres elementos fundamentales.

- 1- El ánodo o electrodo negativo, el cual recibe y aporta electrones al circuito externo durante los procesos redox de desinserción y reinserción respectivamente.
- 2- El electrólito- conductor iónico- el cual propicia el medio para transferir los iones y bloquear electrones, entre el ánodo y el cátodo. Los electrólitos más empleados son líquidos (no acuosos) sin embargo, en algunas baterías se usan electrólitos sólidos que conducen iones a temperatura ambiente, estos sólidos son denominados “conductores iónicos rápidos” e incluyen sustancias amorfas y cristalinas.
- 3- El cátodo o electrodo positivo, el cual aporta y recibe electrones del circuito externo durante los procesos redox de desinserción y reinserción respectivamente. Este electrodo tienen la característica de contar con un ión (no móvil) de valencia variable que es el encargado de oxidarse y reducirse en los procesos redox mencionados.

El Hombre contemporáneo es usuario y consumidor de baterías. Están en los más variados artículos, desde juguetes hasta automóviles. Sin embargo todas las baterías no son iguales. Algunas se usan y desechan (o mejor se reciclan) porque no se pueden recargar; son las

baterías "primarias", convencionales o alcalinas y se usan en múltiples aplicaciones, tan vitales como la alimentación de marcapasos [1-7].

Las baterías "secundarias" o recargables satisfacen necesidades muy distintas. Actualmente existen tres tipos de baterías recargables que dominan el mercado: las baterías de plomo, las de níquel-cadmio y las de hidruros metálicos [3, 5, 6, 47]. Las baterías de plomo reinan en los automóviles, pero sólo destinadas a cubrir las necesidades de arranque, iluminación e ignición (no tienen suficiente energía para mover el coche). Las baterías de níquel-cadmio y de hidruros metálicos, a falta de mejores baterías, se han empleado en artículos de electrónica de consumo como videocámaras y ordenadores o teléfonos móviles.

Cualquier usuario de estos artículos podría dar testimonio de la necesidad de mejorar técnicamente estas baterías (se descargan solas demasiado rápido y presentan un peculiar efecto memoria que reduce su capacidad de energía). Además de la necesidad de mejoras técnicas en las baterías actuales, los usuarios deben saber que los elementos que las componen son altamente contaminantes, especialmente el plomo y el cadmio, y que en el caso de este último, los procesos de reciclado no están bien establecidos [1, 2, 4, 47]. Sin embargo, la demanda del mercado de baterías recargables es previsible que siga creciendo tanto a corto como a medio plazo. Así, la búsqueda de baterías más ligeras y de mayor densidad de energía para el mercado de la electrónica de consumo es ya una necesidad urgente (¿a quién le gustaría comprar un equipo electrónico en el que la batería ocupara la mayor parte del espacio?).

A este enorme mercado mundial habría que añadir a más largo plazo el no menos importante mercado de baterías recargables para tracción de automóviles eléctricos. En este campo la necesidad de mejora es igualmente patente. De hecho las baterías son el punto débil de los prototipos eléctricos que están empezando a salir ya al mercado del automóvil [3, 5, 6, 47].

Sus prestaciones limitadas y alto precio relativo hacen dura la competencia con vehículos convencionales de combustión. Sin embargo, existe una creciente demanda social de tecnologías limpias, más respetuosas con el medio ambiente que hacen especialmente deseable el desarrollo de vehículos eléctricos al menos para uso en entornos urbanos.

¿Que tecnología es la ideal para el desarrollo de nuevas baterías recargables?. En general, cada tecnología tiene características que se ajustan mejor a ciertas aplicaciones, y existen asimismo numerosos y variados tipos de baterías que se pueden considerar hoy en día en estado de desarrollo y comercialización. Una breve lista podría incluir baterías Sodio/azufre, zinc/aire, hidruro metálico/óxido de níquel y baterías de litio (Figura I.1) [3, 6, 47].

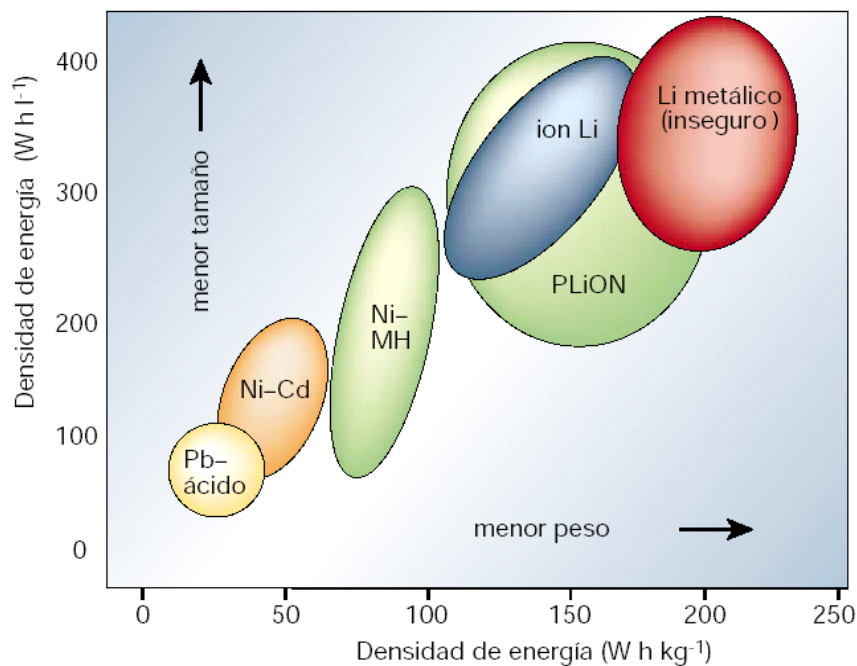


Figura I.1 Comparación de diferentes tecnologías de baterías recargables [3].

Todas tienen ventajas e inconvenientes que se intentan evitar con diseños adecuados, pero las **baterías de litio**, junto quizá a las de hidruro metálico, son las que han encontrado un mayor

consenso en cuanto a su potencial y un mayor esfuerzo en su investigación y desarrollo a nivel mundial [3, 6, 47]. Son muchas las razones que han originado este consenso. En primer lugar el litio es el metal más ligero y esto da lugar a una alta capacidad de energía específica (Figura II.A), lo que permite obtener la misma energía con un peso muy inferior (Figura II.B).

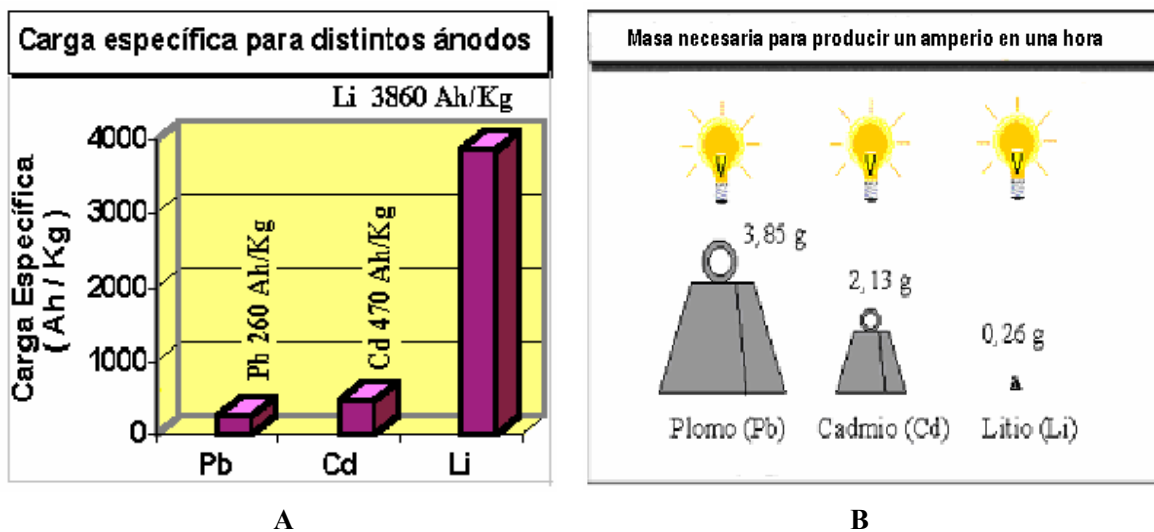


Figura I 2 Potencialidades de las baterías de Li frente a otras alternativas.

Cuando el ánodo de litio metálico se combina con cátodos de ciertos óxidos de metales de transición, las baterías electroquímicas reversibles que resultan presentan valores de voltaje superiores al de otros sistemas; ello contribuye a una alta densidad de energía. Por otra parte este sistema obliga a trabajar con electrolitos no acuosos, los que soportan voltajes mayores de 1,23 V [1, 2], que es la limitación termodinámica del agua a 25 °C. Además de sus características técnicas, la tecnología de litio es de las más versátiles y puede llegar a encontrar aplicaciones comerciales en muy distintos ámbitos, desde los que requieren pequeñas y delgadas microbaterías, hasta baterías de alta capacidad de energía y reducido peso para automóviles. Finalmente, y a diferencia del plomo o el cadmio, los materiales que componen

las baterías de litio más prometedoras no representan un problema de posible contaminación ambiental. Naturalmente la aceptación comercial de las baterías recargables de litio dependerá también de sus costos comparada con otros sistemas.

En los primeros prototipos de baterías de litio, el electrodo positivo (cátodo) era normalmente un óxido o sulfuro metálico con la capacidad de intercalar y desintercalar iones litio en los procesos de descarga y carga de la batería de un modo reversible [1-7, 18]; el electrodo negativo (ánodo) en estos primeros sistemas estaba constituido por litio metálico que debía sufrir procesos igualmente reversibles de disolución durante la descarga y deposición durante la carga.

Para llegar a ser realmente aplicables las baterías de litio han tenido que superar inconvenientes, algunos de ellos graves. El más serio obstáculo para la comercialización de baterías de litio recargables se derivó precisamente de la gran reactividad del litio metálico que podría representar problemas de seguridad; el uso del metal como ánodo se vio asociado a problemas de crecimiento dendrítico del litio durante los procesos de recarga continuados lo cual puede provocar cortocircuitos en la batería [3, 7, 18]. Afortunadamente, estos problemas se resolvieron de forma totalmente satisfactoria con la introducción de dos variantes dentro de esta tecnología: las baterías de "ion-litio", y el desarrollo de electrolitos poliméricos plásticos menos reactivos que sus análogos líquidos [4-7, 47].

En las baterías de ion-litio el ánodo no está formado por litio metálico sino por otro material mucho más seguro, como por ejemplo el grafito, capaz de intercalar (o almacenar) iones de litio en una forma menos reactiva que la del litio metálico, sin un notable detrimento de su densidad energética. En la figura I.3 a) y b) se muestran los dos tipos de baterías recargables

de litio (en proceso de descarga) que actualmente existen [1-7, 47]. Ambas tienen un compuesto de inserción de litio como cátodo, pero como ánodo en la Figura I.3 a) funciona una lámina de Li metálico y en la Fig. I.3 b) funciona un compuesto de inserción de litio.

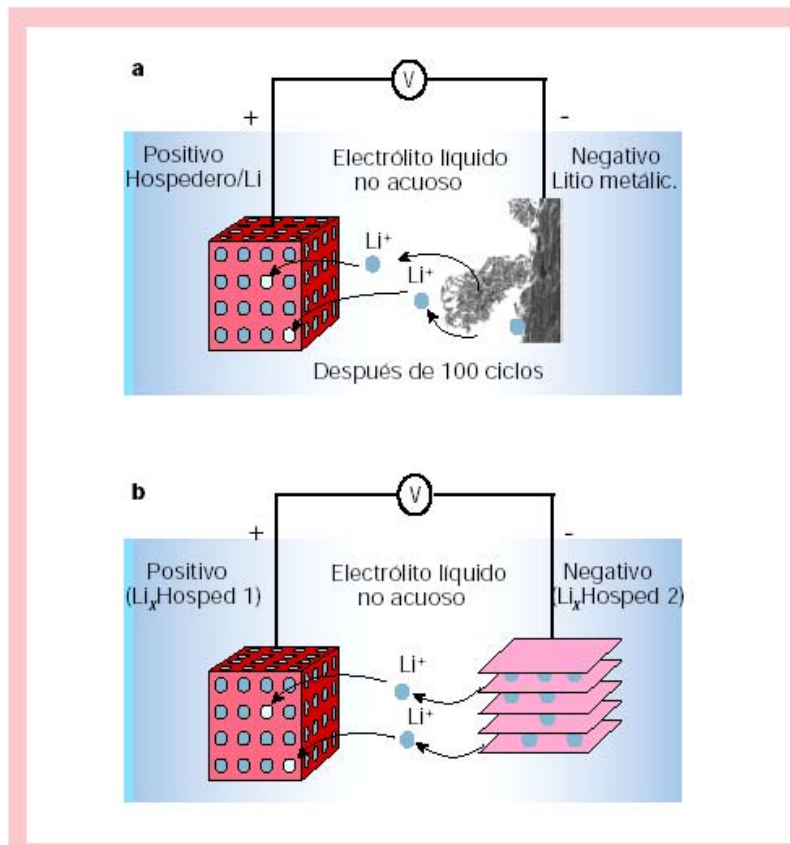


Figura I.3 Representación esquemática y principios de operación de las baterías de Li.

a) Representa la batería recargable de Li metálico (se muestra el crecimiento dendrítico en la superficie del Li, obtenido directamente de SEM in situ [58]).

b) Representa la batería recargable de ion litio (rocking-chair).

Las baterías recargables de ion litio que emplean compuestos de intercalación carbón / litio como ánodo y LiCoO_2 como cátodo [33] han demostrado gran capacidad de energía y suficiente seguridad. Estas fueron las primeras introducidas para teléfonos portables (HP-211)

en 1991 por la corporación Sony, sin embargo el costo del cobalto, su toxicidad y los altos voltajes que le imprime a la batería han limitado su producción.

I.1.1 Descripción de los procesos de carga y descarga de las baterías secundarias de Li.

En el proceso de carga de una batería secundaria de litio, esta actúa como una celda electrolítica; los iones Li^+ son desinsertados del cátodo (C), si este es un material litiado, bajo la acción de un campo externo, provocando la oxidación de un elemento de transición de valencia variable ($\text{M}_{n\bar{e}}$) presente en este electrodo, ecuación I.1. Los iones Li^+ migran a través del electrolito hacia el ánodo, donde son reducidos con la llegada de los electrones que entrega el cátodo al circuito externo (ecuación I.2), producto del proceso de oxidación anteriormente descrito. En el proceso de descarga (desinserción de los Li^+ del ánodo y reinscripción al cátodo) ocurren los procesos redox inversos espontáneamente [1-4], la batería en este caso se comporta como una celda galvánica. Precisamente este proceso el que se tiene en cuenta para identificar los electrodos (ánodo y cátodo). Esta reacción química produce una diferencia de potencial que se aprovecha cerrando el circuito eléctrico exterior con un conductor electrónico

Las ecuaciones que describen el proceso de carga, partiendo de un cátodo litiado son:

Electrodo positivo (cátodo):



Electrodo negativo (ánodo):



Se conocen dos formas en las que se puede insertar y desinsertar el ion Li^+ en el material catódico [1, 2, 4].

- Como una reacción de desplazamiento o heterofásica.
- Como una reacción de formación de una solución sólida o monofásica.

En las reacciones heterofásicas, el producto inicial y final están presentes simultáneamente mientras dura la reacción, en las monofásicas en cada momento solo existe una fase, aunque de composición variable a lo largo de la reacción. Se puede pensar en una reacción heterofásica como un proceso en el cual la fase litiada desplaza a la fase no litiada desde la superficie hasta el interior del sólido. Sin embargo en la reacción monofásica todos los microcristales accesibles insertan litio simultáneamente distribuyéndose homogéneamente en todo el volumen del material.

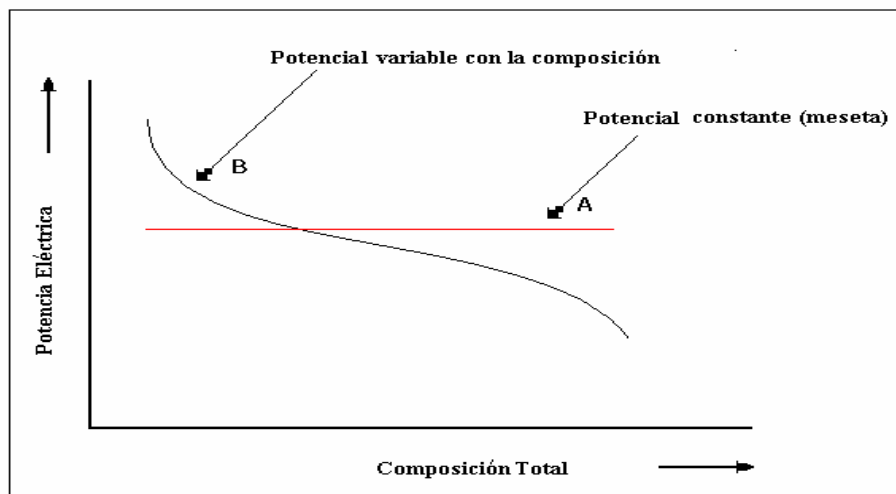


Figura I.4 Tipos de reacciones carga o descarga que pueden tener lugar en una batería secundaria de Li. A representa una reacción heterofásica. B representa una reacción monofásica.

La curva de inserción/desinserción (voltaje vs. composición) que se obtienen cuando una reacción es heterofásica es aquella que presenta una zona plana y definida (meseta); cuando la reacción es monofásica se presenta una ligera pendiente en la curva (Figura I.4).

Para entender esta diferencia en las formas de las curvas se ha recurrido [1, 2, 4] a la regla de las fases de Gibbs, donde el número de grados de libertad posible en un sistema es igual al número de componentes menos el número de fases más dos. Para el mismo número de fases que de componentes, como es el caso de una reacción heterofásica, a presión y temperatura constantes, no quedan grados de libertad y por tanto el potencial de la batería no varía. Lo contrario puede ser comprobado para una reacción monofásica.

Las reacciones químicas de carga y descarga de una batería de Li tienen lugar solamente en los electrodos. El electrólito no participa comúnmente en ellas. Luego que los iones litio son oxidados y reducidos en las interfases ánodo-electrólito y cátodo-electrólito respectivamente, la fuerza motriz para la difusión del litio desde la interfase y hacia dentro de los electrodos es el gradiente de potencial químico del litio neutro dentro de estos electrodos [7].

En estos procesos de transporte de los iones Li^+ en el interior del cátodo, los electrones (\bar{e}) deben ser considerados porque cualquier cambio en la composición de los componentes electroactivos debe ser acompañado por cambios en la concentración de los portadores de cargas electrónicas. Por otra parte, cualquier movimiento de uno de estos dos tipos de cargas generará un movimiento del otro para mantener la electroneutralidad dentro del cátodo. El Li^+ es el que determina la velocidad del proceso, pero su movimiento puede ser aumentado drásticamente por el campo eléctrico generado internamente por los electrones [7]. Se ha demostrado [7] que bajo la influencia de gradientes de ambas especies (Li^+ y \bar{e}), en un conductor mixto donde los electrones se mueven con más velocidad que los iones Li^+ y al mismo tiempo están en menor concentración que estos, se favorece la conducción de iones Li^+ porque las especies electrónicas tienden a moverse delante de los iones, creándose una separación local de las cargas, es decir se genera un campo eléctrico al interior del cátodo, el

cual acelera las especies más lentas y retarda a las más rápidas para mantener la neutralidad de carga.

De esta forma la naturaleza de los portadores electrónicos, en igualdad de otros requisitos como los estructurales, puede impulsar o retardar la difusión de los iones electroactivos.

I.1.2 Parámetros tecnológicos que caracterizan a las baterías de Li.

Los parámetros tecnológicos más relevantes de una batería de litio son: voltaje medio de la batería, capacidad de energía específica (gravimétrica y volumétrica), densidad de energía y densidad de potencia [1-7].

Voltaje operativo de la batería: Es una medida directa de la diferencia energética entre un ion Li^+ localizado en un sitio estructural del material de inserción (cátodo) y un átomo de Li en el ánodo de Li metálico cuando circula corriente por el circuito externo. Se expresa como la derivada del cambio de energía libre de Gibbs para la reacción de inserción o desinserción.

$V(x) = -1/F (\partial \Delta G^0(x) / \partial x)_{T,P}$, donde x es composición de Li^+ en el electrodo.

El voltaje operativo de una batería de Li es una magnitud eminentemente empírica y está limitado por el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), este último es la diferencia de potencial electroquímico entre los extremos de una batería cuando no circula corriente por el circuito externo [2, 7] y se expresa como:

$$V_{oc} = -1/nF (\mu_A - \mu_C) \quad (I.3)$$

El voltaje operativo de una batería de Li, asociado con la reacción redox de inserción/desinserción, usualmente presenta una dependencia de la concentración del ion Li^+ y de electrones en el material de inserción, lo cual no puede seguirse simplemente por la ecuación de Nerst. Se han propuesto varios modelos que tratan de describir esta dependencia.

Entre los más exitosos se pueden mencionar: el modelo del enrejado gaseoso, el modelo de Armand, el modelo del enrejado triangular

Sin embargo, estas aproximaciones se acercan en el mejor de los casos, al comportamiento experimental de algunos sistemas, pero no son universales, lo que constituye un campo aun oscuro en la electroquímica de sistemas sólidos.

Debido a que según el tipo de batería, el voltaje de la misma puede variar con la composición en el intervalo de descarga, se estima entonces un parámetro auxiliar que es el **potencial medio** [2, 7], medido como el valor medio entre el potencial operativo máximo y mínimo del estado de descarga de la batería.

Capacidad de energía específica teórica: La capacidad de energía específica teórica de una batería (C_{etb}), es la cantidad total de electricidad involucrada en una reacción electroquímica por unidad de masa (Ah/kg) o por unidad de volumen (Ah/cm³) [2, 7], calculada para el valor máximo de Li^+ (x) que el cátodo puede insertar o desinsertar sin que se produzcan cambios estructurales en el mismo que entorpezcan la difusión de Li^+ (valor teórico de x). Frecuentemente en la literatura especializada [1, 2, 4, 7] se denomina a la capacidad de energía gravimétrica teórica (capacidad de energía teórica por unidad de masa) como **capacidad de energía específica teórica** pero no se debe descuidar que algunos autores también reportan [3, 5, 6] la capacidad de energía volumétrica teórica (capacidad de energía teórica por unidad de volumen). Por otro, lado también es frecuente que se reporte la capacidad de energía específica teórica del material activo (compuesto de inserción de Li^+) y la capacidad de energía específica teórica de la batería como si se tratara del mismo concepto [1, 4]. Algunos autores incluso reportan valores de capacidad de energía específica experimentales tanto para materiales activos como para baterías y continúan denominándolos teóricos [1, 5].

A continuación se definen cada uno de estos parámetros.

La capacidad de energía específica teórica de una batería de Li (en mAh/g o Ah/kg) se expresa [2,7]:

$$C_{etb} = \frac{1}{1/C_{et(cátodo)} + 1/C_{et(ánodo)}} \quad (I.4)$$

La capacidad de energía específica teórica de la batería referida al volumen (Ah/cm³) se calcula de igual forma, solo que ahora se sustituyen en la ecuación I.4 los valores de capacidad de energía gravimétrica teórica del material catódico y anódico, por los correspondientes valores de capacidad de energía volumétrica teórica [2, 7].

Para una batería de metal litio, conociendo que la capacidad de energía específica teórica del litio (capacidad de energía gravimétrica) es 3860 Ah/kg [1, 2, 7], se debe calcular la capacidad de energía específica teórica -gravimétrica- del material de inserción (C_{etm}) a partir de la teoría clásica de Faraday [2, 7]:

$$C_{etm} = \frac{x \cdot F}{M} \text{ (Ah/kg)} \quad (I.5)$$

x : es el grado de inserción teórico de la reacción asociada a la descarga de la batería, teóricamente la misma cantidad de litio que se desinsertó en la carga, cuando el material de partida está litiado. Para materiales no litiados es la cantidad de litio que la estructura cristalina acepta como se explicó anteriormente.

M es la masa molar del material activo (material de inserción) en g/mol.

F es la constante de Faraday (26.8Ah/mol).

La capacidad de energía volumétrica teórica del material (C_{vtm}) se expresa en Ah/cm³ como:

$$C_{v\text{tm}} = C_{\text{etm}} \cdot d_e \quad (\text{I.6})$$

d_e : es la densidad del material.

La capacidad de energía específica teórica es el valor máximo calculado para x *teórico*. En la práctica, debido a diversas causas (intensidad de la corriente, historia de la batería, factores de fabricación, etc.), esta magnitud es inalcanzable [1-7] y se debe enunciar como capacidad de energía específica real o experimental del material en cuestión C_{erm} . Para el cálculo de la capacidad de energía específica real del material activo se emplea la ecuación (I.5), solo que ahora x es el grado de inserción medido de la descarga experimental de la batería. Por tanto, teniendo el valor de la capacidad de energía específica real del material catódico, se puede calcular la capacidad de energía específica real de la batería.

Uno de los criterios de optimización de una batería [1-7] consiste en que la capacidad de energía específica real sea lo más próxima posible a la capacidad de energía específica teórica. En el caso de seguir la evolución de la capacidad de energía de una batería con el número de ciclos, para comparar con parámetros comerciales, se necesitan realizar más de 1000 ciclos (experimento de ciclado). Para conocer el comportamiento electroquímico de un material nuevo bastará con efectuar unos pocos ciclos (3-5) de carga/descarga [1, 2, 7, 47].

Densidad de energía teórica: Es el producto de la capacidad de energía específica teórica de la batería (C_{etc}) por el voltaje medio de descarga (V_{md}) de la batería y se expresa en mWh/g (Wh/kg) [2, 7].

$$E_t = C_{\text{etc}} \cdot V_{\text{md}} \quad (\text{I.7})$$

Igualmente se reportan valores de densidad de energía volumétrica (E_{vt}) [2, 7, 18, 19]:

$$E_{vt} = C_{vtc} \cdot V_{md} \quad (I.8)$$

Es importante recalcar que algunos autores reportan valores de densidad de energía del material catódico [1, 4] y no lo especifican, lo que tiende a confundir si se le compara con valores de densidad de energía de la batería, reportados por otros autores [2, 5, 7], para el mismo sistema electroquímico. En la práctica comercial interesan valores altos de estos parámetros [1-7, 18, 19, 47].

Densidad de potencia: Es el producto del V_{md} por la cantidad de corriente de descarga de la batería por unidad masa (m) o volumen del material que inserta o desinserta Li^+ (material activo) y se expresa en W/kg o en W/l [2, 7]. Entonces, la densidad de potencia gravimétrica se puede expresar:

$$P = V_{md} \cdot I / m \quad (I.9)$$

Esta magnitud representa la velocidad con que la batería entrega la carga, por lo que está directamente relacionado con la velocidad de reinserción del Li^+ en el cátodo (coeficiente de difusión) [2, 5, 7]. El valor de esta magnitud generalmente es omitido en la literatura o no se ofrece el valor de la corriente de descarga necesaria para calcularlo.

En la tabla 1.1 se muestran los parámetros tecnológicos que usualmente se reportan para algunos de los materiales empleados como electrodos en baterías de litio. Los reportes de capacidad de energía específica y densidad de energía de la batería se refieren a los obtenidos cuando se evalúa el material frente a un ánodo de litio metálico.

Tabla I.1 Equivalentes electroquímicos de materiales empleados como ánodos y cátodos en baterías de Li. Los datos han sido recopilados especialmente para este trabajo de diversas fuentes especializadas [1, 2, 5, 6, 7, 18, 19, 47].

Compuesto de inserción	M (g/mol)	d_e (g/cm ³)	(x)	C_{etm} (Ah/kg)	C_{etc} (Ah/kg)	C_{erc} (Ah/kg)	V_{md} (V)	E_r (Wh/kg)
<u>Electrodos negativos</u>								
Li	6,94	0,54	1	3860				
Li _x C6*	72,06	2,00	1	372	339	177(0,5) ^a	0,75	133
Li _x C6**	72,06	2,25	1	372	339	429(1,3)	0,25	107
MOO ₂	215,8	12,11	1	124	120	61(0,5)	1,3	79,3
WO ₂	127,9	6,47	1	210	199	102(0,5)	0,7	71,4
<u>Electrodos positivos</u>								
LiMn ₂ O ₄	180,8	5,16	1	148	143	110(0,7)	4	440
MnO ₂	86,9	5,08	1	308	285	154(0,5)	3	154
LiCoO ₂	97,9	4,28	1	273	255	140(0,5)	3,8	532
LiNiO ₂	97,6	4,78	1	274	256	170(0,6)	3,7	629
V ₂ O ₅	182,0	3,35	3	440	394	200(1,4)	3	600

Leyenda

^a El valor entre paréntesis es el número de inserción/desinserción reversible que se logra experimentalmente.

* Carbón coke

E_r : Energía específica (gravimétrica) real

** Carbón grafitizado

C_{etc} : Capacidad de energía específica teórica de la batería

C_{erc} : Capacidad de energía específica real de la batería V_{md} : voltaje medio de trabajo en la descarga

x: Grado de inserción

C_{etm} : Capacidad de energía específica teórica del material

I.2 Compuestos de inserción de litio. Materiales catódicos.

La idea de emplear materiales que experimentan reacciones de inserción, como parte de un componente electroquímico activo para baterías, comenzó a explorarse cerca de 1970 [59], lo cual impulsó la búsqueda de compuestos de inserción de litio. Las investigaciones de los

últimos 30 años han permitido la identificación de varios compuestos de inserción de litio que actúan como cátodo [1-9, 18-21, 47] por citar unos pocos.

Un compuesto de inserción de litio, consiste de una matriz anfitriona desde y hacia la cual migran, reversiblemente, los iones Li^+ durante procesos de inserción y extracción, sin que este proceso afecte sustancialmente el enrejado cristalino de la matriz, o los cambios se limiten solamente a pequeños desplazamientos a nivel atómico (reacción topotáctica). [1-9, 38, 39].

La especie huésped en estas reacciones debe ser neutra (como la molécula de agua en las arcillas), aceptora de electrones (como el oxígeno en la estructura del $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_2$) o donora de electrones (como el litio en las baterías secundarias).

Los materiales de inserción de Li^+ son diversos, tanto en composición química como en disposición estructural. Los primeros trabajos fueron llevados a cabo en materiales catódicos tales como: TiS_2 , WO_3 , V_2O_5 , MnO_2 [1-9], los cuales fueron evaluados en baterías primarias con ánodos de litio metálico, pero las dificultades de estos materiales para ofrecer voltajes adecuados a la batería impidieron la aplicación de los mismos. Más tarde, se probaron los seleniuros de metales de transición, trisulfuros de fósforo [2-6], más reciente aún, los óxidos mixtos y simples de metales de transición [1,3-9, 18, 19, 21, 47] y los compósitos [12,50-57].

En la figura de I.5 muestra el desarrollo de materiales de inserción para baterías secundarias de Li y sus potencialidades [3].

Nótese la gran diferencia en la capacidad de energía entre el Li metálico y otros electrodos negativos, que es la razón por la que hoy todavía hay gran interés por resolver el crecimiento dendrítico.

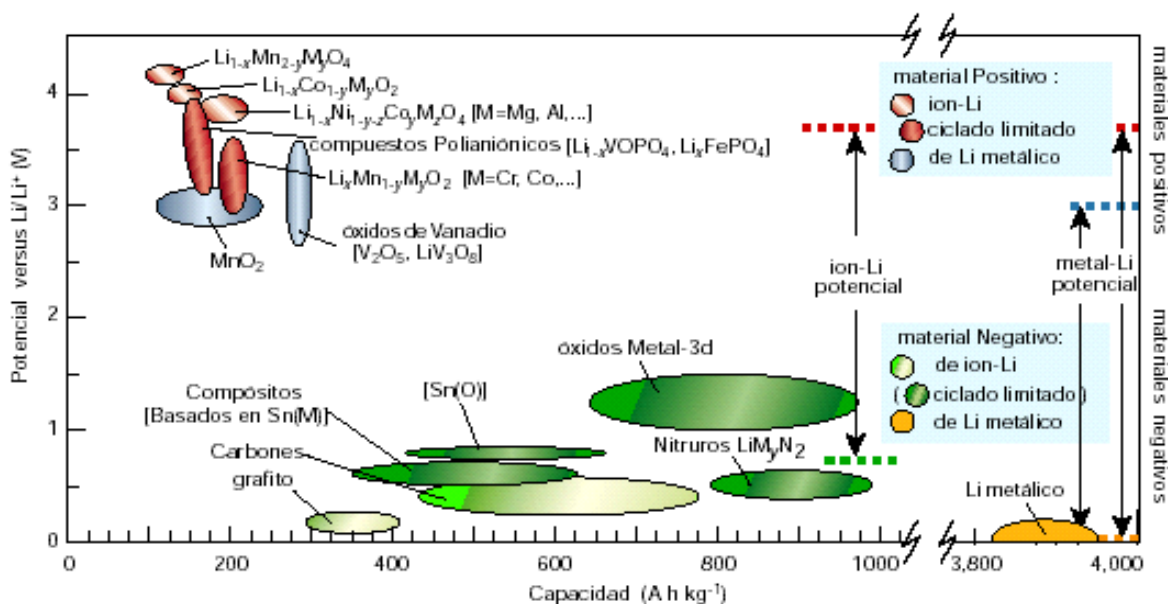


Figura I.5 Voltaje contra la capacidad de energía para materiales electroquímicos positivos y negativos más usados o bajo serias consideraciones para próximas generaciones de baterías recargables en base a Li [3].

Respecto a consideraciones estructurales, casi todas las investigaciones y comercializaciones de materiales catódicos se han centrado en dos clases de materiales. La primera clase contiene a compuestos laminares con un empaquetamiento compacto de aniones o empaquetamiento casi compacto, donde las capas alternas que forman las capas de aniones están ocupadas por elementos de transición y los iones Li^+ insertados en las laminas vacías [1, 3, 6, 7, 18-21]. Este grupo es ejemplificado por LiTiS_2 , LiCoO_2 y $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$ y $y \leq 1$), estos son particularmente susceptibles a las reacciones de intercalación debido a la presencia de débiles fuerzas de Van der Waals entre las láminas o cadenas de átomos (fuertemente enlazados). Las espinelas pueden ser consideradas una clase especial donde los metales de transición se ordenan en todas las láminas.

Los materiales del segundo grupo tienen estructuras mas abiertas como los óxidos de vanadio y los dióxidos tunelados de manganeso [3, 6]. Una atención especial están recibiendo los

materiales tridimensionales altamente defectuosos por inserción de donantes como por ejemplo las perovskitas de tipo $RE_{2/3-x}Li_{3x}TiO_3$ [3, 60] (RE es un elemento del grupo de las tierras raras).

Los principales requisitos que debe cumplir un material para ser empleado con éxito como cátodo para baterías de Li son los siguientes [2, 5, 6, 7, 19]:

- 1- Que provea un estado de carga que se caracterice por un alto voltaje
- 2- Un amplio rango de composiciones reversibles de Li^+ , que permitan alcanzar valores de capacidades de energía gravimétricas superiores a 100 Ah/kg.
- 3- Alta difusión del Li^+ en su interior (mayores que $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), lo cual permite procesos de carga mas rápidos y poder emplear cantidades de masa mas grandes.
- 4- Un mínimo de cambios estructurales en función de la composición, lo cual garantiza la buena reversibilidad del proceso.
- 5- Buena conductividad electrónica para permitir la circulación de los electrones necesarios en una reacción de intercalación (superior a 10^{-3} S/cm).
- 6- Baja solubilidad en el electrolito, lo cual elimina la auto-descarga y los fenómenos de polarización.

Los óxidos laminares de metales de transición de la serie $LiMO_2$ (M= Co, Ni, Mn) han tenido mucha repercusión en su posible uso como cátodos en baterías de litio [1-7, 10-11, 18-33, 47] debido a la alta variabilidad de sus estados de oxidación (de II-IV), alto voltaje en el estado de carga (3V), así como la flexibilidad estructural que presentan cuando se desinserta o inserta Li^+ electroquímicamente (cambios inferiores a un 10 % de los parámetros de la celda). Sin embargo, en los estudios realizados en cuanto a parámetros electroquímicos, estructurales, morfológicos, ambientales y por otra parte, dificultades en la síntesis de varios de los óxidos

propuestos, se ha demostrado [1, 3, 6, 47] que las soluciones sólidas ricas en níquel, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-0,2-x}\text{Co}^{3+}_{0,2}\text{O}_2$ ($x'=0$), son las más prometedoras.

1.2.1 Aspectos estructurales de los óxidos $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6, y \leq 1$)

Los óxidos mixtos de esta familia de compuestos pertenecen a la serie LiMO_2 de óxidos laminares ordenados. Estos presentan una estructura laminar tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, la cual se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones óxidos con Li^+ y M^{3+} ordenados en planos alternos (111). Este ordenamiento introduce una pequeña distorsión en la estructura (elongación de la celda unidad a lo largo de 111) transformando la simetría cúbica en trigonal. ($\overline{\text{R}}\ 3\ m$) [1-3, 6, 21]. La forma más simple de representar esta estructura es a través de la teoría de espacio lleno de poliedros que muestra la figura I.6.

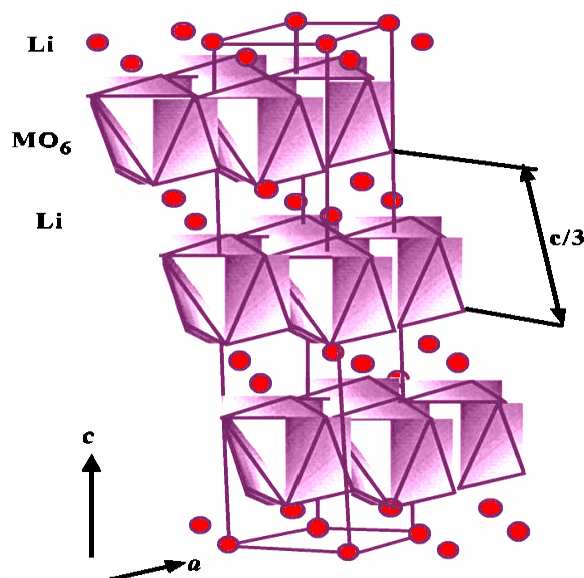


Figura I.6 Representación de la estructura laminar de la familia $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6, y \leq 1$) [1-3, 6, 21].

En el empaquetamiento cúbico compacto de los aniones óxidos, estos se encuentran en posiciones $6c$ ($00Z$), idealmente como $(001/4)$. El litio y los cationes de los metales de transición presentes en láminas alternas de sitios octaédricos se localizan en las posiciones

espaciales 3a y 3b de (000) y (001/2) respectivamente. En las posiciones 3b el Ni y el Co se distribuyen de forma desordenada [1-3, 6, 21]. Para las composiciones ricas en níquel, $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), se ha reportado la existencia de una distorsión trigonal de los octaedros debido al efecto Jahn Teller que se produce por la configuración de bajo espín para el Ni^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^1$), efecto que disminuye con el incremento del contenido de Co^{3+} ($t_{2g}^6 e_g^0$) en la posición 3b [10, 27]. .

Se conoce, que en el proceso de obtención por vía cerámica de estos materiales ricos en níquel, cada Li^+ sustituye a un Ni^{2+} de su posición en el enrejado de NiO, lo que provoca un desbalance de carga que se restablece por la oxidación de un Ni^{2+} a Ni^{3+} por cada Ni^{2+} sustituido [43]. Debido a que esta reacción de estado sólido ocurre en atmósfera de aire y a altas temperaturas, es inevitable la pérdida de Li, lo cual conlleva a que queden impurezas Ni^{2+} sin sustituir y por tanto, sin oxidar en la nueva fase formada. Estas impurezas de Ni^{2+} , por el radio de este ión (0.63 Å) se alojan en las láminas octaédricas de Li^+ (0.74 Å) de la nueva fase, con lo cual surge una mezcla de Li^+ y Ni^{2+} en la posición 3a conocida como *mezcla catiónica* o *desorden catiónico* [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61], la cual se representa en la fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$. Estos mismos estudios han demostrado que no hay deficiencia ni exceso de oxígeno en estos materiales, la no estequiometría se debe a la deficiencia de Li.

La existencia de Ni^{2+} , en más del cinco por ciento de las posiciones de Li^+ , conlleva a la disminución del ordenamiento catiónico en capas alternas y cuando $x > 0,6$ la simetría trigonal se transforma en monoclinica. La disminución del ordenamiento catiónico en la estructura laminar se refleja en el patrón de difracción de rayos-X [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61] de la siguiente forma: la relación de intensidades integradas $I(003)/I(104)$ es inferior a 1,2 y los pares de líneas 108/110 y 006/102 se solapan. Los desordenes de esta naturaleza, pueden dañar seriamente el comportamiento electroquímico del cátodo [1, 7,11, 20, 27, 61] como se

mostrará en el capítulo III. El ordenamiento catiónico, en este tipo de estructura laminar, se puede distinguir además por la técnica de Espectroscopia Infrarroja: cuando los cationes están ordenados en sus posiciones ideales, la presencia de distintas frecuencias de LiO_6 y MO_6 están relacionados con este tipo peculiar de arreglo atómico caracterizado por láminas separadas de octaedros de Li^+O_6 y M^{3+}O_6 [1, 7, 34, 35, 62, 63].

Es justo aclarar que cuando el óxido $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6$, $y \leq 0,2$) es empleado como cátodo, en el primer proceso de carga, cuando los Li^+ son extraídos de este electrodo (x), los cationes que primero se oxidan son los Ni^{2+} y la fórmula química se hace más compleja, $\text{Li}_{1-x'-x}\text{Ni}^{2+}_{2x'-x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x'+x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x'+x \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), luego que todo el Ni^{2+} se oxidan a Ni^{3+} , entonces es que estos últimos se oxidan a Ni^{4+} y es necesario volver a cambiar la fórmula $\text{Li}_{1-x'-x}\text{Ni}^{4+}_{x-2x'}\text{Ni}^{3+}_{1+3x'-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x'+x \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), para representar lo que ocurre en el material siendo rigurosos con la electroneutralidad. Comúnmente, en la literatura especializada no se representa con tal especificidad la complejidad de estos óxidos, lo cual ha provocado confusiones a los lectores que no conocen estas cuestiones.

1.2.2 Propiedades conductoras del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Diversos estudios han demostrado que en estos óxidos el Ni^{3+} y el Co^{3+} adoptan configuración de bajo spín, por lo que el Co^{3+} presente en estas muestras es diamagnético ($t_{2g}^6 e_g^0$) y el Ni^{3+} es paramagnético ($t_{2g}^6 e_g^1$). Por tanto, el Ni^{3+} por su estructura electrónica y su concentración en estos óxidos es el responsable del comportamiento eléctrico.

La conducción electrónica del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ varía paulatinamente de un carácter semiconductor tipo *n* a semiconductor tipo *p* con la con la extracción electroquímica de Li^+ en el intervalo de $1 \geq x \geq 0,4$ [1, 2, 6, 7, 10, 27, 28, 30, 31], lo cual se debe al cambio que se produce en la estructura electrónica. Se ha demostrado que este cambio en la estructura

electrónica con la extracción de Li^+ , está directamente relacionado con la disminución de la distancia metal-metal (caracterizado por la disminución del parámetro cristalográfico a) en la subred donde se ubican los elementos de transición y por otra parte, con la oxidación del Ni^{3+} a Ni^{4+} . La disminución de la distancia metal-metal facilita el salto electrónico a través del pequeño polarón $\text{Ni}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ni}^{4+}$.

Los estudios sobre la conducción electrónica tanto en corriente directa y en alterna, así como por medición del coeficiente Seebeck Li [1, 2, 6, 7, 10, 27, 28, 30, 31] muestran, en todo el intervalo de composiciones de Li, el carácter localizado de la densidad electrónica. Para la composición de Li de mayor interés en baterías de Li (un mol del litio por fórmula), las interacciones electrostáticas entre los electrones localizados del estado e^1_g , introduce una barrera (gap), entre las sub-bandas de Hubbard-Mott ($\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$ y $\text{Ni}^{4+}/\text{Ni}^{3+}$), suficientemente grande para que la conductividad no pase de 10^{-3} S/cm a temperatura ambiente.

Aunque los óxidos de esta familia se consideran portadores de conductividad mixta, en la literatura especializada no se acostumbra a reportar valores de conductividad iónica para el Li^+ sino del coeficiente de difusión [2, 7, 30-29, 44-46, 64, 65]. Esto puede estar relacionado con que en el proceso de consumo de la energía eléctrica almacenada en la batería, la reinscripción del Li^+ al cátodo se realiza en ausencia de un campo eléctrico externo [44], es decir el transporte de masa en el proceso de descarga (cuando se está consumiendo la energía almacenada en la batería) es debido exclusivamente a un proceso difusivo.

La difusión surge como consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial químico que no representa más que la tendencia de las sustancias a trasladarse de las regiones de mayores potenciales a las de menores potenciales químicos [2, 7, 64-68]. En los sólidos, los movimientos atómicos quedan restringidos (no existe convección), debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio, por lo cual el único mecanismo de

transporte de masa es la difusión. Si se considera el movimiento de los iones durante la difusión como saltos entre diferentes posiciones posibles en el material y que estos requieren una energía de activación para superar la barrera energética entre dos posiciones posibles se puede modelar la rapidez con que ocurre la difusión por medio del flujo de difusión (j_{di}) en función del gradiente c_i . Este concepto relaciona la cantidad de sustancia de la especie i que difunde a través de una superficie unitaria en la unidad de tiempo.

Simplificándose el cálculo considerando que solo existe variación de μ_i (movilidad iónica) en la dirección x , ya que este puede variar en cualquiera de las tres coordenadas; j_{di} se expresa como [1, 2, 7, 45, 47]:

$$j_{di} = -D_i \cdot \text{grad } c_i \quad (\text{I.10})$$

$D_i \rightarrow$ es el coeficiente de difusión químico ó coeficiente de difusión intrínseco para la especie i . Esta ecuación se conoce como la primera Ley de Fick.

El valor del coeficiente de difusión es de fundamental importancia en materiales catódicos. Los estudios de este parámetro en relación al funcionamiento de la batería [30, 44-46, 54, 64, 65, 68] demuestran que para valores pequeños ($< 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) no se pueden emplear valores de corriente de carga mayores a $100 \mu\text{A}$ debido a que se producen fenómenos de polarización entre granos y en la frontera electrodo-electrolito que disminuyen la capacidad de energía y la densidad de energía específicas de la batería. Por otro lado, el trabajo con corrientes pequeñas limita la densidad de potencia específica de la batería, lo cual tiene un efecto negativo sobre las aplicaciones que requieren altos valores de este parámetro como por ejemplo 100 W/kg como mínimo para los autos eléctricos [1-7].

La totalidad de los estudios sobre el transporte de Li^+ en estos óxidos han concordado en que la difusión de iones Li^+ en estos óxidos mixtos está determinada por la conductividad electrónica más que por aspectos estructurales [13, 23, 26, 45-67].

I.2.3 Métodos de síntesis para materiales catódicos

La mayor parte de las investigaciones, que se realizan en la búsqueda de nuevos materiales catódicos es de tipo empírico [1, 2, 4, 7, 39, 69, 70]. Se realizan ensayos con diferentes sólidos, generalmente cristalinos, en los que se varía la estequiometría hasta encontrar compuestos con buen comportamiento en la inserción de litio.

Una apreciable cantidad de experimentos de síntesis se han realizado empleando el método cerámico en atmósfera de aire [1, 7, 15, 17-22, 24-27, 30, 34, 35] u oxígeno [1, 7, 26, 71], aunque se conocen las dificultades del método cerámico para obtener productos con tamaños de partículas pequeños y de distribución homogénea, lo cual afecta en buen grado a la difusión iónica y electrónica durante el funcionamiento de una batería de estado sólido. Recientemente, se experimenta con los métodos de química suave, entre los más empleados se pueden citar: el método del precursor de estado sólido, el método basado en reacciones topoquímicas de oxidación-reducción, el método basado en reacciones topoquímicas de intercambio iónico y el método sol/gel [9-11, 23, 28, 29, 32, 36-38, 40].

El método del precursor a estado sólido se basa en la formación de una fase simple en la cual los reaccionantes están presentes con la estequiometría que requiere el producto [11, 38, 36, 40]. Estos precursores, donde los caminos de difusión son de 10 \AA como promedio, se descomponen para dar un producto muy homogéneo. No siempre es posible encontrar un precursor con la estequiometría que requiere el producto. En algunas variantes se han formado soluciones sólidas como precursores [11, 36, 40]. Entre la diversas variantes de este método, la de Zhecheva [40] se caracteriza por aprovechar las características polipróticas del ácido cítrico y sus posibilidades de formar diferentes clases de especies complejas con el pH, las que atrapan varios tipos de iones a la vez. Esto conduce a que se acomoden, en una misma entidad química, todos los iones de interés. Zhecheva [40] refiere la obtención de LiCoO_2 a partir de la

formación del citrato $(\text{NH}_4)_3\text{LiCo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ y su calcinación a 400 grados, lo cual ha sido un éxito no solo por la apreciable disminución de la temperatura de síntesis sino porque permite la obtención de un óxido con tamaños de partículas nanométricas y una distribución muy homogénea. Este autor, ha demostrado que el ordenamiento catiónico en óxidos laminares del tipo LiCoO_2 se ve muy afectado por el tipo de citrato precursor, lo que a su vez depende de las condiciones en su obtención, fundamentalmente de la relación de concentraciones metal/ligando y el pH.

En solución acuosa y en concentraciones equimolares de cobalto (II) y ácido cítrico, el ácido cítrico $\{\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} = \text{H}_3\text{L}\}$ reacciona con Co^{2+} para formar tres tipos de complejos mononucleares [72-77]: $[\text{CoH}_2\text{L}]^+$, $[\text{CoHL}]$ y $[\text{CoL}]^-$. Los cálculos basados en la constante de estabilidad para los complejos de citrato de cobalto muestran [72-77] que la precipitación de $[\text{CoH}_2\text{L}]^+$ y $[\text{CoHL}]$ ocurre simultáneamente a valores de pH entre 1 y 4, mientras que a pH entre 4 y 6 predominan las especies $[\text{CoHL}]$. En el intervalo de pH de 6-8 predominan las especies $[\text{CoL}]^-$. En exceso de ácido cítrico y en el intervalo de pH 5-7, el acomplejamiento de cobalto $[\text{CoL}_2]^{4-}$ tiene lugar con dos moles de ácido cítrico tri-ionizado. En soluciones concentradas, la formación de un complejo polinuclear de Co^{2+} con aniones citrato tri y cuádruple ionizado ocurre a $\text{pH} > 7$: $\text{Co}_2\text{L}(\text{H}_{-1}\text{L})^{3-}$ y $\text{Co}_2(\text{H}_{-1}\text{L})_2^{4-}$.

Los complejos de Ni^{2+} con ligandos citratos son tan diversos como los de Co^{2+} [74, 77-79]. A pH menores que 7 predominan los complejos $[\text{NiL}]^-$ y $[\text{NiHL}]$. A $\text{pH} \geq 7$ y concentraciones bajas de ácido cítrico, predominan los complejos tetradentados y mononucleares de Ni^{2+} donde el catión está en el centro de un tetraedro. Para $\text{pH} \geq 7$ y concentraciones altas de ácido cítrico (catión /ácido: 1/ 2) predominan los complejos tridentados, donde el catión está coordinado por dos entidades del ligando en el centro de un octaedro.

A $\text{pH} > 5$, el litio también forma complejos con el ácido cítrico tri-ionizado, pero la constante de estabilidad es considerablemente más baja que el análogo de Co: $\log K(\text{Li}^+ + \text{L}^{3-} \rightarrow \text{LiL}^{2-}) = 0,83$ y $\log K(\text{Co}^{2+} + \text{L}^{3-} \rightarrow \text{CoL}^-) = 5,03$ [77].

1.2.4 Compósitos

El empleo de productos cerámicos como materiales electródicos ha estado limitado por su naturaleza extremadamente quebradiza y la baja conducción electrónica. Estas fueron las primeras razones [1, 2, 7] que impulsaron a los investigadores en baterías de estado sólido a la formación de materiales híbridos por mezcla mecánica entre las cerámicas y materiales flexibles como el dieno-propileno-etileno por un lado, y por otro con carbones conductores [80, 81]. Los primeros trabajos [2, 4, 6, 82, 83] condujeron al planteamiento de los compósitos en baterías de estado sólido como una forma de combinar las propiedades mecánicas, la conductividad iónica y la electrónica en un mismo electrodo a partir de los compuestos constituyentes de diferente naturaleza.

Se puede decir que en la actualidad la aplicación de compuestos orgánicos a cátodos para baterías de Li se ha limitado al empleo de polímeros conductores electrónicos como el polipirrol [14, 12, 84] y la polianilina [49, 85-87], y por otro lado al polióxido de etileno [12, 17, 88, 89] como conductor de iones Li^+ . Estos polímeros pueden interactuar a nivel atómico o molecular con el compuesto inorgánico formando los llamados nanocompósitos [12, 14, 16, 17, 49-50, 90-92], donde la macromolécula se intercala en cavidades, túneles o interláminas de tamaño apropiados presentes en la matriz inorgánica. Por otro lado se conoce que también pueden interactuar a nivel micrométrico o nanométrico para formar los denominados microcompósitos [15, 50, 56, 93-97], donde las interacciones ocurren en la interfase.

El primer nanocomposite basado en polianilina fue reportado por Kanatzidis et al [53]. Estos autores describieron la polimerización intercalativa de la anilina en V_2O_5 dando un material de

excelentes propiedades eléctricas. Más tarde Nazar et al [54] demostraron las potencialidades de este compuesto para intercalar litio reversiblemente con una difusión de un orden mayor que la observada en el óxido. En base a estos resultados, el desarrollo de nanocomposites conductores recibió una atención significativa, surgiendo una avalancha de nuevos estudios [14, 49, 98] que combinaron, a nivel molecular, otros polímeros con diferentes sólidos inorgánicos .

Los óxidos de la familia $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}^{2+}_{2x}\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), no escaparon a esta avalancha. En 1996 Ramachandran y colaboradores [99] informaron, en una comunicación corta, la intercalación in situ de PANI en estos óxidos, pero los estudios de caracterización mostrados en ese trabajo son dudosos e insuficientes para asegurar que se ha producido la intercalación. La experiencia de estos autores supone sustituir el 50 % de los iones Li^+ de la estructura, lo cual reduce casi a cero la capacidad de energía del material activo y por último el método propuesto no es reproducible [48].

Los microcompósitos para baterías están en pleno desarrollo [47, 100]. En estos materiales, la estructura cristalina de las nanopartículas inorgánicas no pueden actuar como matrices hospederas para la intercalación de polímeros orgánicos, por otro lado ellas son demasiado grandes para actuar como especies anfitrionas dentro de la estructura de los polímeros [12, 100]. Por tales razones los microcompósito son considerados como verdaderos materiales compuestos, donde se desarrolla una interacción superficial extendida, derivada del pequeño tamaño de las partículas y donde cada componente preserva su propia estructura [100]. Estos microcompósitos se pueden dividir en dos grupos, los que se forman por el crecimiento de cristales en un medio polimérico [12, 101] y los que se forman por la polimerización de un monómero en medio de una suspensión de nano y microcristales de compuestos inorgánicos [12, 15, 102, 103]. Dentro del segundo grupo los que más repercusión han tenido son aquéllos

en los que la fase dispersa es un óxido [12, 47, 100, 101, 103, 104]. Todos estos trabajos han coincidido en un mejoramiento de las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los compósitos formados. Sin embargo la formación de microcompósitos empleando $\text{Li}_{1-x}\cdot\text{Ni}^{2+}_{2x}\cdot\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\cdot\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x' \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), como material inorgánico ha seguido sin ser explorada.

I.3 Polianilina: estructura, síntesis y propiedades eléctricas.

La polianilina ha sido el polímero conductor más estudiado en los últimos años, despertando gran interés en cuanto al potencial de sus aplicaciones [4, 5, 12, 47, 50, 55, 105, 106-113]. La variedad y complejidad de la polianilina, lo cual es un reflejo de su complicadas estructuras, se manifiesta claramente en la literatura [103-105, 114-118], donde se aprecian puntos de vista divergentes para los diferentes grupos de investigadores que trabajan en varios aspectos básicos tales como: el mecanismo de polimerización, conductividad iónica y electrónica, el papel de los protones, estabilidad, solubilidad, por mencionar unos pocos, debido a lo cual no es una sorpresa que muchos de los trabajos publicados en relación a este polímero sean hasta ahora rudimentarios y exploratorios. La estructura general de la polianilina se muestra en la figura I.7, la cual contiene “ y ” grupos reducidos y “ $1-y$ ” grupos oxidados [106, 108, 113-115, 118],

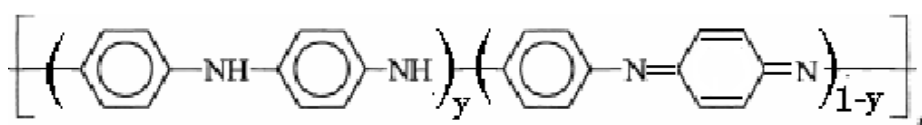


Figura I.7: Representación de la estructura general de la polianilina.

“ y ” puede variar continuamente desde 1, para dar el polímero completamente reducido (leucoemeraldina), hasta 0 para dar el polímero completamente oxidado (pernigranilina). En el punto medio de “ y ” (0,5) existe una forma oxidada, consistente de grupos alternos oxidados

y reducidos, denominada emeraldina. Los términos leucoemeraldina, pernigranilina y emeraldina se refieren a los diferentes estados de oxidación de la polianilina. Cada estado de oxidación existe en forma de base y en forma de sal, esta última se logra por tratamiento con ácidos y oxidantes o electroquímicamente [107-109, 112, 113].

Para la aplicación en baterías interesa la forma parcialmente oxidada (emeraldina) pues su sal (o polianilina dopada, como también se le conoce) es la forma conductora de electrones [106, 111-114, 116, 118]. En la figura I.8 se muestra la estructura de la emeraldina base y su forma dopada.

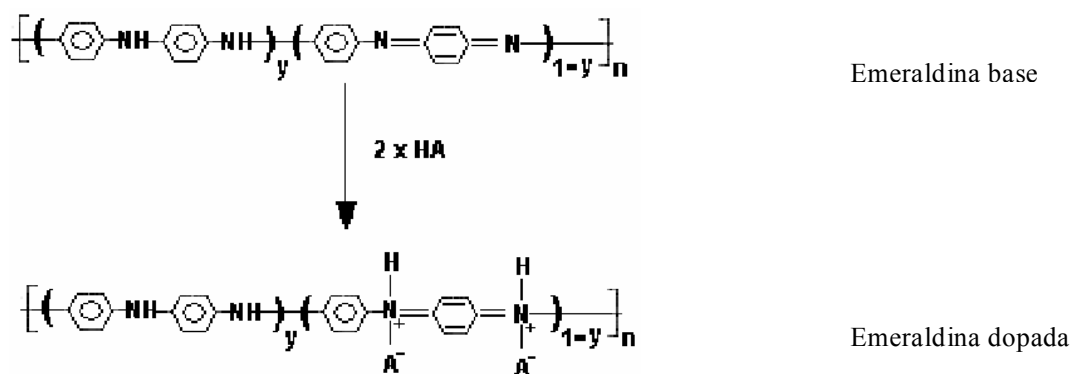


Figura I.8 Representación de las estructuras de la polianilina emeraldina base y su sal (emeraldina dopada) [99].

A^- es un anión que generalmente proviene de un ácido mineral [107, 112, 113, 116-118], aunque también se ha reportado el dopaje en nano y microcompósitos [50, 85, 89, 92, 95, 105, 119], donde un anión perteneciente al material inorgánico neutraliza la carga positiva en los radicales catiónicos. Recientemente se ha reportado el dopaje con sales de Li [105, 109], donde el protón es sustituido por el ion Li^+ , provocando un aumento en la conductividad eléctrica en comparación a la obtenida por el dopaje clásico (con ácidos minerales).

La emeraldina base (Figura I.9 a) es un semiconductor. Luego de la protonación del grupo imino ($-N=$) la conductividad se incrementa en un factor de 10^{10} , alcanzando valores de 1 S/cm [106, 107 111, 113, 117, 118] a temperatura ambiente. La interacción del protón con el nitrógeno de los grupos oxidados crea un hueco electrónico (carga positiva) sobre el nitrógeno que puede ser transferido al sistema π de los anillos C_6H_4 [107, 110, 112, 116, 118, 120], lo cual resulta en una delocalización del hueco electrónico que explica la conducción eléctrica.

Un modelo basado en dos etapas de transición, desde la forma doblemente cargada (bipolaron) a un polaron metálico (figura I.9 b-d), ha sido uno de los sugeridos [120, 121] para explicar la singular conductividad de la polianilina dopada

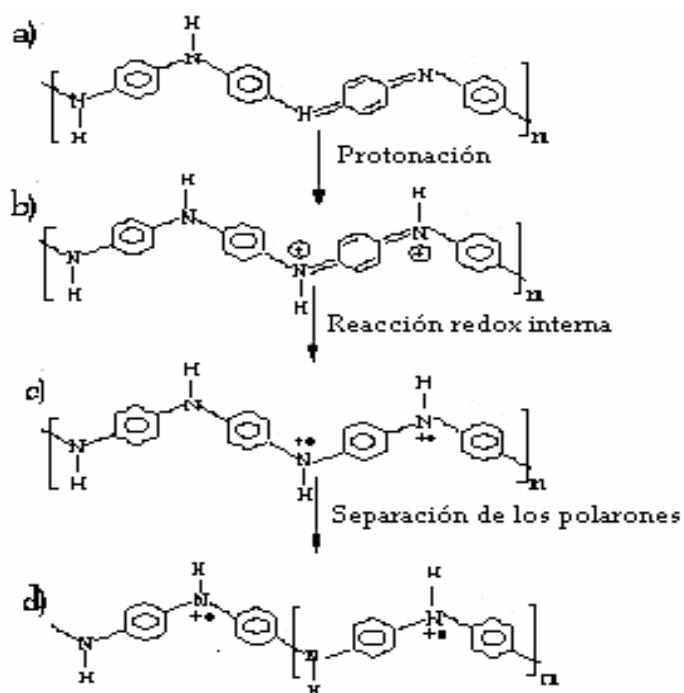
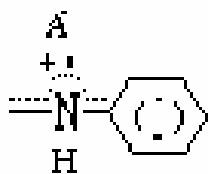


Figura I.9 Formación de la estructura electrónica polarónica de la polianilina conductora.

La primera etapa describe la inestabilidad del bipolaron en la emeraldina (figura I.9 b) con respecto a la formación de dos polarones (figura I.9 c) y la segunda la separación de los

polarones en la cadena de polímero debido a efectos repulsivos. A tales polarones también se les denomina *radical catiónico diimino quinónico* [113, 115] y se representa por la siguiente estructura, que simboliza la delocalización electrónica que introduce el dopaje y a través de la cual se conducen los electrones:



Existen dos vías para la obtención de la polianilina dopada [107, 108, 111, 113, 114, 116, 118, 122, 123]: la oxidación directa de la anilina por oxidantes químicos o por oxidación anódica en un electrodo inerte. Las condiciones de síntesis por vía química cuentan con cuatro factores que afectan el curso de la reacción y la naturaleza del producto final [113, 116, 118, 123]; estos son: naturaleza del medio, concentración del agente oxidante, duración de la reacción y la temperatura del medio. Los múltiples estudios realizados al respecto, muestran que a pH entre 1,5 y 4, durante una hora de reacción, a temperatura de 0 grados y con una relación molar oxidante/monómero de 1/ 1,25 (empleando persulfato de amonio como oxidante), se obtiene la emeraldina dopada más conductora y con mayor rendimiento.

1.4 Medidas electroquímicas

1.4.1 Cronopotenciometría

La forma más usual de caracterizar un nuevo material catódico en una batería de inserción de litio consiste en provocar repetidos procesos de carga/descarga (desinserción/inserción) a corriente constante, donde se obtienen la variación del potencial que experimenta la batería electroquímica en relación al estado de carga (composición de litio). Esta técnica denominada

cronopotenciometría (CP) [1, 2, 4-7, 46, 65], permite obtener información cualitativa y cuantitativa de la calidad de la batería ensamblada con un determinado material catódico.

La información **cualitativa** se refiere a las características del proceso de inserción/extracción de Li^+ , la cual se obtiene al apreciar visualmente la forma de las curvas carga/descarga en repetidos ciclos. Estas características son la ciclabilidad y el tipo de reacción del proceso de inserción/desinserción (descrito en el epígrafe I.1.1).

Ciclabilidad: Es la capacidad de energía del material catódico de desinsertar e insertar aproximadamente la misma cantidad de iones Li^+ cuando se somete a repetidos ciclos carga / descarga [2, 7]

La información **Cuantitativa** está dada por el valor del grado de inserción (x) y los valores de los parámetros tecnológicos de una batería de Li [1-7].

El grado de inserción se calcula mediante la ley de Faraday (ecuación I.11) [2,7], teniendo en cuenta la corriente aplicada (I) y el tiempo de carga / descarga (t), para una masa determinada (m) del material activo activo (el compuesto que inserta y desinserta Li^+ en su estructura) de peso molecular conocido (M), asumiendo que al insertar/desinsertar un ion Li^+ solo existe un electrón transferido.

$$I \cdot t = \frac{x \cdot m \cdot F}{M} \quad (\text{I.11})$$

En los experimentos que muestra este trabajo se fijó el grado de inserción/desinserción deseado x y se calculó el tiempo en horas para alcanzarlo al aplicar una corriente I constante. Como existe una relación directa entre el grado de inserción/desinserción x y el tiempo en horas, es muy usual que se grafique el potencial de la batería V vs los valores de x .

I.4.2 Técnica de carga/descarga intermitente

Esta técnica es semejante al de carga y descarga continua, pero en este caso el pulso de corriente se retira a intervalos bien definidos y se deja relajar la batería hasta que el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) no varíe $\pm 0,01$ mV antes de el siguiente intervalo de carga o descarga [2, 7, 46]. A partir de este procedimiento el investigador puede obtener los valores de V_{oc} para cada grado de desinserción o inserción de Li^+ .

Esta técnica es muy útil para estudiar cambios eléctricos, electroquímicos y estructurales [2, 7, 4] in situ, a varias composiciones de una solución sólida en base a Li, sin tener que ensamblar varias baterías.

I.4.3 Técnica de Valoración Galvanostática Intermitente (GITT).

Esta técnica permite el cálculo del coeficiente de difusión y desde el punto de vista experimental se basa en la aplicación de pulsos de corrientes cortos en el tiempo y débiles en cuanto a la intensidad de la corriente [2, 45 64, 65, 124]. El tiempo de duración del pulso debe ser lo suficientemente pequeño para se cumpla el régimen de difusión semi-infinita que impone la segunda ley de Fick.

Con este modelo se busca una dependencia entre el coeficiente de difusión D y la forma en que varia el potencial de la célula con el tiempo al aplicársele una corriente I_0 determinada.

Para ello se resuelve la segunda ecuación de Fick :

$$\partial c_i(x, t) / \partial t = D \cdot \partial^2 c_i(x, t) / \partial x^2 \quad (I.12)$$

y se plantean las condiciones iniciales y de frontera las cuales son:

- 1) Uniformidad de la concentración de Li^+ en el cátodo antes de comenzar los experimentos.
- 2) Que el ion Li^+ no atraviese la interfase electrodo-electrolito y se cumpla así el régimen de difusión semi-infinita.

La expresión para el cálculo del coeficiente de difusión, teniendo en cuenta la aproximación de difusión semi-infinita $t \leq \frac{L^2}{D}$ (L es distancia que difunde la especie iónica durante el pulso aplicado) es:

$$D = \frac{4}{\pi} \cdot \left(\frac{V_M \cdot I_0}{S \cdot F \cdot B \cdot z} \right)^2 \cdot \left(\frac{dE}{dx} \right)^2 \quad (\text{I.13})$$

V_M → es el volumen molar del material activo.

S → es el área del electrodo.

F → constante de Faraday (26,8 Ah/mol)

Z → es la carga del ion (la unidad en el caso del litio).

I_0 → es la corriente aplicada.

B → es la pendiente del voltaje frente a $t^{1/2}$.

dE/dx → variación del voltaje de la célula con el grado de inserción (experimento de descarga intermitente).

I.5 Conclusiones del capítulo

La revisión bibliográfica realizada, permitió corroborar la necesidad de desarrollar cátodos para baterías de Li. En este sentido se han dedicado numerosos trabajos al estudio de los óxidos laminares del sistema $\text{Li}_{1-x} \cdot \text{Ni}_{2x}^{2+} \cdot \text{Ni}_{1-y-x}^{3+} \cdot \text{Co}_y^{3+} \cdot \text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,6$, $y \leq 0,2$), donde se ha plasmado la necesidad de encontrar un método de síntesis que propicie el ordenamiento catiónico para las composiciones ricas en Ni. Por otro lado, existe en la actualidad una explosión en la búsqueda de materiales híbridos organo/inorgánicos con el mismo fin, lo que constituye un campo en desarrollo. Finalmente la recopilación de datos y nomenclaturas en diversas fuentes permitió reunir una descripción consensual de los parámetros tecnológicos que caracterizan a las baterías de Li.

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II MÉTODOS DE SÍNTESIS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En este capítulo, se describen los métodos de síntesis empleados en la obtención de los materiales catódicos y sus precursores, así como las condiciones experimentales empleadas en las técnicas para caracterizarlos estructural, composicional, morfológica y eléctricamente. De igual forma se presentan las técnicas y metodologías utilizadas para la caracterización electroquímica de los materiales catódicos y el cálculo de los parámetros tecnológicos.

II.1 Métodos de síntesis

Los materiales catódicos a sintetizar son: el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía química y el compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$. Se sintetiza el $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía cerámica para establecer comparaciones con el óxido obtenido por la vía química. Se presenta también la obtención del citrato precursor del óxido obtenido por la vía química.

La calidad de los reactivos químicos empleados en la síntesis de todos los materiales que se proponen es este trabajo y las precisiones instrumentales aparecen en el anexo 1.

II.1.1 Síntesis del precursor del precursor del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

El precursor empleado en la obtención, por vía química, del óxido laminar $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ fue sintetizado por una de las variantes del *método del precursor de estado sólido* [11, 40], el cual consiste en la formación de un citrato tri-ionizado del tipo $[\text{MeL}_2]^{-4}$ entre el catión de transición (Me) y el ligando citrato tri-ionizado (L^{3-}) a pH 7, para una relación estequiométrica Li/ Ni-Co/ácido de 1:1:2, calentando después a 80 grados por 30 minutos para completar la formación del complejo. La precipitación ocurre por cambio de solvente cuando se añade alcohol absoluto. El procedimiento práctico se muestra en la figura II.1.

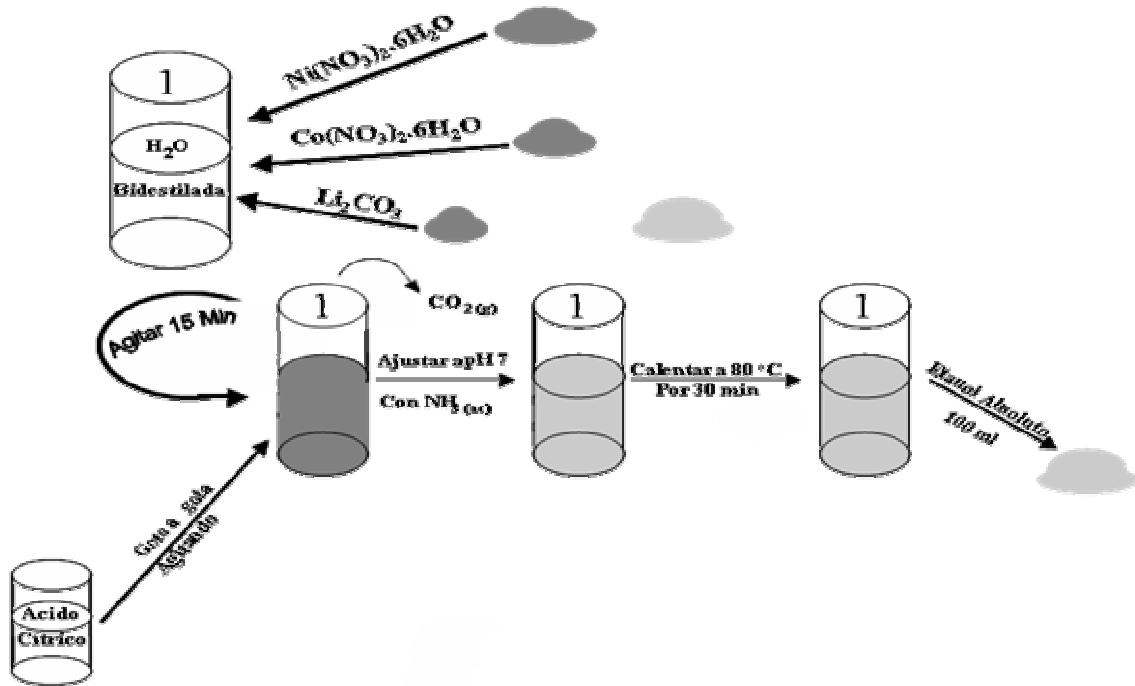


Figura II.1 Diagrama representativo de la obtención del precursor del óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

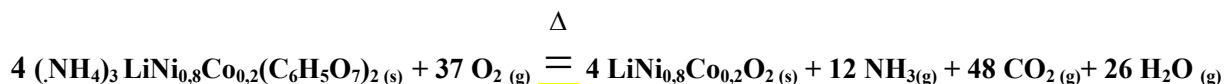
Las ecuaciones químicas que describen las etapas de obtención del citrato precursor son las siguientes:

- $\text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Co}^{2+}_{(\text{ac})} + 4\text{NO}_3^{-}_{(\text{ac})} + \text{Li}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2 \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7(\text{ac}) = \text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} + \text{Co}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{Li}^{+}_{(\text{ac})} + 4\text{NO}_3^{-}_{(\text{ac})} + 2 \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^{-}_{(\text{ac})} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$
- $1,6 \text{Ni}^{2+}_{(\text{ac})} + 0,2 \text{Co}^{2+}_{(\text{ac})} + 2\text{Li}^{+}_{(\text{ac})} + 4\text{NO}_3^{-}_{(\text{ac})} + 8\text{H}^{+} + 4\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7^{-}_{(\text{ac})} + 6 \text{NH}_3(\text{ac}) + 6 \text{OH}^{-}_{(\text{ac})} = 2 (\text{NH}_4)_3 \text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2(\text{s}) + 4\text{HNO}_3(\text{ac}) + 6\text{H}_2\text{O}$.

II.1.2 Síntesis del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía química

El óxido mixto ordenado de composición $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, se obtiene por descomposición a $750\text{ }^\circ\text{C}$ del citrato $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ por espacio de 16 horas, en atmósfera de aire, en crisol de platino cerrado y con un exceso de Li de 1,028 % de masa seca.

La ecuación química global que describe el proceso de obtención del óxido mixto obtenido por la vía química es la siguiente:

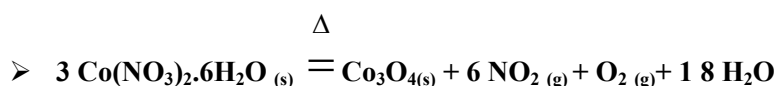
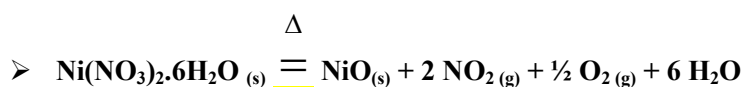


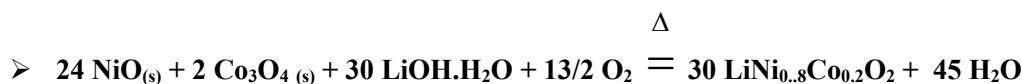
II.1.3 Síntesis del óxido mixto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ por la vía cerámica

Para establecer comparaciones entre el método citrato y el cerámico, que demuestre las bondades del primero en la obtención de estos tipos de materiales, también se sintetizó el óxido mixto por la tradicional vía cerámica, para lo cual se adoptó el procedimiento descrito por Delmas y col. [27], con la relación estequiométrica propuesta para el óxido obtenido por la vía química ($\text{Li}/\text{Co}/\text{Ni} = 1/0,8/0,2$): se mezclan, muelen y homogenizan las sales de Ni y Co de forma manual, luego se descomponen a $450\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas en atmósfera de aire. El producto obtenido del paso anterior se muele, mezcla y homogeniza con el hidróxido de Li de forma manual, esta mezcla se calcina a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 horas para obtener el producto final.

Al igual que para el método químico se emplearon crisoles de platino y control de la atmósfera de Li, la molienda se realizó de forma manual en un mortero de ágata empleando acetona como aglutinante.

Las ecuaciones químicas que describen las reacciones en la obtención del óxido por la vía cerámica son las siguientes:





II.1.4 Síntesis del compuesto $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$

El compuesto $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$, en una relación óxido/Polímero de 1:1, fue preparado a partir de 3 g del óxido previamente obtenido por la vía química descrita en el epígrafe II.1.2, 10 ml de anilina (previamente purificada por destilación) y 25 g de persulfato de amonio (relación molar monómero/oxidante de 1:1).

Con el objetivo de partir las partículas de óxido, crear defectos superficiales en las mismas y favorecer una dispersión homogénea del óxido en el monómero se empleó un sonicador IKASONIC U2005 LABOR TECHNIK equipado con una sonda de 2 mm de amplitud, a 600 w de potencia con pulsos de $\frac{1}{2}$ segundos por 1 hora de exposición.

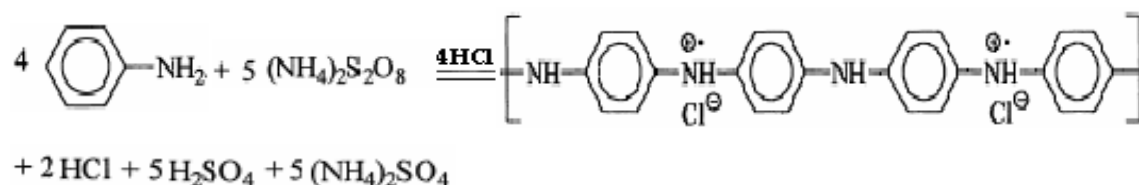
Se puede dividir el proceso de síntesis en dos etapas:

- 1- Las partículas de óxido son trituradas y dispersadas en el monómero (anilina) con la sonda ultrasónica, produciéndose una suspensión estable de las partículas de óxido en el monómero.
- 2- La suspensión lograda en el paso anterior es dispersada, con un nebulizador de vidrio, diseñado especialmente para este trabajo, sobre 300 ml de una solución, a cero grados, de HCl 2 mol/l conteniendo al oxidante que se encuentra en agitación magnética.

Luego de añadida toda la suspensión sobre la solución que contiene al dopante (HCl) y al oxidante ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), se mantiene la agitación por una hora, al cabo de la misma se obtiene una suspensión muy estable de partículas de color negra perteneciente al compuesto. El producto del paso anterior es floculado con alcohol, y luego lavado con HCl 0,2 mol/l para

eliminar el monómero residual y oxidante, así como para favorecer el dopaje del polímero. Finalmente se lava con acetona para eliminar posibles productos de la polimerización incompleta. El polvo ultrafino obtenido es secado en desecadora a 80 °C. Para establecer comparaciones fue sintetizada la polianilina en las mismas condiciones que el compuesto, a esta polianilina se le denominará en lo adelante polianilina (PANI) de referencia.

La ecuación química global que representa la polimerización oxidativa de la anilina en presencia de un medio ácido es la siguiente:



En la figura II.2 se muestra el esquema que describe la síntesis del compuesto.

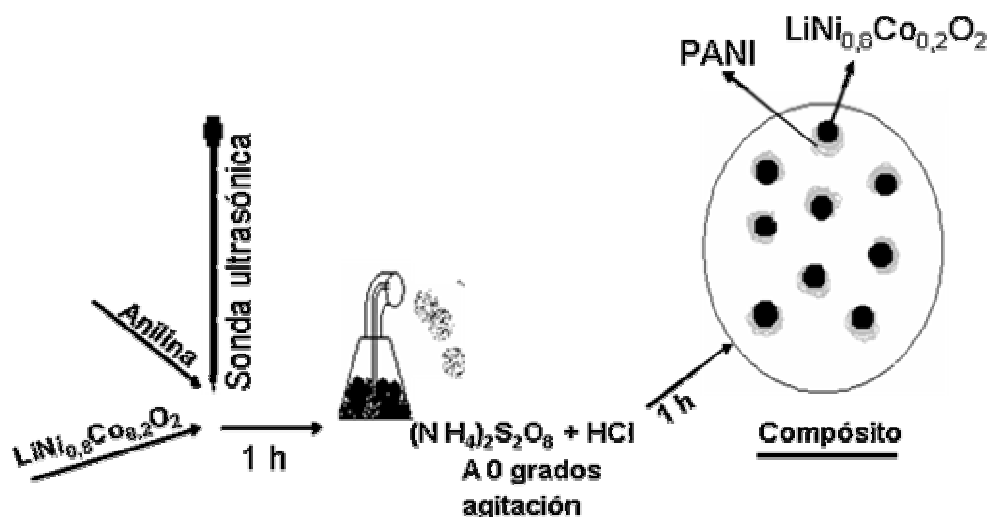


Figura II.2 Esquema representativo de la obtención del compuesto $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$.

II.2 Técnicas de caracterización

Se utilizarán las siglas en inglés de algunas técnicas experimentales muy conocidas por dichas siglas para hacer más fácil la lectura de este manuscrito.

II.2.1 Análisis químico elemental de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN)

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y nitrógeno (CHN) en el precursor del óxido (citrato) fueron determinados con un equipo de microanálisis Perkin-Elmer modelo 2400 CHN. La muestra sólida y seca es depositada en un crisol de aluminio, se introduce en un horno a 950 °C. El equipo analiza automáticamente los gases de la combustión del material. El contenido de C, H y N se obtiene por comparación con las curvas patrones establecidas antes de cada serie de medidas utilizando acetanilida de muy alta pureza.

II.2.2 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma Inductivamente Acoplado (ICP)

La determinación cuantitativa de los tres elementos mayoritarios Li, Co y Ni se llevó a cabo en un Espectrómetro ICP, modelo 3300 DV (Perking-Elmer, USA) en el modo axial de observación. Las condiciones experimentales del equipo aparecen en el apéndice 1.

II.2.2.1 Digestión de las muestras

La digestión total de 250 mg de muestra seca fue realizada en 5 ml de HNO₃ al 25 % v/v suprapuro (MERCK), en un horno de microondas comercial (Milestone 1600, Italia) con programa de calentamiento previamente optimizado (ver apéndice 1). Las muestras fueron diluidas en agua desionizada hasta 25 ml. La solución fue diluida nuevamente tomando 0,125 ml y llevándolo a 25 ml para la determinación del contenido de Li, Co y Ni. Se preparó en todos los casos un blanco de digestión.

II.2.2.2 Procedimiento de calibración, reactivos y soluciones.

Para la calibración se empleó un grupo de soluciones multielementales conteniendo a los elementos mayoritarios (Li, Co y Ni) de concentración 1, 5, 10 y 50 mg l⁻¹. Las soluciones para la calibración se tomaron de patrones estándar suprapuros de 1000 mg l⁻¹ de la marca BDH para Ni y Co y de 100 mg l⁻¹ de la marca MERCK para el Li.

Todas las soluciones tuvieron una concentración de HNO₃ suprapuro (Merck) al 5 % v/v, incluyendo el blanco de calibración. En todos los casos se empleó agua desionizada con una resistencia > 18 MΩ obtenida de un sistema de generación de agua pura Milli-Q (Millipore Molleim, Francia).

La intensidad neta (I_n) vs la concentración de los elementos fueron graficadas para obtener la curva de calibración, en la cual I_n fue determinada restando el fondo por la ecuación (II.1):

$$I_n = I_a - I_b \quad (\text{II.1})$$

Donde I_a es la intensidad del analito medida para la correspondiente longitud de onda seleccionada e I_b es el promedio de la intensidad del fondo medido a ambos lados de la línea espectral en cada muestra analizada.

II.2.2.3 Selección de las líneas espectrales

El modo mas sencillo y efectivo para reducir los efectos adversos de las interferencias espectrales sobre los analitos a determinar es el de seleccionar las líneas analíticas apropiadas [125, 126]. La alta dilución de las muestras empleadas para la determinación de los elementos mayoritarios Ni, Co y Li (ver epígrafe II.2.2.1) condicionaron la ausencia de interferencia

espectral para las líneas analíticas recomendadas para estos elementos (Ni 221,648 nm, Co 228,616 nm y Li 670,784 nm), las cuales fueron seleccionadas en este trabajo

II.2.2.4 Precisión y exactitud

La precisión de los resultados fue expresada como desviación estándar relativa (RSD) de las concentraciones de los analitos. Fueron analizadas dos réplicas de digestión en diferentes días para tres réplicas de síntesis.

La no disponibilidad de un material de referencia certificado y de un método alternativo de caracterización analítica, conduce al empleo de un camino alternativo para la determinación de la exactitud [42]: la preparación de un material de referencia por mezcla de la muestra real con adiciones de una solución multielemental conteniendo cantidades conocidas de cada analito. Este camino alternativo fue el empleado en este trabajo. La diferencia entre la concentración de las muestras con adición y sin adición es comparada con la cantidad de analito adicionado y es expresada en porciento según la siguiente expresión que indica la exactitud (E).

$$E = \frac{C_{ca} - C_{sa}}{C_{ad}} * 100 \dots$$

Donde,

C_{ca} y C_{sa} son el promedio de las concentraciones (cuatro réplicas de digestión y tres de medición para cada digestión) medidas en las soluciones donde se adicionaron los analitos patrones y estas soluciones sin adición, respectivamente.

C_{ad} es la cantidad adicionada de cada analito.

II.2.2.5 Control de la composición de Li

Para conocer la cantidad de Li perdida en el proceso de síntesis y corregirla, se siguió el siguiente procedimiento:

1. El citrato precursor se descompuso térmicamente a 450 por tres horas para eliminar la mayor parte de la materia orgánica. Con el producto obtenido del paso anterior se hicieron pastillas de 500 mg.
2. Una de ellas fue calentada a 750 °C en crisol cerrado de platino por 16 horas, sin Li en exceso. La pérdida de Li obtenida en este experimento y detectada por ICP fue tomada como punto de partida para completar el control de la atmósfera de Li.
3. Las dos restantes pastillas se recubrieron con la cantidad de Li pérdida (se empleó hidróxido de Li monohidratado) y el doble de esta cantidad respectivamente.

Para el control de la atmósfera al óxido obtenido por la vía cerámica se procedió de la misma forma con la diferencia de que en el primer paso se descompuso una mezcla, en cantidades estequiométricas, de sales de Li, Ni y Co y en el segundo paso se calcinó por 30 horas como establece el método de síntesis cerámico [27].

II.2.3 Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Para la caracterización del precursor del óxido (citrato mixto) se empleó un espectrofotómetro de infrarrojo NICOLET 20SXC por transformada de Fourier, de tipo interferómetro de Michelson a muestras en polvo dispersas en KBr compactadas a 10 T en la región de 500-4500 cm^{-1} .

Para caracterizar el ordenamiento catiónico en la estructura de los óxidos obtenidos, tanto por método cerámico como por el método del precursor a estado sólido, se utilizó un

espectrofotómetro BOMEN DA3.02 FTIR en la región de bajas frecuencias 700- 200 cm^{-1} , sobre muestras en polvo dispersadas en tabletas de polietileno.

II.2.4 Espectroscopia UV visible.

Esta técnica se empleó como técnica complementaria en la caracterización del citrato precursor de óxido formado por la vía química propuesta en este trabajo. Se empleó un espectrofotómetro UV Visible de la Marca CINTRA-GBC 10/20/40 Australia, con el cual se puede alcanzar una precisión de 0,2 nm y reproducibilidad de 0,1 nm en el intervalo de 190-900 nm. Las muestras fueron disueltas con H_2O bidestilada hasta alcanzar una concentración de 10^{-3} mol/L. Se empleó H_2O bidestilada como blanco de medición.

II.2.5 Análisis térmico

El comportamiento térmico del citrato precursor del óxido (vía química) y del compuesto obtenidos en este trabajo fueron estudiados en un equipo SEIKO (modelo SSC/5200) con registro simultáneo de temperatura, Análisis Termogravimétrico (TG), su derivada (DTG) y Análisis Térmico Diferencial (ATD). Las muestras se calentaron en atmósfera de aire (flujo de 50 ml/min), con velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 900 $^{\circ}\text{C}$ y empleando crisoles de platino. Se empleó α -alumina como referencia. Adicionalmente se realizó un TG al precursor del óxido (vía química) con Espectrometría de Masa acoplada (TG/MS) con un espectrómetro Thermostatar Baltzers acoplado al equipo TG-ATD descrito anteriormente en flujo de 100 ml/min de He, calentando desde 25 a 600 $^{\circ}\text{C}$ a 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

II.2.6 Difracción de Rayos-X (DRX)

Los patrones de polvo fueron obtenidos en un aparato PHILIPS (modelo PW 1710), usando radiación de Cu-K α_1 (1,5818 Å) a 42 kV, 120 mA desde 10° hasta 90° con una velocidad de barrido de 0.01°/s (para la refinación del óxido obtenido por vía química) y de 2°/s para la identificación de las fases de los óxidos (vía química y cerámica) y el compuesto.

Para la asignación del grupo espacial y los índices de Miller del citrato precursor del óxido (vía química) se empleó un programa de computo CELREF V3 [127], este programa carga los ficheros de extensión raw que proporciona el software del equipo de difracción. Luego realiza una selección manual o automática de los máximos de difracción y posteriormente los compara en un proceso iterativo (manual o automático) con las difracciones que teóricamente daría una celda cristalina, con parámetros de referencia y la simetría de uno de los 230 grupos espaciales previamente seleccionados por el usuario, de esta forma se selecciona el patrón teórico que más se ajusta al patrón experimental. Los registros se realizaron en el intervalo de 5-70 ° en 2 θ en las mismas condiciones empleadas para la identificación de fases en el óxido y el compuesto.

Se refinaron un total de 25 parámetros para el óxido obtenido vía química por el método de Rietveld con un programa FullProf.2k (Versión 3.00-Nov 2004-LLB JRC). Entre los parámetros más importantes se pueden citar: las posiciones atómicas y los parámetros de la celda. Se empleó una función de Pseudo-Voigt para ajustar el perfil de los picos. Se fijaron diferentes proporciones en el contenido de Li⁺ y de Ni²⁺ para la posición 3a, a través del factor de ocupación, que permitió ajustar mejor los datos experimentales a los teóricos.

Un experimento de DRX a temperatura seleccionada fue realizado al citrato precursor, para seguir la evolución térmica del mismo hasta la obtención de la fase del óxido. Este se realizó en el mismo equipo de difracción descrito anteriormente pero en la variante térmica, donde se acopla al sistema un horno programable. El registro se realizó en calentamiento desde temperatura ambiente hasta 900 °C y en enfriamiento hasta temperatura ambiente con rampa de 5 °C/min y en atmósfera de aire. Las temperaturas a las cuales se estacionó el calentamiento, por 15 minutos para hacer luego la difracción de rayos-x, fueron tomadas después de cada efecto térmico según el estudio por ATD.

II.2.7 Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Los espectros fueron obtenidos en un espectromicroscopio de superficies modelo Kratos XSAMHS empleando Al como fuente de excitación de rayos-x, con una energía y potencia de 1486,6 eV y 140 W respectivamente. Como energía de enlace de referencia fue empleado el valor de 284,8 eV para la línea fotoeléctrica C_{1s}. Estas mediciones fueron realizadas en un ambiente de ultra-alto vacío (10⁻⁹ Torr). La deconvolución del espectro total en sus respectivas componentes fue llevada a cabo con el software suministrado por el fabricante del equipo. La composición elemental de la superficie fue determinada a partir de las relaciones de las áreas de los picos del espectro.

II.2.8 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología, tamaño de partícula y distribución de fases en los materiales sintetizados fueron determinados con un microscopio electrónico de barrido Zeiss DSM operando a 20 Kv y 20 K de aumento, equipado con una unidad de análisis de Energía Dispersiva de rayos-X (EDX) . Los polvos fueron dispersados en acetona y depositados en rejillas de cobre, estas

rejillas son puestas en desecadora al vacío para eliminar el solvente. Se analizaron tres réplicas de síntesis y en cada una se analizó 4 puntos x distantes de un punto central y tres puntos alrededor de estos 5.

II.2.9 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías fueron obtenidas en un equipo JEOL-100B con un voltaje de aceleración de 20 kV y 20 kx de aumento, excepto para el TEM realizado al óxido en el compósito donde se empleó 800 kx de aumento. Los polvos fueron dispersados en acetona y depositados en rejillas de cobre.

II.2.10 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

AFM es una técnica basada en la construcción de imágenes digitales a partir de la interacción de atracción o repulsión entre los átomos de una punta y los de la muestra a analizar. La fuerza entre la punta y la muestra a analizar hará mover a una viga voladiza (cantilever) en cuyo extremo se haya la punta. Las imágenes digitales, que responden a la topografía de la muestra, son visualizadas cuando un detector mide las deflexiones que sufre la viga a medida que la punta pasa sobre la muestra. La punta puede interaccionar con la muestra directamente por contacto con ella (modo de contacto) o indirectamente, por ejemplo, a través la de corriente que se genera entre la muestra y una punta conductora cuando se impone entre ellas una diferencia de potencial (modo EFM). Una breve descripción de esta técnica aparece en el anexo 2.

Las imágenes de fase fueron obtenidas en un microscopio Multimode SPM de la compañía Veeco, en aire, en modo de contacto, empleando una viga-punta continua de Si_3N_4 y un scanner AS-130 que rastrea una porción de muestra de 125 x 125 μm en el plano y de 5 μm

verticalmente. Para obtener las imágenes planares EFM se emplearon las mismas condiciones, con una viga-punta conductor de Pt/Ir, aplicándose una diferencia de potencial de 5 V.

II.2.11 Medición de propiedades electrocinéticas

El dispositivo comercial usado, para la obtención experimental del signo de la carga superficial promedio, la movilidad electroforética y el potencial Z de las partículas por la medición de la velocidad de migración en un campo eléctrico, fue un Zeta-Meter System 3.0 (Zeta-Meter, Staunton, VA. USA). Dicho sistema posee una celda microelectroforética (tipo GT-2) que está constituida por un canal capilar de vidrio cuarzo de 10 cm de longitud y 4,4 mm de diámetro interno, conectado por dos recipientes construidos de teflón, con un ánodo cilíndrico de Mo y cátodo de Pt/Ir-Ro. El sistema está completamente cerrado hidrodinámicamente. Una fuente de DC (300 V/50 mA, Leybold-Heraeus, Soest, Germany) suministra el voltaje, resultando en un campo eléctrico de intensidad dada.

El tiempo de migración de las partículas fue medido manualmente con un cronómetro, con la posibilidad de apreciar el milisegundo (Griffin & Geroge, Loughborough, UK).

Las partículas se observaron individualmente, usando un microscopio American Optical 26L, equipado con un ocular con divisiones micrométricas (escala total de 160 μm) y un objetivo 6X. La distancia típica de medición fue de 40 μm . El voltaje aplicado fue de 80 V para el óxido y el compósito. Para la PANI de referencia, sintetizada para comparar, fue de 80, 100 y 120 V.

Antes de determinar la movilidad electroforética, se espera un tiempo prudencial para lograr el equilibrio entre el sistema coloidal y el fondo electrolítico en el cual estaban suspendidas dichas partículas [128, 129]. Para una caracterización estadística, se mide la velocidad de 20 o

más partículas discretas seleccionadas al azar. Los tiempos de migración medidos en cada muestra se presentan en el apéndice 2. Un resumen de las características de esta técnica así como la ecuación empleada para calcular el potencial Z aparecen en el anexo 3.

II.2.12 Medidas eléctricas: Conductividad en corriente directa y Efecto Seebeck

El método más ampliamente utilizado para la determinación de la conductividad electrónica en conductores mixtos es el método de polarización de Hebb-Wagner [130]. El mismo presenta dos variantes, la primera de ellas referida a una configuración de dos electrodos y la segunda a una configuración de cuatro electrodos para muestras circulares conocida como configuración tipo Van Der Pauw [131], la cual es una extensión del propio método de Van Der Pauw a los conductores mixtos. La segunda variante surge de la necesidad de minimizar el efecto negativo del sobrepotencial de electrodo, ya que en ésta la corriente aplicada se mide por dos de los electrodos y la diferencia de potencial provocada por dicha corriente se mide por los otros dos. De esta manera es menor el error en la determinación de la verdadera conductividad electrónica de la muestra.

En este trabajo, las mediciones eléctricas fueron realizadas, sobre los materiales sinterizados a 740 °C por cuatro horas, en forma de pastillas (13 mm diámetro) en una sonda de mediciones eléctricas diseñando por el grupo de E. Pérez Cappe y puesta a punto con conductores patrones (iónicos y electrónicos puros) [132], la cual permite medir de forma simultánea el efecto Seebeck y la conductividad electrónica en corriente continua por el método de 4 puntas en el intervalo de 100 – 900 K, este sistema asegura un control muy efectivo de la temperatura en el entorno de la muestra. Se emplearon electrodos de platino con una configuración geométrica plano_ paralela.

Para el cálculo del efecto Seebeck no se empleó el convenio, utilizado por algunos autores, de agregar un signo negativo delante de la ecuación $\alpha = \Delta V/\Delta T$. Este signo no afecta la magnitud del efecto, pero cuando se omite debe ser reportado para evitar confusiones al comparar con los resultados de otros autores.

II.2.13 Medidas electroquímicas

El ensamblado de los prototipos de baterías de metal Li se realizó bajo atmósfera controlada en una caja seca o cámara de guantes (BRAUM LabMaster 100) la cual mantiene una atmósfera de argón, libre de agua (menos de 0,2 ppm) y de oxígeno (menor de 100 ppm).

Estas medidas de hermeticidad son necesarias debido al gran poder reactivo del Li (incluso con el nitrógeno del aire). De esta forma se evitan la oxidación del ánodo de Li y la formación de compuestos químicos que pasiven al ánodo con lo cual se afecta su funcionamiento en la batería.

El cátodo, papel separador embebido en el electrolito y el ánodo se ponen, en este orden, dentro de la batería (figura II.3).

Esta batería fue construida en los talleres del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid usando una unión recta SWAGELOCK de teflón®. La unión se cierra por sus extremos a través de dos cilindros de acero que actúan como colectores de corriente. La parte central de esta unión (13 mm diámetro) contienen unas férulas de teflón que al roscar aprisionan a los colectores, haciéndola hermética para poder sacar la batería de la cámara, sin temor a posibles contaminaciones durante las mediciones electroquímicas.

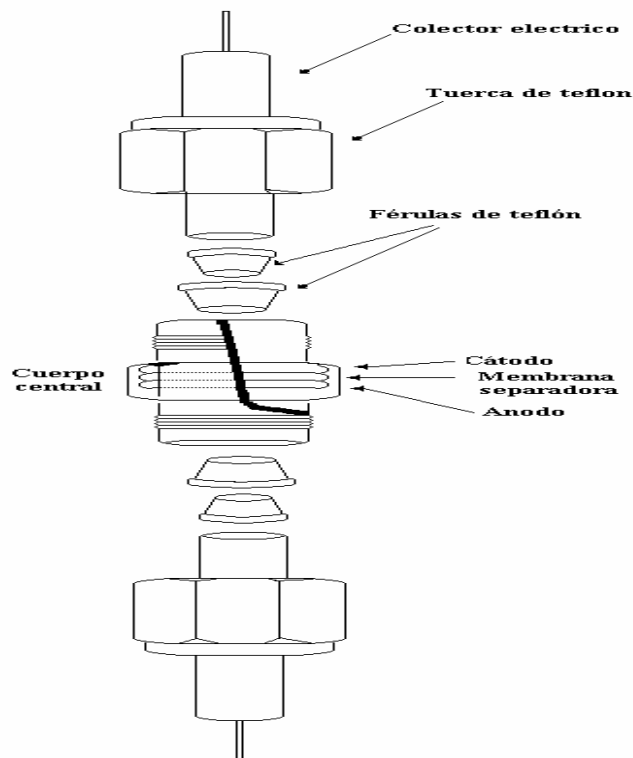


Figura II.3 Esquema de la batería empleada en las mediciones electroquímicas.

Las baterías ensambladas se componen de la siguiente manera:

Ánodo: Lámina de Li metálico (ALDRICH) de 0,3 mm de espesor y 23 mm de ancho.

Electrolito: MERCK LP 30 (es una sal de litio, LiPF_6 , disuelta en carbonato de dimetilo y carbonato de etileno al 50 %).

Cátodo: Un disco de 13 mm de diámetro y 50 mg de masa de cada uno de los materiales evaluados: óxidos y compósito.

II.2.13.1 Cronopotenciometría

Estos experimentos electroquímicos se llevaron a cabo en un sistema desarrollado en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, en el mismo se emplea una fuente de corriente (Keithley 220) como galvanostato y un multímetro digital (Fluke 8840 A) para medir el

voltaje de la batería. Los dos equipos se conectan a un ordenador (se controla la automatización del proceso de ciclados con un programa QBASIC) a través de una interfase GPIB (ver figura II. 4).

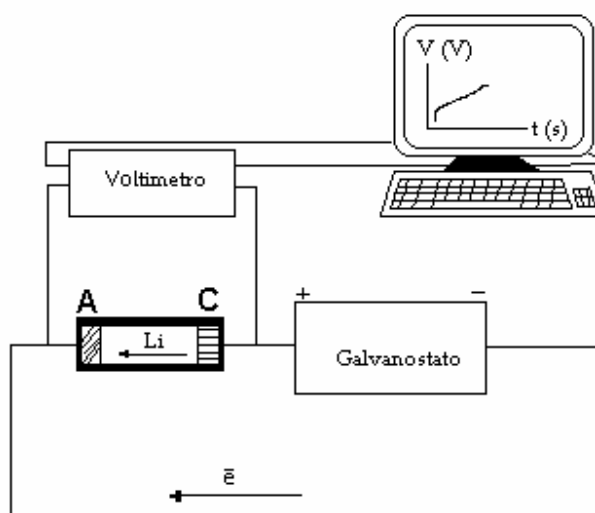


Figura II.4 Esquema representativo del circuito construido para las mediciones electroquímicas. Se representa el proceso de carga. *A* es el ánodo y *C* el cátodo.

Los experimentos continuos de carga y descarga (ciclados) se realizaron a baja corriente (-30 y $30 \mu\text{A}$ respectivamente) para los óxidos y más alta corriente (-100 y $100 \mu\text{A}$ respectivamente) para el compuesto, en un intervalo de composiciones de 1-0,4 moles de Li por fórmula del material activo según la ecuación I.11.

Antes de imponer la corriente de carga o descarga el ordenador registra el voltaje a circuito abierto (V_{oc}) entre los extremos de la batería, el cual corresponde con el tiempo 0, luego de imponer la corriente de carga, continua registrando punto a punto la variación de voltaje que experimenta la batería en el tiempo (con la precisión que se programe) y finalmente concluido el tiempo de carga o descarga programado para desinsertar o insertar x moles de litio por fórmula, automática o manualmente se retira la corriente impuesta, se cambia el sentido de la

misma o se abre el circuito, lo cual depende concretamente del experimento que se esté realizando.

El intervalo de composiciones en todos los experimentos se escogió teniendo en cuenta que por debajo de 0,4 moles de Li por fórmula ocurre un proceso de transición de fase en el óxido, perjudicial para la difusión de litio.

II.2.13.2 Valoración Galvanostática Intermitente (GITT).

Las medidas se realizaron con el mismo sistema representado en la figura II.4. El primer paso fue extraer 0,6 moles de Li por fórmula de los materiales catódicos- $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$, lo cual se realiza imponiendo una corriente de $-30 \mu\text{A}$ entre los extremos de la batería durante 11 días con 10 horas para el óxido y 6 días con 2 horas para el compuesto (experimento de carga continua). Luego se dejó la batería a circuito abierto por 24 horas, transcurrido este tiempo, se cerró el circuito y se aplicó un pulso de corriente pequeño de $-30 \mu\text{A}$ por espacio de 300 s, finalmente se dejó relajar la batería por una hora (GITT).

Cumplida la hora de relajación, se aplicó una corriente de $30 \mu\text{A}$ durante 1 día con 22 horas para reinsertar al cátodo 0,1 moles de Li por fórmula (descarga intermitente). Luego se dejó la batería a circuito abierto por espacio de 24 horas y transcurrido este tiempo se aplicó el pulso pequeño de $-30 \mu\text{A}$ por espacio de 300 s. Este último procedimiento de descarga intermitente (reinserción al cátodo de 0.1 moles de Li por fórmula cada vez) se repitió sucesivamente hasta alcanzar aproximadamente la composición de litio de partida ($x = 1$). Como se puede apreciar aquí se combinan la carga continua, la descarga intermitente y GITT. En cada momento el ordenador registra las variaciones de voltaje en el tiempo según la programación previa. Para la reinserción de 0.6 moles de Li por fórmula (en pasos de 0.1 moles) al compuesto se procedió

de la misma forma pero teniendo en cuenta que en este caso la masa de material activo (óxido) es 25 mg.

Los datos que son necesarios extraer de esta combinación de experimentos son: los potenciales a circuito abierto (V_{oc}) de cada composición de litio, obtenidas de cada descarga intermitente, necesarios para realizar un gráfico del potencial a circuito abierto contra el grado de inserción (x) correspondiente. A esta dependencia de V vs. x , se le determina la derivada numérica en cada punto (dE/dx). Se debe recordar la relación directa entre tiempo y composición (x), expresada en la ecuación I.11, a partir de la cual se convierten los valores de tiempo en valores de x .

A partir de las curvas de voltaje (V) vs. t (s), registrada para los pulsos pequeños de 300 s, se construye un gráfico de potencial contra la raíz del tiempo para en el intervalo que comprende los 300 s (linealización), del que se toma el valor de la pendiente (B).

Estos valores de dE/dx y B se sustituyen en la ecuación (I.13) para el cálculo del coeficiente de difusión del Li en los materiales catódicos, en el intervalo de composiciones $0,4 \leq x \leq 1$.

II.2.14 Cálculo de los parámetros tecnológicos para los prototipos de baterías de Li

Fueron calculados cuatro de los parámetros tecnológicos que caracterizan a una batería recargable de Li para los prototipos de batería de Li metálico ensambladas con los materiales catódicos obtenidos en este trabajo: potencial medio de descarga, capacidad de energía gravimétrica, densidad de energía gravimétrica y densidad de potencia específica, teniendo en cuenta lo expuesto en el epígrafe I.1.2

El *potencial medio de descarga* de la batería se tomó de las curvas de descarga continua, para cada material catódico, como el promedio de los valores de potencial en el punto medio de la meseta de estas curvas.

Para el cálculo de la *capacidad de energía gravimétrica* de los prototipos de baterías de metal litio, se determinó inicialmente el valor de la capacidad de energía gravimétrica para cada uno de los materiales catódicos, teniendo en cuenta: la cantidad de Li reinsertados (x) en el material activo (óxido) en cada cátodo en el proceso de descarga, la masa molar del óxido es 97,67 g/mol.

Para el cálculo de la *densidad de energía gravimétrica* se empleó el valor de la capacidad de energía específica de los prototipos de baterías de litio metálico descritas anteriormente y el valor de potencial medio del proceso de descarga para cada una de ellas.

Para el cálculo de la *densidad de potencia gravimétrica* se empleó el valor del voltaje medio de las curvas de descarga, el valor de la corriente empleada en la descarga para cada material catódico (30 μ A para el óxido y 100 μ A para el compuesto) así como la masa del material activo (óxido) que compone a los cátodos estudiados: en el cátodo en base a óxido es 50 mg y en el caso del compuesto es 25 mg (el óxido se encuentra diluido en la masa de 50 mg de compuesto).

La puesta a punto de la sonda mediciones eléctricas con conductores iónicos y electrónicos puros realizada en este trabajo, descrita en el epígrafe II.12, fue publicada como indica la referencia 17.

CAPÍTULO III

III CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATÓDICOS Y SUS PRECURSORES

III CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CATÓDICOS Y SUS PRECURSORES

En este capítulo se describen los resultados de la caracterización composicional, estructural, morfológica, eléctrica y electroquímica de los materiales catódicos estudiados en este trabajo. Se presenta también la caracterización composicional, térmica y estructural del citrato precursor del óxido obtenido por vía química, que permitió establecer las condiciones más adecuadas para la síntesis del mismo con el ordenamiento estructural deseado. Finalmente se muestra la descripción del cálculo de los parámetros tecnológicos de los prototipos de baterías Li metálico ensambladas y se correlacionan estos resultados con las propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y de inserción de Li^+ de los materiales catódicos.

III.1 Caracterización del precursor del óxido mixto de $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$

El diagrama de distribución de especies con la variación del pH (figura III.1), permitió establecer el pH óptimo para el cual la especie que predomina es la tri-ionizada y fue una herramienta para plantear las ecuaciones químicas. Este diagrama se obtiene resolviendo las tres ecuaciones de equilibrio que describen la disociación del ácido cítrico [133]:



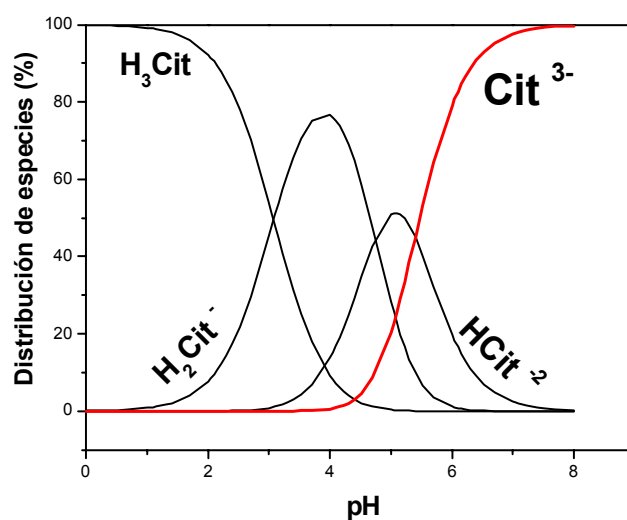


Figura III.1 Diagrama de distribución de especies en equilibrio con la variación del pH para el ácido cítrico (calculado para una concentración de ácido de 1 mol/L).

El diagrama de distribución de especies en equilibrio con el pH para el ácido cítrico muestra que la especie tri-ionizada (Cit^{3-}) predomina alrededor de pH 7 y que para favorecer la presencia de tal especie es necesario añadir una base para desprotonar al ácido, lo cual se logra, inicialmente con el carbonato de Li y luego en mayor extensión con la solución concentrada de amoníaco. En estas condiciones las especies Cit^{3-} , Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y NH_4^+ , libres a este pH de otro posible agente precipitante, están disponibles para la formación del citrato mixto donde los iones Co^{2+} y Ni^{2+} son coordinados por la especie Cit^{3-} y los iones Li^+ y NH_4^+ actúan como contraiones de forma similar a otros citratos del tipo $\{(\text{NH}_4)_4\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\}$, donde $\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Zn^{2+} y Cu^{2+} , reportados por Zhezheva et al [40], Swanson et al [134] y Bott et al [135] respectivamente.

El cambio de solvente de la solución portadora de Cit^{3-} , Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} y NH_4^+ , condujo a la precipitación de un sólido cristalino de color verde azul. El análisis elemental de CHN, así como el análisis por ICP de Li, Ni y Co a este precipitado cristalino, dieron como resultados

los valores mostrados en la tabla III.1, donde se comparan los valores experimentales con los calculados para un citrato tri-ionizado de composición: $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$.

Tabla III.1 Resultado del análisis multielemental para el citrato precursor expresados en % de masa seca.

	C	H	N	Li	Co	Ni
V.P	28,40	4,12	8,19	1,38	9,41	2,37
S	0,04	0,02	0,01	0,01	0,02	0,01
Sr	0,14	0,24	0,24	0,72	0,21	0,42
V.T	28,93	4,42	8,51	1,39	9,43	2,36

Leyenda:

V. P: Valores prácticos, referidos a % de masa seca, obtenidos experimentalmente para tres replicas de síntesis.

V.T: Valores teóricos, referidos al % que representa cada elemento en la masa molar de un citrato de composición $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$. **S:** Desviación estándar. **Sr:** Desviación estándar relativa.

En la tabla III.2 se muestra la homogeneidad de la composición propuesta anteriormente, a través de los resultados del estudio por SEM-EDX.

Tabla III.2 Estudio de la homogeneidad composicional por SEM-EDX para el citrato precursor sintetizado en este trabajo.

Elementos	R_a T	R_a Pm	S	Sr
Ni/Co	3,98	3,89	0,02	0,45
O/Co	19,00	18,91	0,02	0,11
O/Ni	4,77	4,70	0,01	0,21
O/C	1,56	1,53	0,01	0,65

Leyenda

R_aT: Relación de concentraciones atómicas teóricas calculadas teniendo en cuenta las relaciones estequiométricas para un citrato de composición $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$.

R_aPm: Media de la relación de concentraciones atómicas práctica para 15 mediciones en 3 réplicas de síntesis. **S:** desviación estándar. **Sr:** Desviación estándar relativa.

Este estudio muestra que las relaciones de concentraciones atómicas promedio: Ni/Co O/Ni, O/Co y O/C: 3,89, 4,70, 18,91 y 1,53 respectivamente, concuerdan con las calculadas para la

composición del citrato propuesto y junto al hecho de la poca desviación estándar entre las réplicas de este experimento, garantizan la buena reproducibilidad de la composición del citrato precursor sintetizado.

En la figura III.2 se compara el espectro IR del ácido cítrico (reactivo de partida) con el del citrato complejo obtenido en este trabajo. La formación del citrato complejo es revelada por la sustitución de los modos de vibración característicos de los grupos carboxilos del ácido cítrico: ν C=O (1740 cm^{-1} y 1690 cm^{-1}), ν C-O ($1300\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$), δ OH en plano (1420 cm^{-1}) y δ OH fuera de plano (930 cm^{-1}), por los dos modos de vibración característicos del grupo carboxilato -COO^- [40, 136, 137]: vibraciones de tensión antisimétrica y simétrica (ν_{as} y ν_{s}) a 1576 cm^{-1} y 1385 cm^{-1} respectivamente.

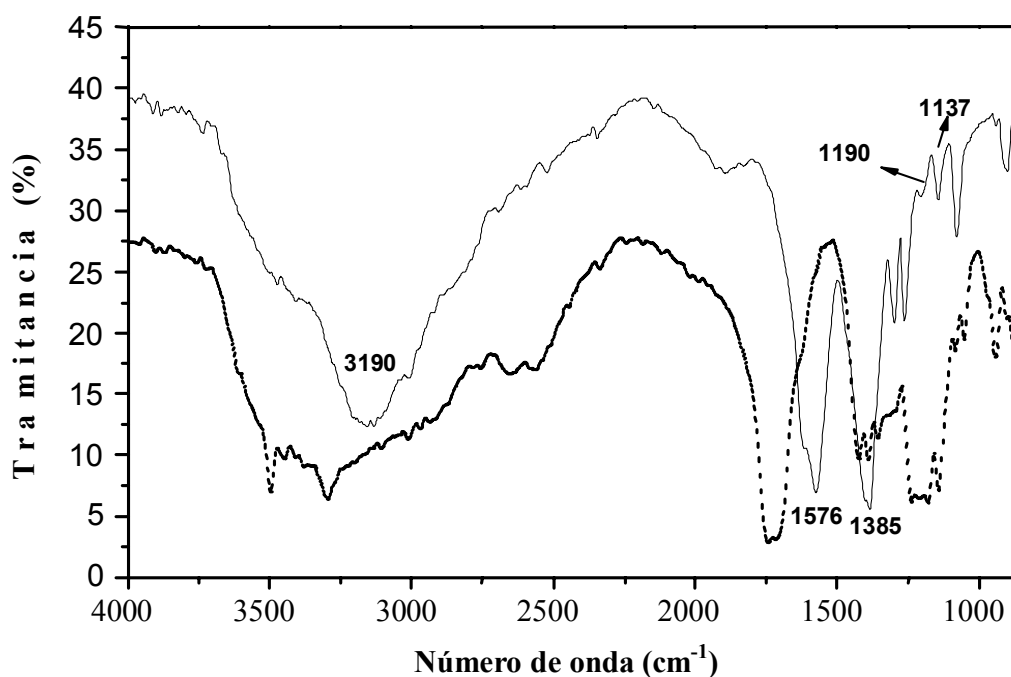


Figura III.2 Espectro FTIR para el citrato complejo $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ (línea continua) y para comparar (línea discontinua) se presenta el espectro del ácido cítrico empleado en la síntesis.

Este resultado está en total acuerdo con el comportamiento reportado por Zchecheva et al [40] para el citrato complejo $(\text{NH}_4)_3\text{LiCo}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$.

Las bandas antisimétrica y simétrica del citrato-precursor obtenido en este trabajo muestran la influencia de las bandas vibracionales de los grupos NH_4^+ ($\delta \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ y probablemente la combinación de vibraciones de balanceo y vibraciones del enrejado cristalino para compuestos donde este grupo no rota libremente en el enrejado $\sim 1750 \text{ cm}^{-1}$), así como el grupo $-\text{CH}_2$ ($\nu \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$) [136, 137], lo que contribuye a la complejidad de este espectro. La figura III.2 muestra también una banda difusa alrededor de 3190 cm^{-1} y dos bandas de poca intensidad a 1190 cm^{-1} y 1137 cm^{-1} las cuales pueden ser asignadas a vibraciones de tensión de los grupos OH y C-O(H) respectivamente de un alcohol terciario asociado [136, 137], lo cual se corresponde con la existencia de un grupo hidroxílico de alcohol terciario presente en el ligando, este hecho sugiere que este grupo participa en la coordinación. La banda difusa alrededor de 3190 cm^{-1} también muestra la influencia de las vibraciones $\nu 3140$ del NH_4^+ .

A partir de varios estudios en IR de sales carboxílicas, diferentes autores [138-140] han establecido una correlación empírica entre la posición de las vibraciones de tensión simétrica del grupo carboxilato $-\text{COO}^-$ y el modo en que este grupo coordina al ión metálico central (M). La posición del modo simétrico a frecuencias más bajas de 1400 cm^{-1} indica que el grupo carboxilato coordina al metal por uno sólo de los átomos de oxígeno ($\text{M}-\text{COO}^-$), es decir se forma una unión monodentada en este caso. El citrato sintetizado en este trabajo muestra que el modo simétrico aparece aproximadamente sobre 1385 cm^{-1} . Varios estudios en citratos complejos [72-74, 134, 135] han demostrado, que para las especies tri-ionizadas $[\text{L}_2]^{4+}$, la coordinación octaédrica es energéticamente más estable a través de dos grupos carboxilatos (el del centro y uno de los extremos) y el grupo hidroxílico de alcohol terciario, que a través de

los tres grupos carboxilatos, debido a que en esta última conformación la molécula tiene que torcerse demasiado.

La confirmación de que los elementos de transición están coordinados octaédricamente, puede ser obtenida del espectro UV visible del citrato precursor (figura III.3). En esta figura se aprecian tres bandas: la primera a $15,69 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (con hombro) y la tercera a $25,92 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ asignables a la coordinación octaédrica del Ni^{2+} [138, 139-145] y la segunda a $19,54 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (con hombro) asignables a la coordinación octaédrica del Co^{2+} [141-145].

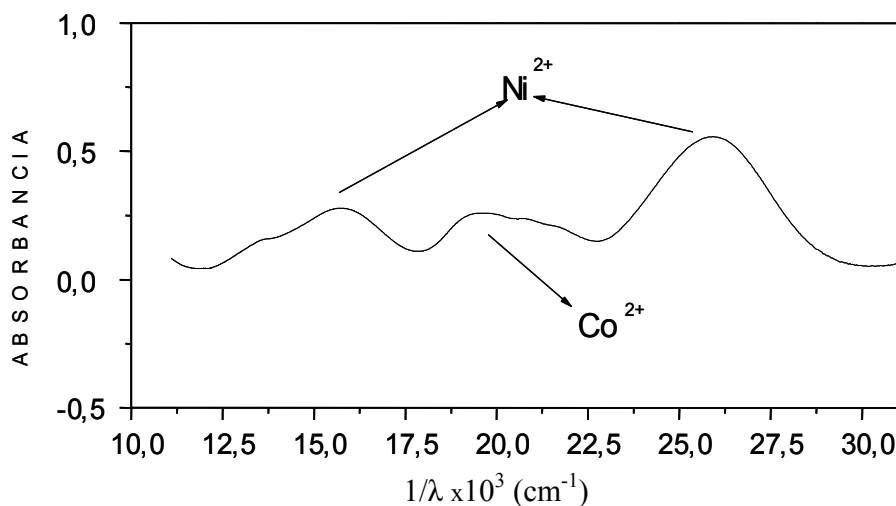


Figura III.3 Espectro UV visible del citrato precursor de Li, Co y Ni obtenido a pH 7. Concentración de la dilución $1 \times 10^3 \text{ mol/l}$.

Se conoce que para la coordinación octaédrica de níquel y el cobalto pueden esperarse tres transiciones permitidas por el espín, cuyas posiciones varían en dependencia de la fortaleza del ligando, según muestra la tabla III.3 [141-145].

Tabla III.3 Posiciones de las bandas de transición electrónicas para algunos complejos octaédricos de Ni²⁺ y Co²⁺.

Ion central	Transiciones	Posición de la banda según el ligando (en cm ⁻¹)			
		(H ₂ O) ₆	(NH ₃) ₆	(e) ₃	(Cit ³⁻) ₂ *
Ni ²⁺	³ A _{2g} → ³ T _{2g}	8500	10750	11200	-
	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (F)	13800	17500	18350	-
	³ A _{2g} → ³ T _{1g} (P)	25300	28200	2900	-
Co ²⁺	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{2g}	8350	9000	9400	-
	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ A _{2g}	16000**	18500	18700	13900
	⁴ T _{1g} (F) → ⁴ T _{1g} (P)	19400	21100	21700	19000

Leyenda

*citrato (NH₄)₃LiCo(C₆H₅O₇)₂ [40].

** Esta banda es muy débil y por su proximidad a la transición ⁴T_{1g} (F) → ⁴T_{1g} (P) en ocasiones no se aprecia en el espectro [141, 143, 145].

Teniendo en cuenta los datos anteriores podemos corroborar que la asignación de las bandas ha sido correcta. Dos bandas correspondientes a las transiciones ³A_{2g} → ³T_{1g} (F) y ³A_{2g} → ³T_{1g} (P) para el Ni²⁺ y una banda para el Co²⁺ correspondiente a la transición ⁴T_{1g} (F) → ⁴T_{1g} (P). La banda sobre los 8000 cm⁻¹ reportada para ambos cationes, no aparece debido al rango de frecuencia en que trabaja el equipo de medición (visible). El desdoblamiento que presentan las bandas a 15,69 x 10³ cm⁻¹ (Ni²⁺) y 19,54 x 10³ cm⁻¹ (Co²⁺) puede estar dado, en el caso del níquel, al acoplamiento spín-orbital que mezcla los estados ³T_{1g} (F) → ¹E_g cuyas energías están muy próximas para los ligantes débiles [141, 143, 145] como es el caso del citrato y para el cobalto a la superposición con la segunda banda más energética ⁴T_{1g} (F) → ⁴A_{2g}.

El análisis de todos los resultados de la caracterización del precursor formado indica que los elementos de transición ($\text{Ni}^{2+}_{0,8}\text{Co}^{2+}_{0,2}$) están coordinados octaédricamente: cuatro enlaces con cuatro grupos carboxilatos (dos con cada una de las dos moléculas de citrato) y dos enlaces con dos grupos hidróxilos de alcohol terciario (uno por cada molécula de citrato), se supone que los iones Li^+ y NH_4^+ están neutralizando las dos cargas negativas restantes del citrato tri-ionizado como se explicó anteriormente. Estudios por DRX, en citratos complejos del tipo $\{(\text{NH}_4)_4\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\}$, han confirmado que el amonio actúa como enlazante de los iones complejos $[\text{M}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{4-}$ [134, 135] a través de puentes de hidrógeno. Tomando en consideración todos los elementos anteriores se propone el siguiente modelo (figura III.4) para el citrato precursor, donde no se representan los tres iones amonios para que pueda verse con claridad la coordinación octaédrica de los elementos de transición y el enlace por puente de hidrógeno de dos entidades $[\text{LiM}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]^{3-}$.

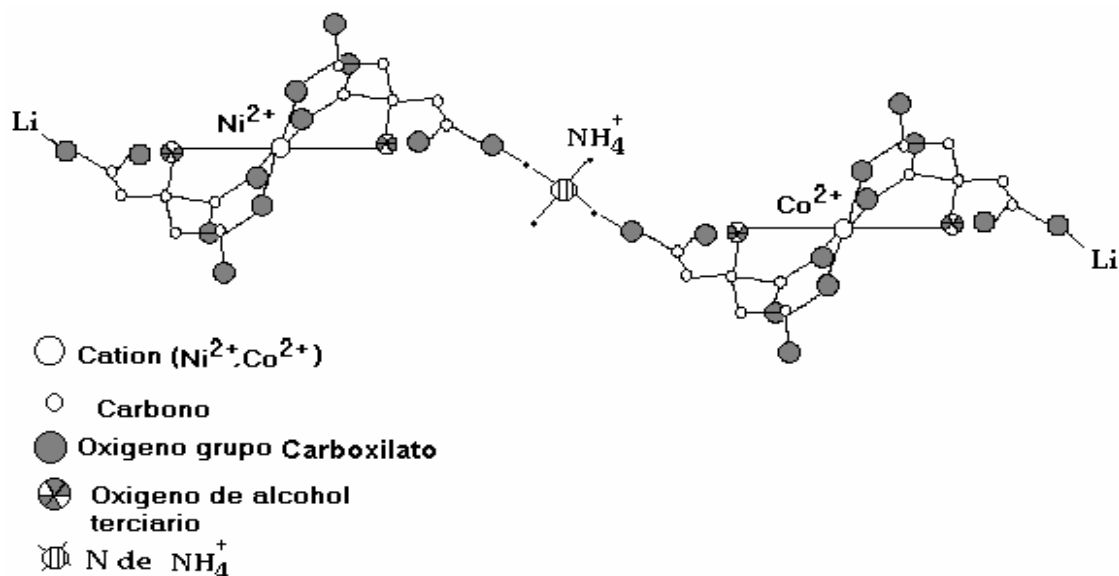


Figura III.4 Representación geométrica parcial del precursor $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$.

El citrato precursor fue indexado en el grupo espacial ($P2_1/m$ del sistema monoclinico) con un programa de computo V3 CELREF [127]. Los resultados del procesamiento del difractograma con el programa CELREF se muestran en el apéndice 3.

Los resultados anteriores están en total concordancia con los estudios realizados mediante ATD (figura III.5). El efecto endotérmico alrededor de $140\text{ }^\circ\text{C}$, el cual está acompañado de una pérdida de peso, se asocia a la evolución de las primeras moléculas de NH_3 correspondientes a los iones NH_4^+ presentes en el complejo [11, 40].

El efecto endotérmico entre $170\text{ }^\circ\text{C}$ y $240\text{ }^\circ\text{C}$ está asociado con la pérdida de agua de constitución del citrato $-(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$, transformándose en *cis*-aconitato $-(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6)^{3-}$, así como la evolución de moléculas remanentes de NH_3 [11, 36, 40]. Este complejo comportamiento térmico puede ser aclarado examinando las curvas de corriente iónica con la temperatura para las masas 17 (NH_3) y 18 (H_2O) obtenidas de un experimento TG-MS (ver apéndice 4). Sobre los $300\text{ }^\circ\text{C}$ tienen lugar varios procesos exotérmicos con una drástica pérdida de peso debido a la combustión de residuos orgánicos.

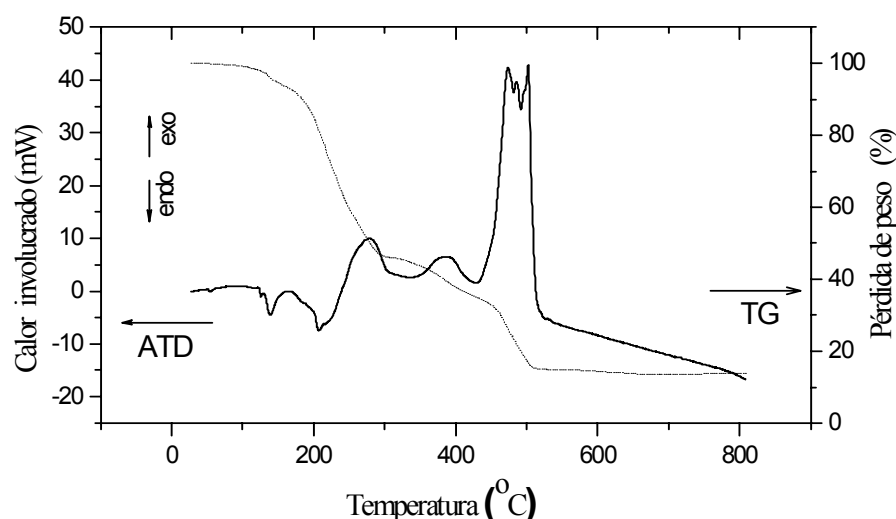


Figura III.5 Análisis térmico diferencial para el citrato complejo a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

La pérdida de peso total para el citrato sintetizado (82 %) está en buen acuerdo con el valor calculado (81 %) suponiendo la descomposición térmica de un compuesto de composición $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ y como producto de ella la obtención de un compuesto de composición $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

El análisis térmico muestra que sobre los 600 °C finaliza la evolución de la materia orgánica sin que se aprecie, a temperaturas superiores, ningún proceso exotérmico esperado para la oxidación de los elementos de transición al estado III y la formación de la nueva fase. Se puede considerar que este proceso de oxidación se encuentre enmascarado en la zona de 300-600 °C donde ocurre la oxidación de la materia orgánica. Por esta razón no se pudo establecer la temperatura de síntesis del óxido laminar con esta técnica.

Con ese objetivo se realizó un experimento DRX a temperatura seleccionada, con el cual se pudo determinar la temperatura de síntesis del óxido (figura III.6).

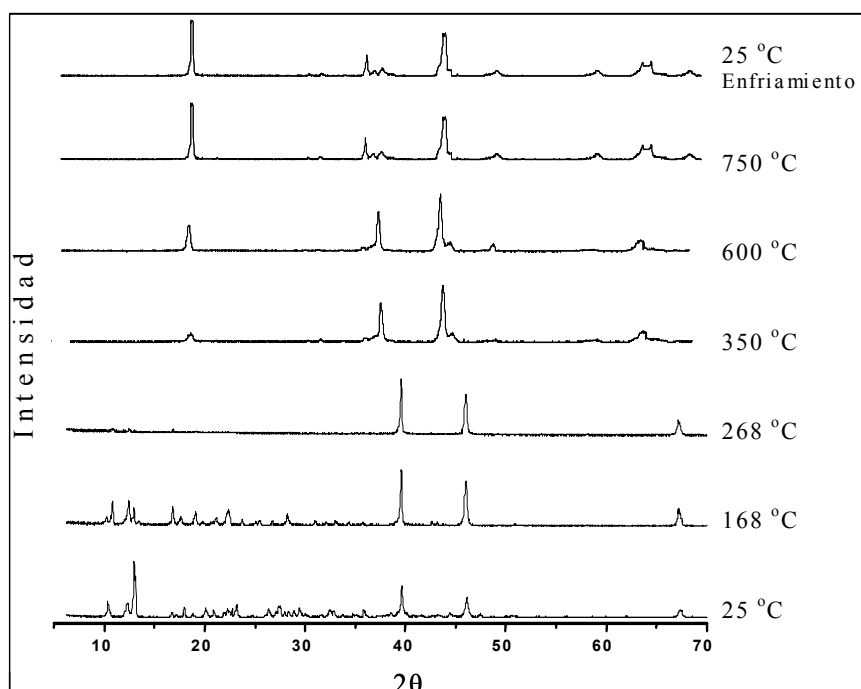


Figura III.6 DRX con temperatura seleccionada para el precursor $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ desde temperatura ambiente a 750 °C.

Este experimento muestra que la evolución térmica de la fase cristalina del citrato precursor deriva en la fase trigonal del óxido Li-Co-Ni [1-3, 6, 21, 24-27, 34, 35, 61] solo a 750 °C y se mantiene estable después del enfriamiento hasta temperatura ambiente. El registro DRX a 350 °C muestra que a esta temperatura comienza a formarse la estructura laminar, caracterizada por la línea 003 a 18,74 ° en 2θ . Esto significa que los iones Ni^{2+} y Co^{3+} comienzan a oxidarse alrededor de esta temperatura. Este hecho explica porque no se aprecia la transformación de fase por ATD.

La figura III.7 muestra, que el éxito en la obtención del precursor es el punto de partida para garantizar la formación del óxido laminar mixto con la estructura deseada.

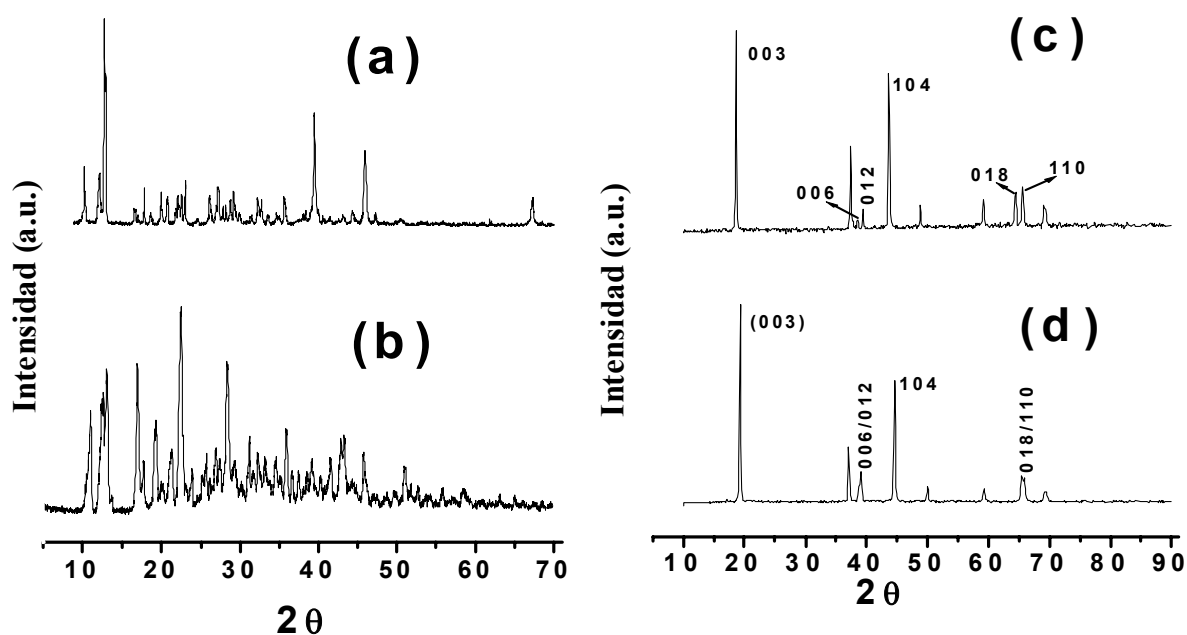


Figura III.7 Patrones DRX del citrato precursor Li-Ni-Co obtenido en este trabajo a pH = 7 (a) y pH = 6 (b), y los óxidos mixtos Li-Ni-Co obtenidos por descomposición térmica a 750°C de los respectivos citratos preparados a pH = 7 (c) y pH = 6 (d).

A valores de pH distintos de 7, por ejemplo a pH 6,5 se forman otras especies complejas, cuyos tratamientos térmicos no permiten la formación de la estructura trigonal con el

ordenamiento catiónico deseado, lo cual se refleja en el solapamiento de los pares de líneas 006/102 y 018/110 que muestra el patrón de difracción del óxido (**d**).

Si se compara el patrón de difracción del citrato obtenido a pH 7 con el obtenido a pH 6,5 es evidente que este último muestra rasgos de mezcla de fases, incluyendo alguna fase amorfa (posiblemente citrato de Li y Co según lo reportado por Zhecheva et al [40]). Este hecho podría explicar el punto clave del método de síntesis propuesto, donde la formación de una fase simple que contiene a los iones que forman parte del óxido garantiza que estos iones se encuentren a distancias atómicas y se facilite la difusión.

La tercera condición establecida en este trabajo para la obtención del óxido fue el tiempo de descomposición del precursor de estado sólido (figura III.8), para lo cual se realizó un estudio empírico de obtención de fase del óxido, a 750 °C para diferentes tiempos, asistido por DRX.

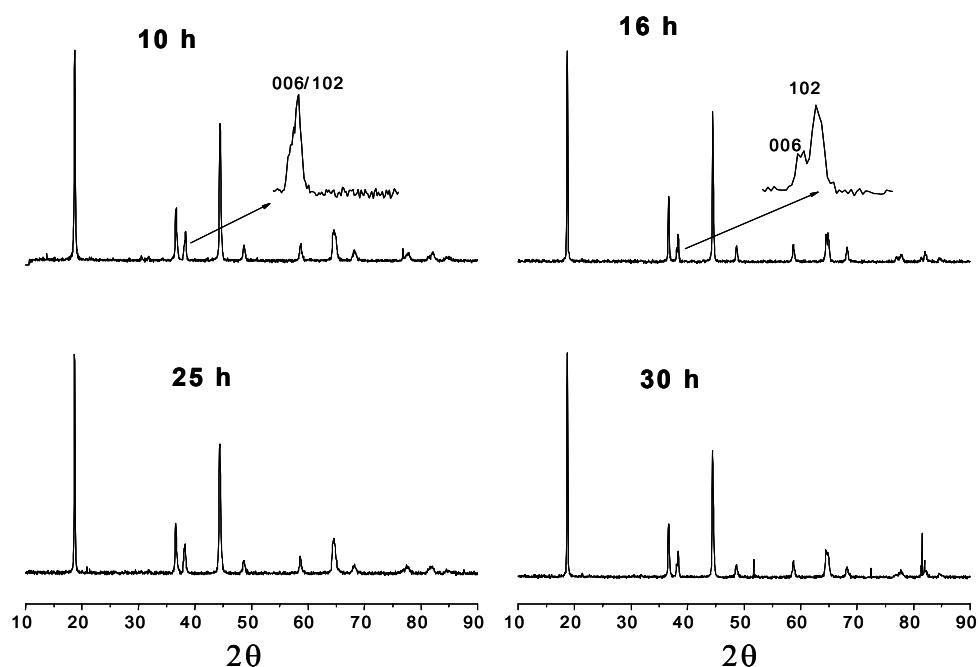


Figura III.8 Estudio por DRX del tiempo de reacción para la obtención en atmósfera de aire del óxido mixto ordenado Li-Ni-Co a partir de la descomposición térmica del citrato precursor.

Los resultados de este estudio, mostrados en la figura anterior, evidencian que el tiempo de reacción puede ser disminuido de 30 horas (que es el tiempo establecido para la obtención de este óxido por el método cerámico y para otras vías químicas de síntesis) hasta 16 horas. Por debajo de 16 horas se sigue apreciando la existencia de la fase trigonal, pero el claro solapamiento de las líneas de difracción 006/102 y 108/110 indica la pérdida del ordenamiento catiónico en la estructura laminar [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61].

Establecidas las condiciones de temperatura y tiempos de obtención del óxido mixto Li-Ni-Co a partir del citrato precursor, fue necesario establecer las condiciones de control de la atmósfera de Li, teniendo en cuenta que la alta presión de vapor de los compuestos de este elemento provoca pérdidas del mismo, lo cual es perjudicial para alcanzar la estequiometría deseada y por tanto la capacidad de energía gravimétrica.

El óxido obtenido por vía química en las condiciones de tiempo y temperatura establecidas en el epígrafe anterior y su homólogo obtenido por la tradicional vía cerámica [27] fueron sometidos al análisis químico por ICP como se describió en el epígrafe II.2.2. Los resultados de este estudio (tabla III.4) permitieron conocer la cantidad de Li perdida en el proceso de síntesis por la vía química (0, 51 % de masa seca) y que se obtiene un mol de Li por fórmula cuando se añade, en el crisol donde se realiza la síntesis, dos veces la cantidad de Li perdida.

Tabla III.4 Resultado del control de la atmósfera de Li al óxido mixto de Li-Co-Ni.

Vía de síntesis en la obtención del óxido mixto Li-Ni-Co		Parámetros Experimentales	Elementos mayoritarios		
			Co	Ni	Li
Química	Sin control de la atmósfera de Li	Cm	12,16	47,9	6,586
		S	0,07	0,02	0,007
		Sr	0,56	0,04	0,106
		Factor Estequiométrico	0,20±0,06	0,8±0,02	0,926±0,005
	Con control de la atmósfera	Cm	11,96	48,11	7,11
		S	0,03	0,04	0,03
		Sr	0,25	0,08	0,42
		Factor Estequiométrico	0,20±0,02	0,80±0,03	1±0,02
Cerámica	Sin control de la atmósfera de Li	Cm	48,00	12,111	5,68
		S	0,03	0,006	0,01
		Sr	0,06	0,051	0,25
		Factor Estequiométrico	0,80±0,02	0,202±0,005	0,80±0,01
	Con control de la atmósfera de Li	Cm	47,82	12,31	5,80
		S	0,02	0,03	0,05
		Sr	0,04	0,24	0,86
		Factor Estequiométrico	0,8±0,02	0,2±0,02	0,82±0,04

Leyenda

Cm es la concentración promedio, expresada en % (g/g), para tres réplicas de síntesis y dos réplicas de digestión. El factor estequiométrico se expresa con el respectivo intervalo de confianza.

S: desviación estándar.

Sr: Desviación estándar relativa (reproducibilidad)

Para el óxido obtenido por la vía cerámica no se logra restablecer la pérdida. A partir de estos resultados se pueden escribir las siguientes fórmulas para identificar al óxido obtenido por la vía química y cerámica: $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y $\text{Li}_{0,82}\text{Ni}^{2+}_{0,36}\text{Ni}^{3+}_{0,62}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, respectivamente. La exactitud estuvo entre 1 y 2 % para todos los elementos.

III.2 Caracterización del óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y cerámica

Los esquemas DRX de ambos óxidos, obtenidos por la vía química y la vía cerámica respectivamente, muestran picos agudos, lo cual evidencia la buena cristalinidad de los productos obtenidos (figura III.9).

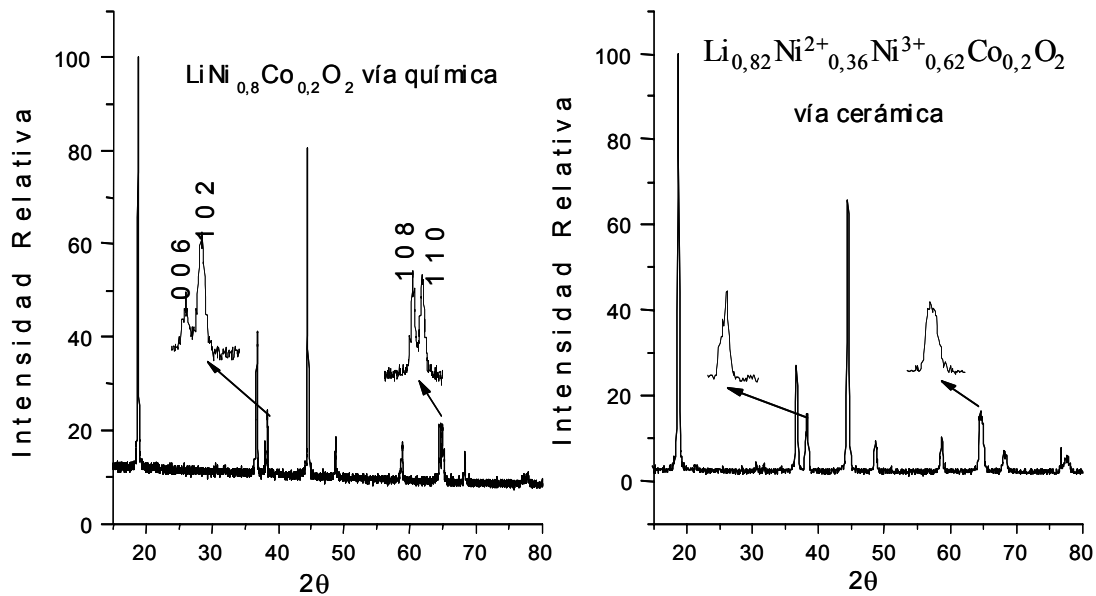


Figura III.9 Patrones de difracción del óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y la vía cerámica. Se señalan las reflexiones 006/102 y 018/110 que indican el ordenamiento catiónico en las láminas octaédricas que conforman la estructura trigonal.

Estos esquemas son similares a los reportados para el sistema en estudio por otros autores [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61] en cuanto a posiciones de las líneas de difracción (2θ) e intensidades relativas, lo cual confirma que se ha reproducido la estructura trigonal $R\bar{3}m$.

El buen ordenamiento laminar de cationes en el óxido obtenido por la vía química se evidencia por la separación de las líneas de difracción 012/006 y las líneas 018/110, así como por la relación de intensidades de las líneas 003/014 [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61]. Para el óxido obtenido por la vía cerámica estas líneas están solapadas, sugiriéndonos que en estas muestras,

tal y como han reportado varios autores [1, 6, 7, 24-27, 34, 35, 61], existe cierta proporción de Ni^{2+} en posiciones de Li^+ . Como se sabe, las intensidades de las líneas de difracción de una estructura dada están afectadas por ocho factores, entre ellos el factor de dispersión (el cual es característico para cada tipo de átomo), por otro lado la ley de Bragg establece que la posición de estas líneas de difracción depende de las dimensiones de la celda unidad. Al sustituir cierta cantidad de Li^+ de radio (0,74 Å) por Ni^{2+} de radio (0,63 Å) evidentemente se afectará tanto la intensidad de las líneas de difracción involucrados así como las dimensiones de la celdilla. Estudios realizados al respecto [61] revelan que, por encima de un 5% de sustitución en los sitios de Li, ambos factores se ven afectados, lo cual se refleja en el patrón de DRX. Es conocido que este fenómeno de mezcla catiónica afecta la reversibilidad de los procesos de carga/descarga en las baterías electroquímicas de Li (como explicaremos posteriormente) y constituye una de las principales causas que han impedido la comercialización de estos óxidos (obtenidos por la vía cerámica) para baterías de Li [2, 7, 47].

Las diferencias entre los óxidos obtenidos vía citrato y vía cerámica, respecto al ordenamiento catiónico, puede estar relacionado con lo expuesto recientemente en estudios cinéticos sobre la obtención por vía cerámica de un material perteneciente a esta familia de óxidos laminares ricos en níquel (LiNiO_2) [71]. En este trabajo quedó demostrado que la difusión de Li hacia la capa de NiO es el paso limitante de la reacción de estado sólido que conduce al orden catiónico. Esto se debe a que el Ni^{2+} se oxida a Ni^{3+} cuando se combina con el Li^+ para formar el óxido terciario como explicamos en el epígrafe 1.2.1. Esta dificultad, en la obtención de la fase ordenada, se agrava con la pérdida de Li que siempre tiene lugar para las altas temperaturas y tiempos empleados por la vía cerámica. Los autores de este trabajo [71]

demonstraron que el proceso de difusión de Li hacia la fase NiO y la formación de la nueva fase de óxido, con baja concentración de Ni^{2+} , se ven favorecidos en presencia de oxígeno.

En correspondencia con lo planteado anteriormente, el método citrato permite que los iones que forman el óxido estén separados a distancias atómicas (por formar parte de una misma entidad química) por lo que los procesos de difusión que tienen lugar en la reorganización de la nueva disposición atómica, se hacen más fáciles. En adición a esto se puede plantear que la descomposición de la materia orgánica, produce un subproducto más poroso y activo que facilita la reacción con el oxígeno del aire y finalmente el control de la estequiometría de Li (Li ~ 1 mol por fórmula) también garantiza que los elementos de transición se encuentren en estado III.

Los resultados anteriores (DRX) se complementan muy bien con los obtenidos por FTIR lejano (figura III.10). El número de representaciones irreducibles totales reportadas [1, 7, 34, 35, 62, 63] para una simetría D_{3d}^5 ($2 A_{2u} + 2 E_u$) está presente en los espectros obtenidos para cada óxido.

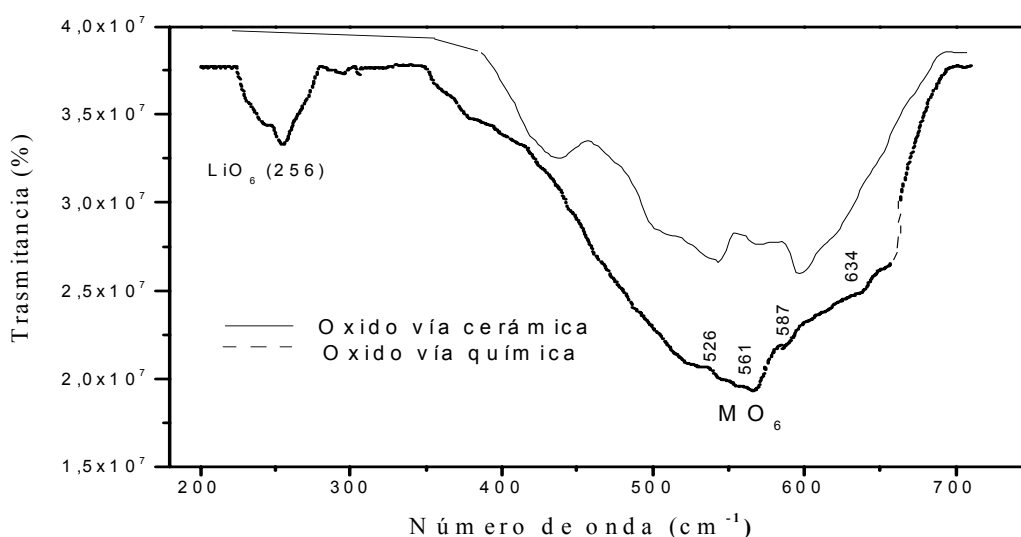


Figura III.10 Espectro FTIR lejano ($200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$) del óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y la vía cerámica.

Las bandas en FTIR para estos tipos de óxidos se identifican sobre la base de los modos vibracionales de las unidades poliédricas que forman la estructura. La vibración de los octaedros LiO_6 (A_{2u}) aparece en el intervalo de $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ y las tres correspondientes a los octaedros MeO_6 (A_{2u} y $2 E_u$) aparecen de $400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$.

El orden catiónico, mostrado por el patrón DRX para el óxido obtenido por la vía química, se aprecia también en el espectro IR del mismo por la clara separación entre la banda antisimétrica de tensión para los octaedros de Li y las bandas de tensión y de balanceo para los octaedros del elemento de transición, así como por la agudeza de estas [34, 35], todo lo contrario se aprecia para el óxido obtenido por vía cerámica.

Los resultados de la refinación por el método de Rietveld para el óxido obtenido por vía química (ver apéndice 5 para mayor información) complementan el estudio estructural y el composicional por ICP.

En la tabla III.5 se muestran los valores del factor de coincidencia R de Bragg para diferentes composiciones de Li^+ y Ni^{2+} fijadas, en diferentes procesos de refinación, a través del factor de ocupación de la posición 3a (posición del Li).

Tabla III.5 Factor de coincidencia R de Bragg para diferentes composiciones de Li^+ y Ni^{2+} en la posición 3a.

Factor de coincidencia	Refinación 1 Comp. fijada		Refinación 2 Comp. fijada		Refinación 3 Comp. fijada		Refinación 4 Comp. fijada		Refinación 5 Comp. fijada	
	90% Li^+	10% Ni^{2+}	95 % Li^+	5 % Ni^{2+}	97 % Li^+	3% Ni^{2+}	98 % Li^+	2% Ni^{2+}	99 % Li^+	1 % Ni^{2+}
R-Bragg	13.93		5.78		3.69		3.72		4.30	

En la tabla anterior se aprecia, que los valores del factor de coincidencia entre el patrón teórico y experimental se hacen más pequeños con la disminución de la ocupación de los sitios de Li^+ por Ni^{2+} desde un 10 % hasta un 3 %, para luego incrementarse con la disminución del contenido de Ni^{2+} hasta un 1%.

Este resultado refleja que el mejor ajuste se logra cuando se sustituye el 3 % de los sitios de Li^+ por Ni^{2+} , lo cual reafirma que el DRX convencional sólo puede precisar la ocupación de la posición 3a cuando esta es mayor al 5 % en estos tipos de óxidos. Por otro lado este resultado permite estimar con mayor exactitud la composición del óxido obtenido por la vía química, $\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{0,06}^{2+}\text{Ni}_{0,77}^{3+}\text{Co}_{0,20}\text{O}_2$, sin contradecir los resultados del análisis químico ya que la composición de Li, Ni y Co propuesta están incluidas en el margen de error obtenido por ICP.

Los parámetros de la celda obtenidos para los mejores resultados en la refinación (con 97 % de Li^+ y 3 % Ni^{2+}) son los siguientes: $a = 2.87031 \text{ \AA}$ $c = 14.19713 \text{ \AA}$ $\beta = 120.00000$
Vol: 101.295 \AA^3 . El gráfico de Rietveld se puede consultar en el apéndice 5.

La existencia de una cantidad tan pequeña de Ni^{2+} en los sitios de Li^+ tiene un efecto despreciable sobre el comportamiento electroquímico de este óxido como será visto posteriormente, por lo que en lo adelante se continuará empleando la composición elemental obtenida por ICP para representar su fórmula con lo cual se evitarán confusiones en la lectura.

La figura III.11 muestra dos micrografías de SEM para los óxidos sintetizados por ambos métodos de síntesis. Para el óxido obtenido por la vía química se observan aglomerados de partículas muy pequeñas de forma relativamente homogénea (escamas) entre 100 a 300 nm.

El tamaño de partícula promedio de la fase $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ obtenida por la vía del precursor de estado sólido es más pequeño que los reportados para las fases obtenidas a partir de

precursores gelados calcinados durante un tiempo más corto: $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (3 μm , a 800 °C por 10 h) [146], $\text{LiNi}_{0,25}\text{Co}_{0,75}\text{O}_2$ (1-10 μm a 800 °C por 2 h) [61] y $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_2$ (1 μm , a 700 °C por 4 h) [37].

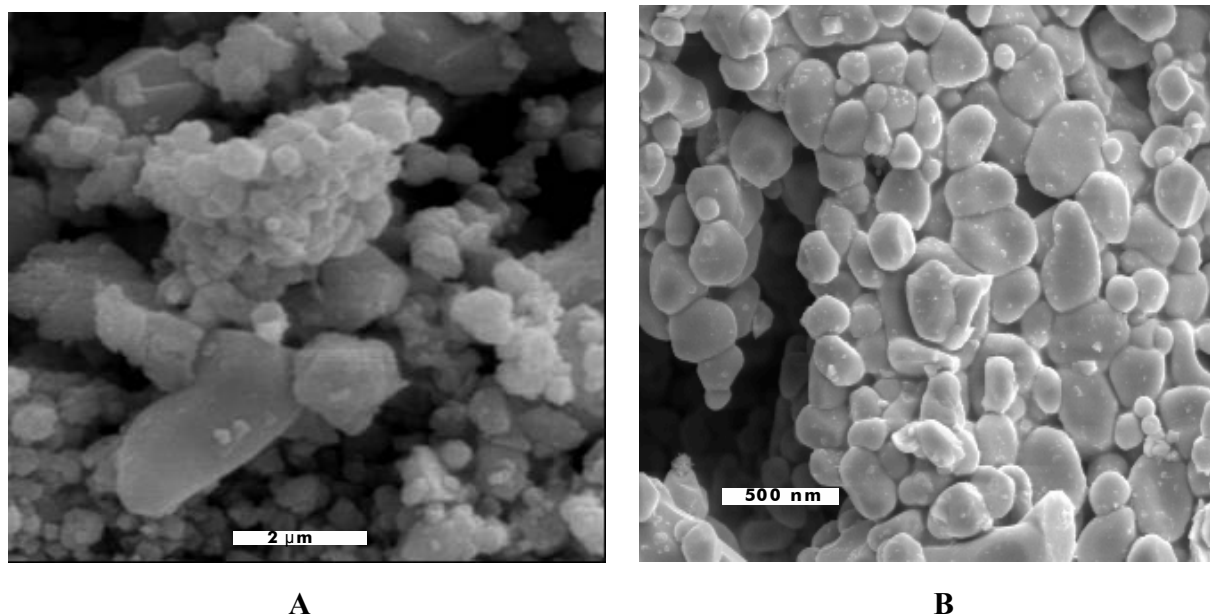


Figura III.11 Micrografías (SEM) para los óxidos obtenidos por la vía cerámica (A) y química (B) respectivamente.

El óxido B, sin embargo, muestra poca homogeneidad en cuanto al tamaño y forma de las partículas (el 90 % desde 200 nm a 2 μm). Este resultado habla a favor del método citrato para obtener óxidos con mayores potencialidades para la aplicación en baterías de Li.

Se ha demostrado que el tamaño de partícula influye en la difusión de los portadores de carga dentro del cátodo, teniendo una influencia significativa sobre la difusión de los iones litio [32, 46, 66]. A pequeños tamaños de partícula aumenta la superficie de contacto interpartícula, disminuye la cantidad de poros que quedan entre estas después de ser presionadas y

sinterizadas, aumentan los puntos de contacto entre la superficie del óxido y el electrolito. Todo ello conduce a la disminución de la resistencia iónica y por tanto disminuyen considerablemente los fenómenos de polarización dentro de la batería electroquímica [46, 66].

III.3 Caracterización del compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$

El compuesto obtenido, después de aplicar el método de síntesis descrito anteriormente, contiene 50 por ciento de cada componente como muestra el análisis termogravimétrico de la figura III 12. El comportamiento térmico del compuesto es similar al de la PANI de referencia.

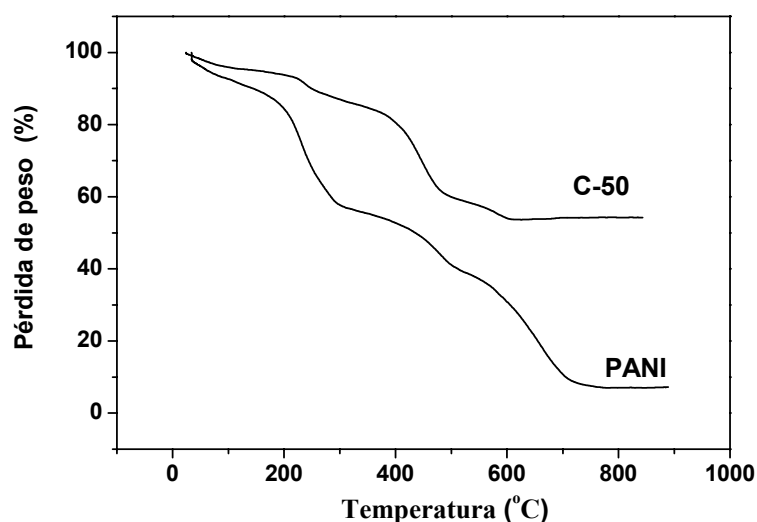


Figura III.12 Análisis termogravimétrico para la polianilina de referencia (PANI) y el compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$ (C-50).

La primera pérdida de peso entre 50 °C y 100 °C se asocia con la evolución de moléculas de agua de humedad. Esta pérdida representa un 0,3 % y 10 % de la masa total para el compuesto y la PANI de referencia, respectivamente.

El contenido de agua se relaciona con el carácter higroscópico del polímero conductor y es un hecho que no puede ser obviado para la aplicación en baterías de litio. La existencia de agua en el material catódico implica que este permanezca en desecadora por varios días dentro de la cámara seca antes de ensamblar la batería de Li.

Los patrones DRX del óxido de partida, el compuesto y la PANI de referencia se muestran en la figura III.13. En el patrón del compuesto se aprecia la coexistencia de las reflexiones de sus componentes (óxido laminar y PANI), aunque la poca cristalinidad de la PANI patrón enmascara las reflexiones del óxido. Las tres reflexiones características [95, 147, 148]: $16,5^\circ$, $20,1^\circ$ y $25,1^\circ$ en 2θ , de la PANI en su variedad conductora, están presentes en estos esquemas.

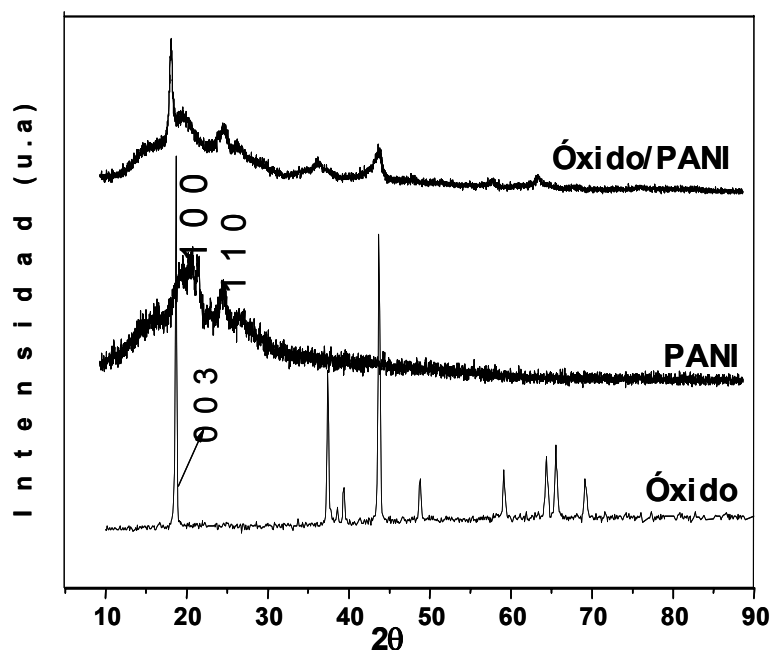


Figura III.13 Patrones de DRX para el óxido de partida $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, la PANI de referencia y el compuesto resultante de la interacción entre ellos: $\text{PANI/LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.

Se hace evidente de la observación, que para el compuesto y la PANI de referencia, la reflexión a $20,1^\circ$ (100) es ligeramente más intensa que la de $25,1^\circ$ (110). De acuerdo a Pouget et al. [153], las intensidades relativas de ambas reflexiones son muy sensibles al ángulo de

inclinación del anillo aromático y la distancia Cl-N (para el dopaje clásico). Por otra parte Xia y Wang [95], plantean que esto probablemente se relacione con un bajo dopaje de la polianilina con el ácido mineral empleado.

En la figura III.14 se muestra una micrografía de TEM realizada al óxido que forma parte del compuesto, donde se aprecia la linealidad de Moiré al ampliar una zona del grano, a partir de la cual se puede descartar la aparente pérdida de la cristalinidad observada por DRX para el mismo.

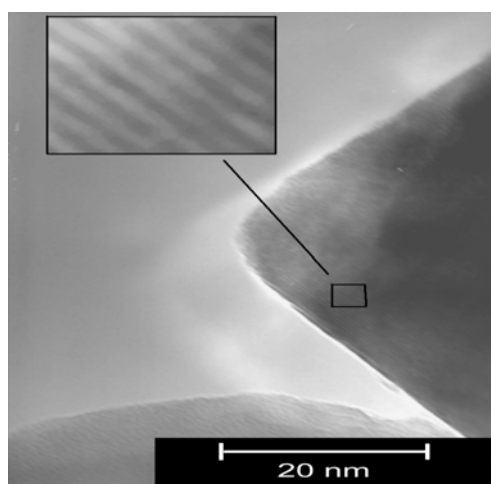


Figura III.14 Micrografía de TEM (800 kx) para una partícula de óxido en el compuesto.

El efecto de ensanchamiento y disminución de la intensidad de las líneas de difracción correspondientes al óxido en el compuesto puede estar relacionado con diversos factores: el tamaño nanométrico de las partículas de óxido (como será visto posteriormente), existencia de dislocaciones, defectos de apilado o tensiones de estas partículas por la acción del polímero y la radiación ultrasónica. Estos aspectos no son objeto de este trabajo y pueden ser investigados en el futuro.

La figura III.15 muestra los espectros obtenidos con la técnica IR ($400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$) para la PANI de referencia y el compuesto. Estos espectros muestran que las cinco bandas

características de la PANI conductora, $\sim 1549\text{ cm}^{-1}$; 1467 cm^{-1} ; 1273 cm^{-1} ; 1100 cm^{-1} y 802 cm^{-1} [105-109, 114-118, 122], aparecen en ambos materiales.

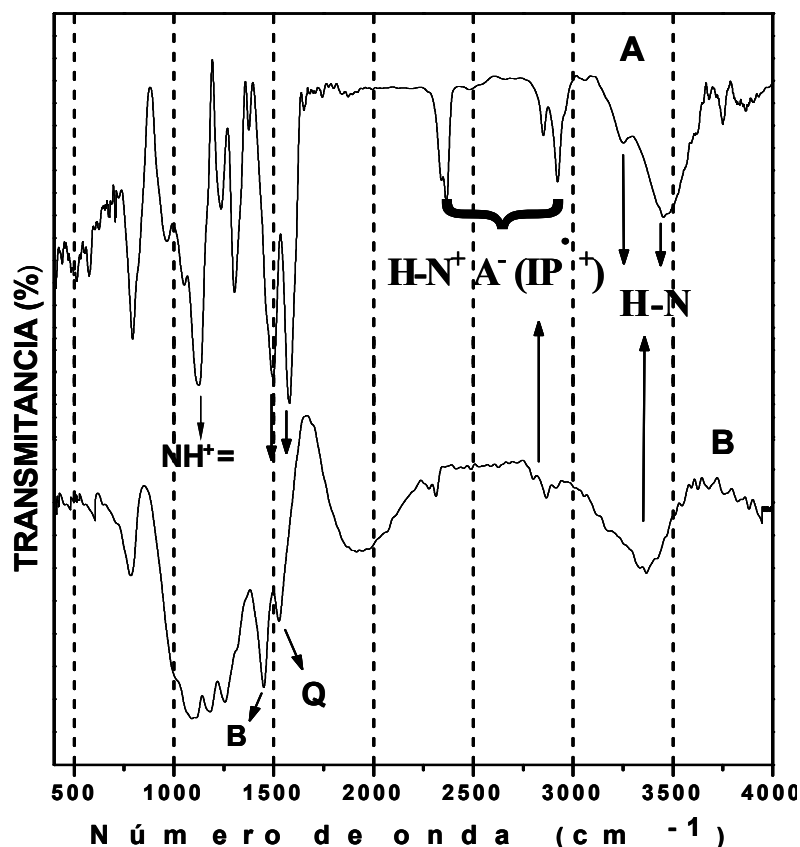


Figura III.15 Espectros de IR en el intervalo de $400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ para el compuesto PANI/LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (A) y la PANI de referencia (B). B y Q representan los anillos bencenoides y quinoides de la PANI.

Las bandas asignadas a deformaciones de los anillos bencenoides (B) y quinoides (Q) aparecen a 1467 cm^{-1} y 1549 cm^{-1} , respectivamente en la PANI de referencia, pero estas bandas se corren a mayores frecuencias (1492 cm^{-1} y 1575 cm^{-1} respectivamente) en el compuesto, invirtiéndose además sus intensidades relativas. Este resultado indica que la PANI que conforma al compuesto es mas rica en unidades oxidadas [105-109, 114-118, 122] que la PANI de referencia, debido al efecto de la interacción óxido-PANI en el compuesto.

El corrimiento de frecuencia IR señalado anteriormente, también es observado para las bandas situadas en la región de 1400-1100 cm^{-1} . Esto indica que dicha interacción también aumenta el grado de delocalización electrónica del polímero en el compósito, no es sorprendente que la banda a 1135 cm^{-1} asignada a las vibraciones de tensión del grupo $-\text{NH}^{+}=\text{}$ (radical catiónico semiquinoide, IP^{2+}), asociado a la conducción de la PANI dopada, es más intensa para el compósito.

Las bandas alrededor de 800 cm^{-1} y 1010-1170 cm^{-1} se asignan a los modos de balanceo fuera de plano y en plano respectivamente de los grupos C-H, lo cual es característico de la paradisustitución en los anillos benzenoides. La banda característica de la vibración de balanceo fuera de plano del anillo benzenoide monosustituido no se aprecia en estos espectros indicando que el grado de polimerización es alto. De la misma forma la banda alrededor de 1300 cm^{-1} , observada en ambos materiales, usualmente se asocia con vibraciones de tensión del grupo C-N de grupos aminos aromáticos secundarios. La banda a 1232 cm^{-1} puede ser asignada a vibraciones de tensión de grupos C-N de especies benzenoides. Algunos autores han interpretado esta banda como evidencia de una estructura bipolarónica, lo cual es característico de la forma conductora de la polianilina. Finalmente, las bandas que aparecen en los intervalos de 2257-2937 cm^{-1} y de 3110-3550 cm^{-1} son características de vibraciones de tensión del grupo NH en diferentes entornos [115], la sal imino-1, 4-fenileno (IP^{+}) y los grupos aminos de los anillos benzenoides.

Si se comparan los espectros de XPS del óxido y el compósito en la figura III.16, puede observarse un ligero corrimiento en las energías de ligadura para todos los elementos, correspondientes al óxido, detectados en el compósito, indicando un cambio de entorno que

afecta a estos elementos. Este corrimiento se invierte para los iones óxidos, cuya energía de ligadura disminuye respecto a la que presenta en el óxido, lo cual es coherente con la interacción superficial entre los componentes del compósito.

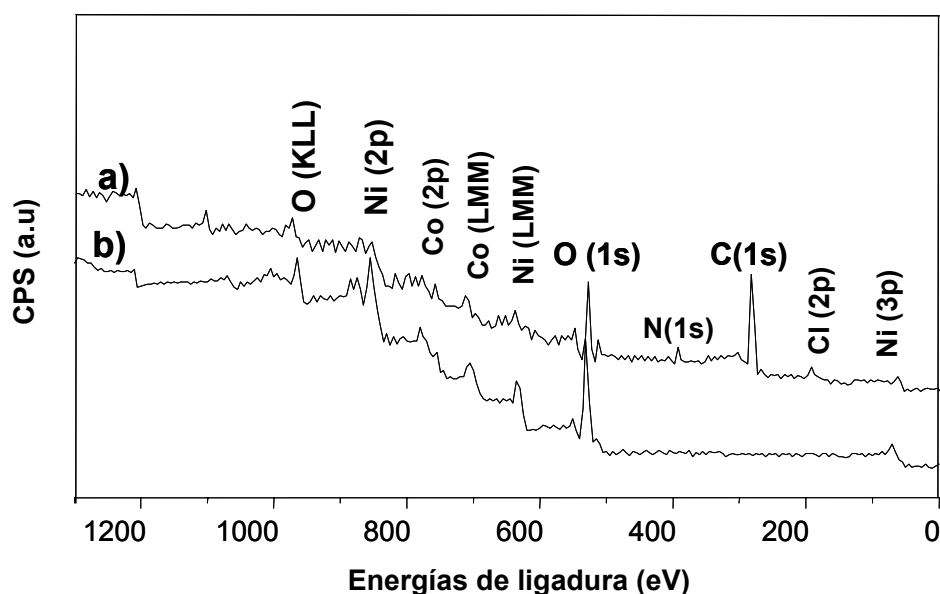


Figura III. 16 Espectros XPS del compósito PANI/LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (a) y del óxido de partida LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ (b)

El estado de oxidación III del Ni (855.9 eV) y el Co (780 eV) en el óxido de partida es preservado en el compósito (856 eV y 780,2 eV respectivamente), indicando que la interacción entre los componentes no produce cambios en el óxido que conforma el compósito.

Una forma muy empleada para caracterizar la PANI conductora se basa en el análisis semicuantitativo de las líneas fotoelectrónicas 1s del N y el C usando un procedimiento de ajuste de una función gaussiana para separar los componentes de las especies químicas. La aplicación de este procedimiento al compósito se resume en la tabla III.6.

Tabla III.6 Contribución de los picos de N, C y O como resultado del ajuste con una función gaussiana de los componentes para los XPS de C (1s) , N (1s) y O (1s) en el compuesto PANI/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂.

Niveles electrónicos	Grupo	Energía de ligadura (eV)	Area de Pico (%)
C(1s)	C-C, C-H	284,6	64
	C-N, C=N	286,3	27
	C-N ⁺ , C=N ⁺	287,6	9
N(1s)	-NH, -N=C	399,5	79
	NH ⁺ (polarón)	401,8	21
O(1s)	R-N-O	532	24

La existencia de especies N⁺ y la poca intensidad de la banda Cl (2p) (lo cual indica bajo dopaje con HCl) [95] así como la existencia de la banda a 530 eV que caracteriza al oxígeno enlazado a materiales orgánicos [115] sugiere una competencia entre los aniones O²⁻ y Cl⁻ en el dopaje de la PANI, lo cual complementa la suposición del dopaje de la PANI por interacción con las partículas de óxido creándose así un puente de transferencia de carga por interacción superficial, lo cual ha sido reportado para otros sistemas [12, 102, 103, 115].

Se puede suponer que cuando la radiación ultrasónica actúa sobre las partículas del óxido, las exfolia por el plano cristalográfico donde los iones están más débilmente enlazados (003), este plano es rico en especies O²⁻, las que pueden interactuar con la PANI, a través del anillo quinoide (radical catiónico semiquinoide). Esto podría explicar con el poco dopaje clásico (con HCl) que se infiere de los DRX.

En la tabla III.7 se muestra la concentración superficial atómica para el óxido de partida $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y el compuesto PANI/ $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, calculadas de la relación de áreas de los picos para cada elemento detectadas por XPS para estas muestras.

Tabla III.7 Concentración atómica superficial para el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y el compuesto PANI/ $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ calculadas a partir del estudio por XPS.

Muestra	Concentración Atómica (%)					
	C	O	N	Cl	Ni	Co
Oxido de partida	-	13,3	-	-	14,9	4,3
Compósito	38,4	4,3	6,8	3,0	4,7	1,4

La relación de concentraciones atómicas Ni/N en el compuesto PANI/ $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ es 0,69, la cual es muy cercana a la relación teórica 0,8 (a partir de las masas molares y de la relación 1:1 óxido/PANI en el compuesto). Este resultado indica que en el compuesto las partículas de óxido no están completamente recubiertas por el polímero, lo cual se complementa con el estudio electroforético realizado al óxido, a la PANI de referencia y al compuesto que aparece en la tabla III.9

Tabla III.8 Resultados de análisis microelectroforético

Materiales	Signo de la Carga superficial	Tiempo (s)	Movilidad electroforética* (m²/Vs)	Potencial Z (V)
Óxido	Negativa	2,6	1,9E-08	- 0,036
PANI de referencia	0	-	-	-
Compósito	Negativa	4,2	1,2E-08	- 0,022

El error en esta medición es del 5 %. *Medida por la ecuación de Smoluchowski (anexo 2).

Este estudio muestra que la carga promedio de las partículas de óxido así como su movilidad disminuye ligeramente con la formación del compósito. El hecho de que las partículas de PANI de referencia sean neutras, descarta cualquier posibilidad de su contribución a la carga negativa y a la movilidad observada en el compósito. Esto indica que, al recubrir las partículas de óxido, la PANI apantalla la carga superficial negativa del óxido, pero solo parcialmente. El hecho de que la superficie del óxido tenga una carga promedio negativa reafirma lo planteado anteriormente sobre la interacción con la carga positiva que se crea en los grupos iminos de la PANI cuando estos son protonados. Estas evidencias pueden explicar la naturaleza de la interacción entre el óxido y el polímero, respecto al comportamiento eléctrico y electroquímico como se verá más adelante.

Una información complementaria sobre la extensión del contacto entre el óxido y el polímero en el compósito puede ser obtenida del análisis del compósito por las técnicas de SEM asistida con análisis de EDX, TEM y AFM-EFM.

De la figura III17-a) puede describirse al compósito como una distribución de partículas de óxido de tamaño submicrométrico en toda la extensión del componente polimérico, sin que se

pueda detectar partículas aisladas de óxido o agregaciones de éstas. Una ampliación con MET, figura III.17-b) muestra que incluso que a escala de 100 nm no se detectan aún las partículas de óxido. Sin embargo, el estudio por EDX de diferentes zonas, atendiendo a diferentes matices de color, en la porción aparentemente polimérica, figura III.17-c) muestra la existencia de Ni y Co aproximadamente en la proporción $\frac{1}{4}$, que es la relación en que estos elementos se encuentran en el óxido de partida. Adicionalmente, del estudio de EDX puede ser apreciado que la concentración de partículas de óxido, referidas a la presencia de Ni y Co, es muy homogénea.

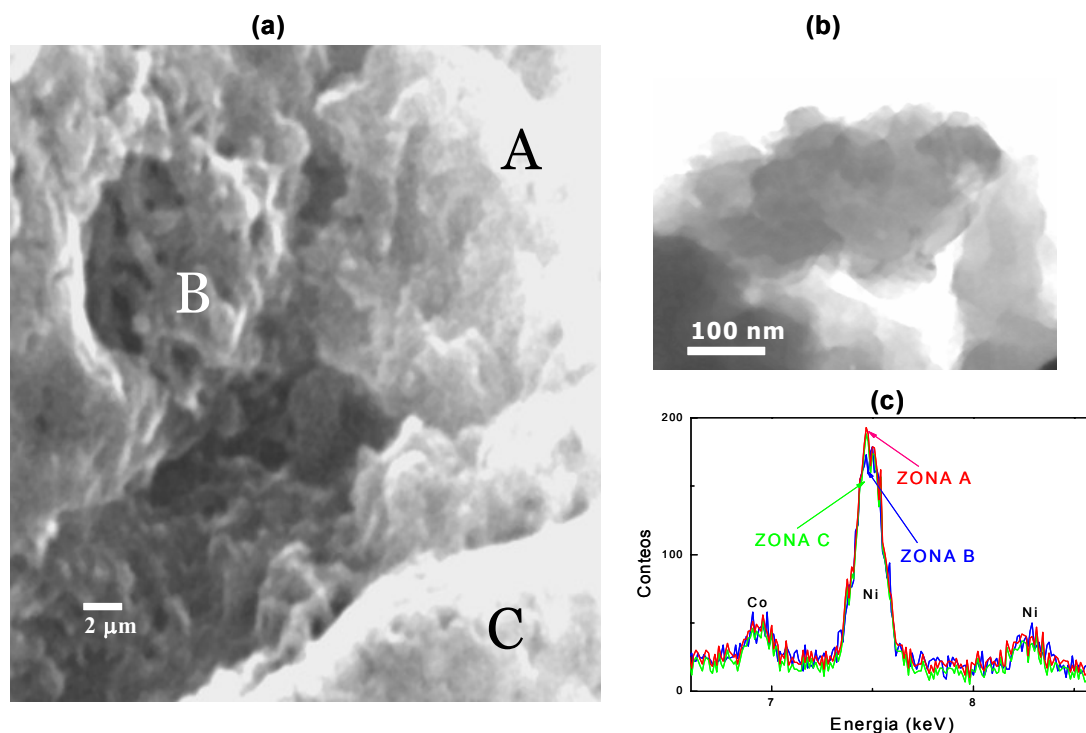


Figura III.17 Micrografías de SEM (a)- asistida con EDX (c) - y TEM (b) para el compuesto PANI/LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂.

Aunque la resolución de la técnica SEM y TEM impiden la identificación de dominios en el compuesto, las imágenes de fase obtenidas por la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM),

figura III.18 (a y b), brindan una resolución inequívoca de las diferentes fases que componen al compuesto. De la micrografía seleccionada puede inferirse que las partículas nanométricas del óxido están (aproximadamente 30 nm) están interconectadas a través del polímero, es decir el polímero se interpone entre las partículas de óxido, aumentando las vías percolativas entre éstas.

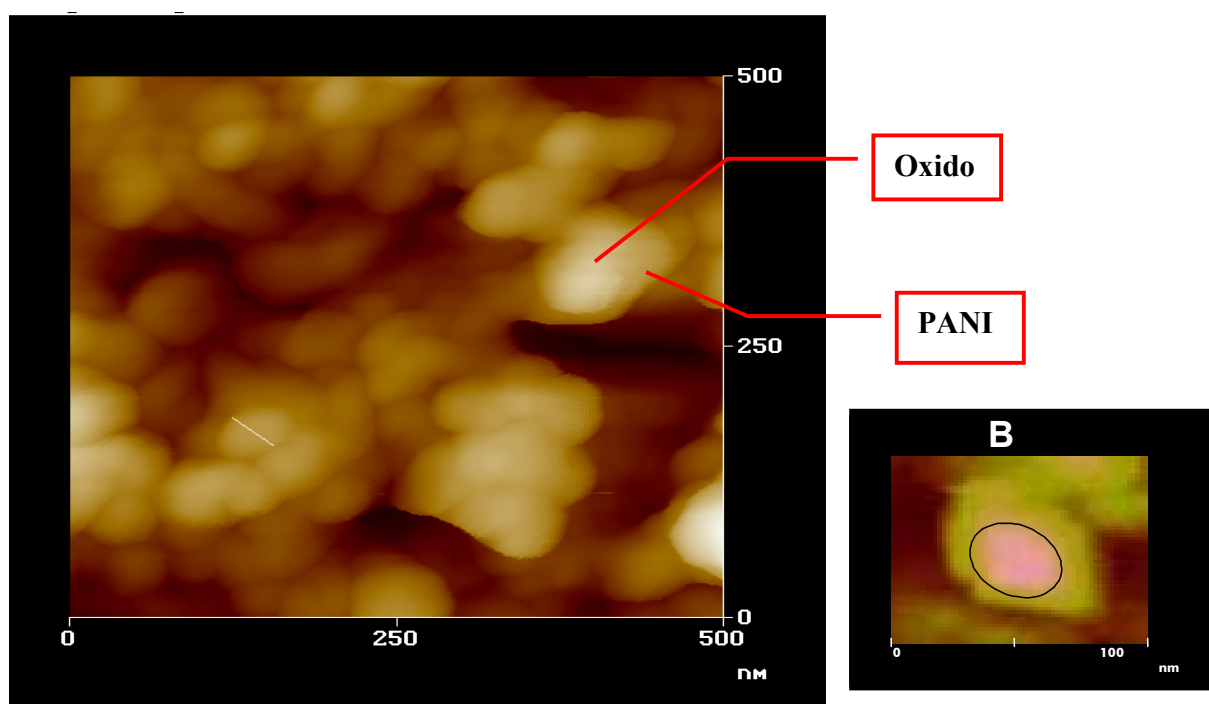


Figura III. 18 (A) Imagen de fase AFM en el modo de contacto para PANI/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ .
(B) Imagen planar EFM para PANI/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ donde aparece la partícula de óxido (contorneada en negro) rodeada de polímero.

La micrografía (B) corresponde a una partícula de óxido rodeada de polímero. Esta imagen se obtuvo con la técnica EFM, la cual tiene la potencialidad de diferenciar diferentes fases de acuerdo a sus conductividades electrónicas, tal diferenciación de conductividades se refleja con diferentes colores. Este resultado permite confirmar la descripción que se ha hecho de la intimidad óxido-polímero en el nuevo material sintetizado.

III.4 Propiedades eléctricas de los materiales catódicos

Las diferencias expuestas anteriormente entre los óxidos sintetizados por ambas vías, en cuanto a composición, orden catiónico y tamaño de partícula, no influyen de manera apreciable en sus respectivos comportamientos eléctricos, como veremos a continuación.

En este sentido la figura III.19, muestra que el poder termoeléctrico es dependiente de la temperatura para ambos tipos de óxido y exhibe valores positivos. Este es un típico comportamiento de semiconductores, donde los portadores de carga son los electrones, cuya concentración aumenta con el aumento de la temperatura [1-2,7, 43].

El hecho de que el signo del Seebeck sea positivo está en total acuerdo con el contenido de Li en estos óxidos, para el cual es imposible el predominio de un mecanismo de pequeño polarón, propio de óxidos de elementos de transición con valencia variable [1-2,7, 21, 26, 27].

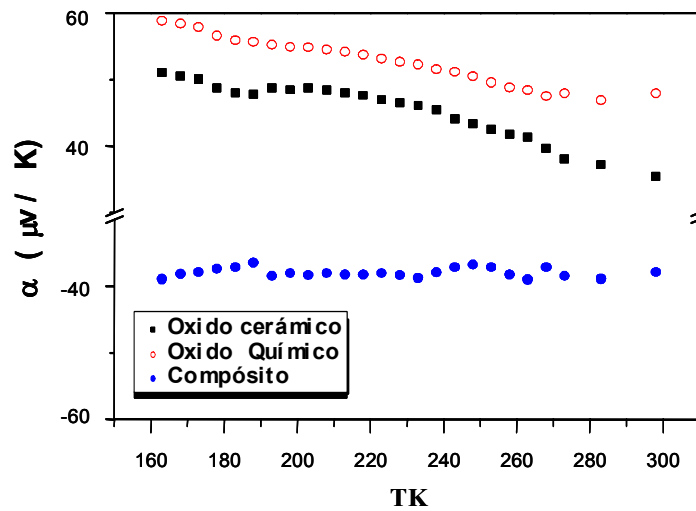


Figura III.19 Variación térmica del poder termoeléctrico con la temperatura para el óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y cerámica de síntesis y el compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$. Estos valores contienen 2% de error.

Un comportamiento bien distinto muestra el compuesto donde la concentración de portadores no es activado con la temperatura y el signo del coeficiente Seebeck es negativo, lo cual indica la prevaencia de un mecanismo de conducción por delocalización de cargas a través de huecos electrónicos.

Teniendo en cuenta que el estado de oxidación del Ni III y el Co III en el óxido se mantiene en el compuesto, según el resultado por XPS mostrado anteriormente, este mecanismo por huecos lo podemos asignar al predominio del mecanismo de conducción polarónico [107, 110, 112, 116, 118, 120] del polímero en el compuesto .

El hecho de que la concentración de portadores en el compuesto no cambie sustancialmente en relación a la concentración de portadores en el óxido, indica que tal y como se esperaba, el polímero conductor no inyecta electrones al sistema, sino que sirve como un puente de transferencia de carga entre las partículas del óxido, este hecho queda mas claro cuando se analiza el comportamiento de la conductividad mostrado en la figura III.20.

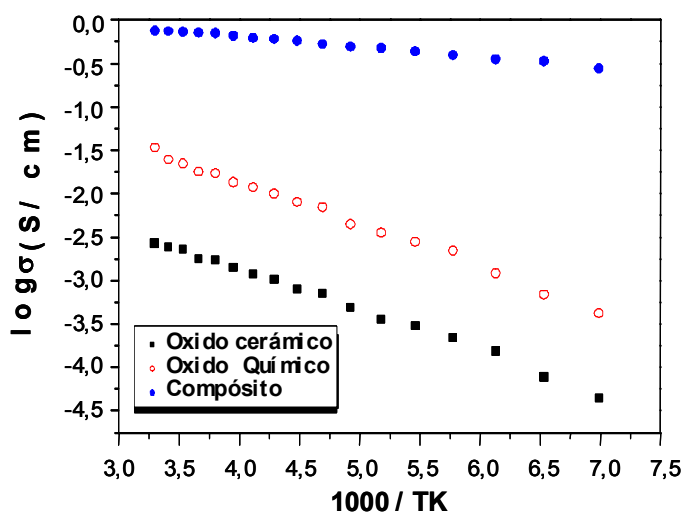


Figura III.20: Variación de la conductividad eléctrica vs. el recíproco de la temperatura para el óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química y cerámica de síntesis y el compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$. Estos valores contienen 2 % de error.

Esta figura muestra que la conducción electrónica aumenta con la temperatura para todos los materiales estudiados, lo cual es típico de semiconductores [1-2,7, 43]. Las energías de activación toman valores de 0,48 eV, 0,43 eV y 0,11 eV para el óxido Li-Ni-Co, obtenido ambas vías de síntesis y para el compuesto respectivamente. La energía de activación tan pequeña, que muestra el compuesto, es típica de una conducción eléctrica por huecos, lo cual reafirma el comportamiento mostrado por el Seebeck.

El hecho de que la conductividad de los óxidos sea pequeña (del orden de 10^{-3} S/cm) a temperatura ambiente en relación al valor que presenta el compuesto (del orden de 10^{-1} S/cm) se explica en primer lugar por la localización electrónica que han referido otros autores [1,2, 6, 7, 10, 27, 28, 30, 31] en esta familia de óxidos cuando la composición de Li es superior a 0.6 moles de Li por fórmula. Sin embargo, para el compuesto se aprecia un comportamiento casi como el de los metales por la alta movilidad electrónica a través de la estructura polarónica del polímero (conducción por huecos), lo cual reafirma que el polímero interacciona superficialmente con las partículas de óxido, proveyendo de caminos percolativos para la conducción de electrones, con una baja concentración de portadores (según el valor del efecto Seebeck) todo lo cual es muy beneficioso para aumentar la conducción de iones Li^+ , como se explicó en el capítulo I.

III.5 Comportamiento electroquímico de los materiales catódicos

III.5.1 Cronopotenciometría (CP)

La figura III.21 muestra el comportamiento electroquímico del óxido mixto Li-Ni-Co obtenido por la vía química (A) y la vía cerámica (B) respectivamente en el primer ciclo de carga/descarga, a una corriente de 30 μA , en el dominio de composición de Li $1 \geq x \geq 0,4$.

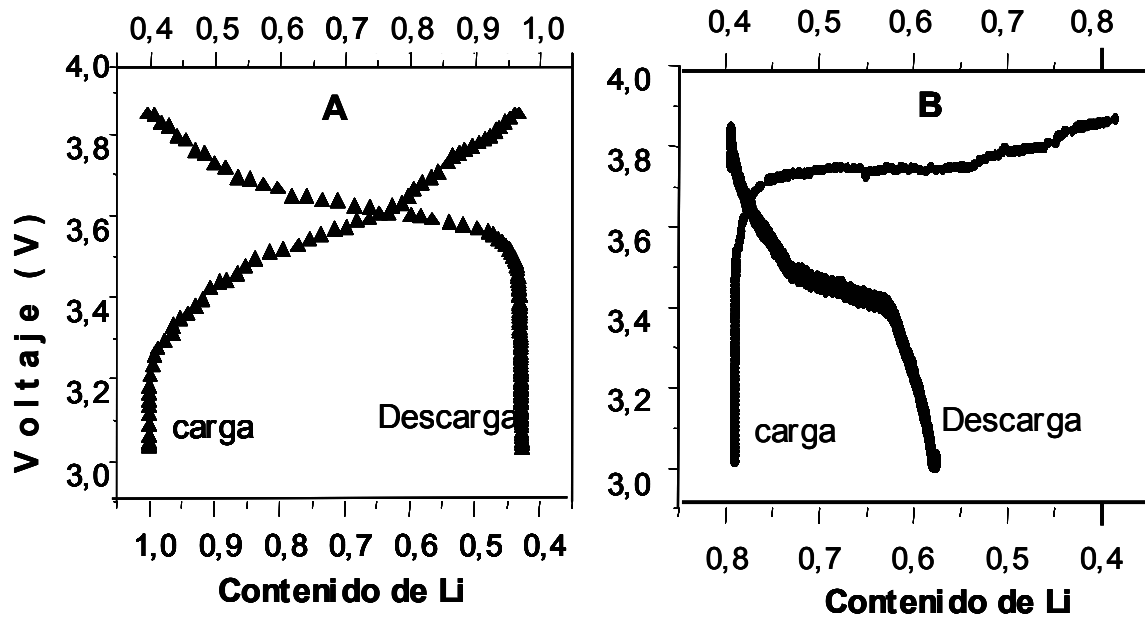


Figura III.21 Primer ciclo carga / descarga (desinserción/reinserción) para la batería Li/LiClO₄ (PC: EC)/óxido Li-Ni,Co, a corriente constante de 30 μ A. A (óxido vía química), B (óxido vía cerámica).

El valor inferior del intervalo (0,4) se escogió de acuerdo al hecho, ampliamente demostrado en la literatura [6, 10, 13, 16] de que ocurre una transformación estructural de trigonal a monoclinica por debajo de este contenido de Li.

El óxido obtenido por la vía cerámica (B) muestra una evidente pérdida de la reversibilidad en el primer ciclo, donde se recupera menos del 50 % del litio extraído en el proceso de carga.

Este es un fenómeno que frecuentemente reportan los investigadores del tema para esta familia de óxidos [16, 20, 21] y se sustenta en la existencia de iones Ni²⁺ en los sitios de Li. Lo que impide la reinserción total de los iones Li⁺ extraídos a sus posiciones de origen. Esto se debe a que, por razones de repulsión electrostáticas, los iones Li⁺ más cercanos a los iones Ni²⁺ son los que preferencialmente difunden en el primer ciclo de carga (oxidación).

La desinserción de los iones Li^+ en el entorno de los Ni^{2+} (0,63 Å) provoca la oxidación de estos a Ni^{3+} (0,56 Å), lo que conduce a la contracción local de los octaedros, impidiendo que los iones Li^+ , por su tamaño (0,74 Å), se puedan reinsertar en sus posiciones iniciales.

Tal pérdida de la reversibilidad del proceso de inserción/desinserción, constituye la principal causa para que aún no se hayan introducido estos óxidos ricos en níquel en la comercialización de cátodos para baterías [3, 7, 18, 19, 21], a pesar de los altos voltajes que generan y la alta conductividad que poseen a temperatura ambiente respecto a otras alternativas.

Sin embargo el óxido obtenido por la vía química (A) muestra que el proceso electroquímico de extracción e inserción de litio es muy reversible para el primer ciclo. La eficiencia coulombica está alrededor de un 96 % (se recupera el 96 % del Li^+ extraído en la carga), lo cual es superior a la eficiencia que muestran composiciones con mayor porcentaje de cobalto [37, 61, 151].

Este hecho constituye un logro en la introducción de esta composición a baterías de litio y responde a la transformación en el orden catiónico y el tamaño de partículas logrado con la aplicación del método del precursor de estado sólido propuesto en este trabajo.

El monótono incremento de la curva de voltaje contra composición sugiere la ocurrencia de una reacción de carga /descarga de tipo monofásica [1, 2, 6], lo cual indica que la extracción e inserción de litio, en el intervalo de composiciones estudiado, ocurre en todo el volumen del material, por lo que en cada momento del proceso existe una sola fase como fue explicado en el capítulo I.

El mejoramiento de la capacidad de inserción y desinserción de Li^+ del compuesto respecto al óxido obtenido por la vía química es evidente en la figura III.22.

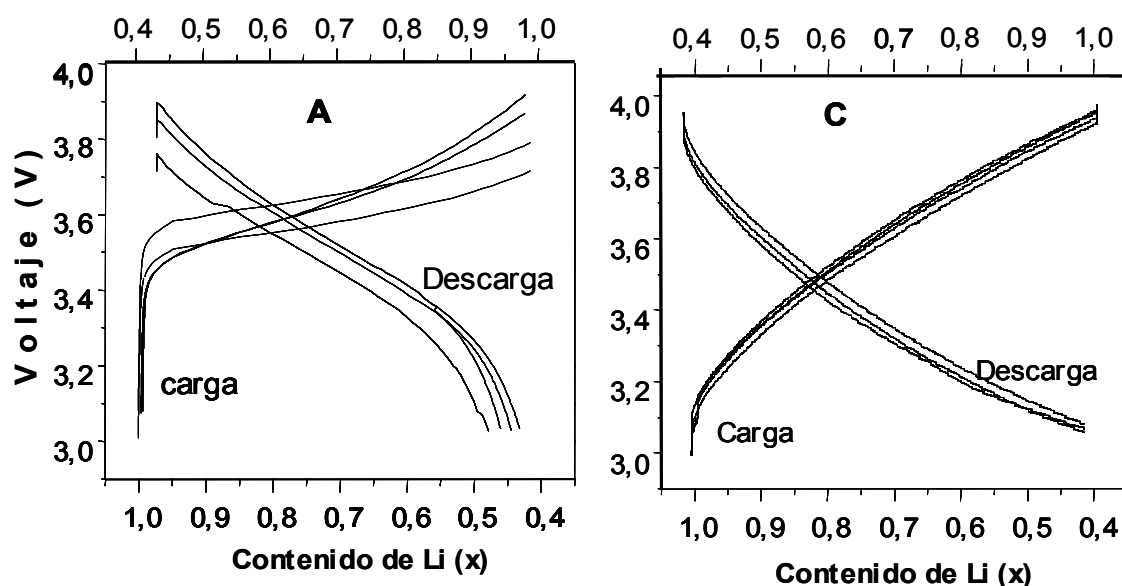


Figura III.22 Curvas carga/descarga de los primeros 4 ciclos para las baterías Li/LiClO₄(PC:EC)/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ (A) y Li/LiClO₄(PC:EC)/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂/PANI (C) a corriente constante de 30 μ A y 100 μ A respectivamente.

Esta figura muestra un experimento de ciclados para cuatro procesos de desinserción (carga) e inserción (descarga) realizados en baterías electroquímicas de litio metálico que operaron con el óxido ordenado LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂ y el compuesto LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂/PANI a corrientes constantes de 30 μ A y 100 μ A respectivamente.

El hecho de haber podido ciclar el prototipo de batería de metal Li, con el compuesto como cátodo, a 100 μ A con una polarización muy baja (del orden de unas décimas de mV) y haberse incrementado la eficiencia coulombica a un 99,5 %, comportamiento muy deseado en baterías, es una consecuencia del mejoramiento de la conductividad electrónica y constituye un logro en la introducción de los óxidos ricos en Ni en baterías recargables de Li. No obstante, debe ser aclarado que para ser propuesto como un cátodo de uso comercial, el compuesto debe mantener las características de ciclados, estudiadas en este trabajo, para un mínimo de 1000 ciclos de carga/descarga.

III.5.2 Valoración Galvanostática Intermitente (GITT)

El mejoramiento en la difusión de Li^+ , dentro de la estructura laminar del óxido obtenido por la vía química, como consecuencia del aporte a la conductividad electrónica por parte del polímero conductor y la mejor percolación entre las partículas de óxido en el compósito, puede ser apreciado en los resultados del cálculo del coeficiente de difusión empleando la técnica de GITT para ambos materiales catódicos.

A partir del proceso de desinserción desde $x = 1$ hasta $x = 0,4$, representado por las curvas de carga continua que aparecen en las figuras anteriores, se obtuvo el grado de inserción más bajo a partir del cual se comenzó la descarga intermitente, es decir, el proceso de reinserción por pasos (de 0.1 Li por fórmula cada vez) para obtener cada composición Li en el cátodo. En cada una de estas composiciones fueron aplicados los pequeños pulsos-relajación necesarios para el cálculo de los coeficientes de difusión en corriente directa.

La derivada numérica (dE/dx) de los potenciales a circuito abierto (V_{oc}), a los cuales la batería relaja después de insertar $x = 0,1 \text{ Li}^+$ en el proceso de descarga intermitente o inserción punto a punto, es uno de los términos necesarios para el cálculo del coeficiente de difusión.

En la figura III.23 se muestran las curvas de pulso-relajación (GITT) para tres grados de inserción en el óxido a partir de las cuales se obtienen las rectas de voltaje en función de la raíz del tiempo (figura III.24), cuya pendiente se denominó B en la ecuación I.13.

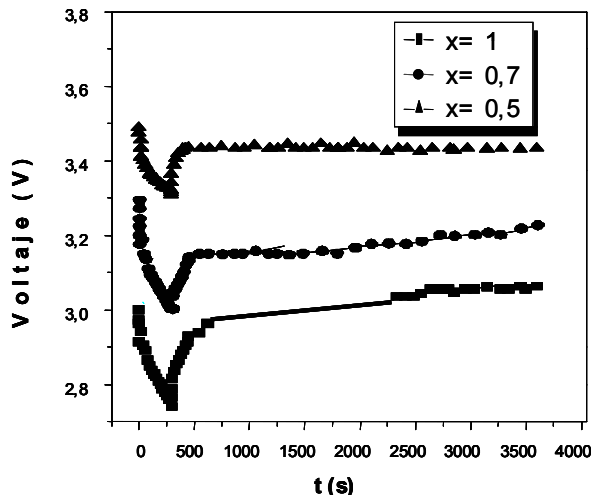


Figura III.23 Curvas de pulso (300 s)-relajación para tres composiciones de Li (x) en el óxido vía química, obtenidas del experimento GITT.

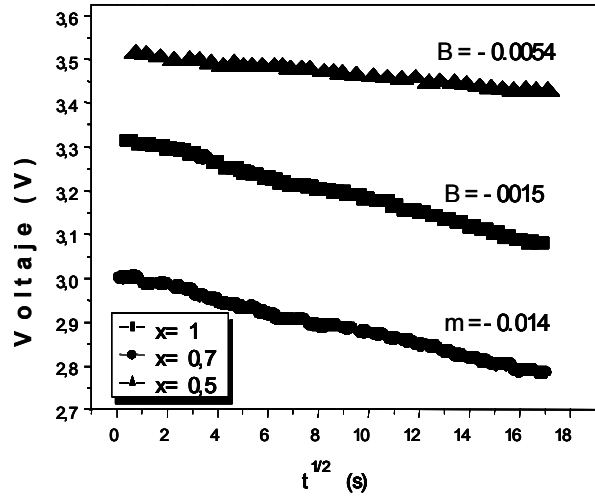


Figura III.24 Voltaje contra la raíz cuadrada del tiempo, a partir del pulso de 300 s de la figura III.23 para el óxido vía química.

En las figuras III.25 y III.26 los correspondientes pulsos GITT y su ajuste lineal para el compuesto.

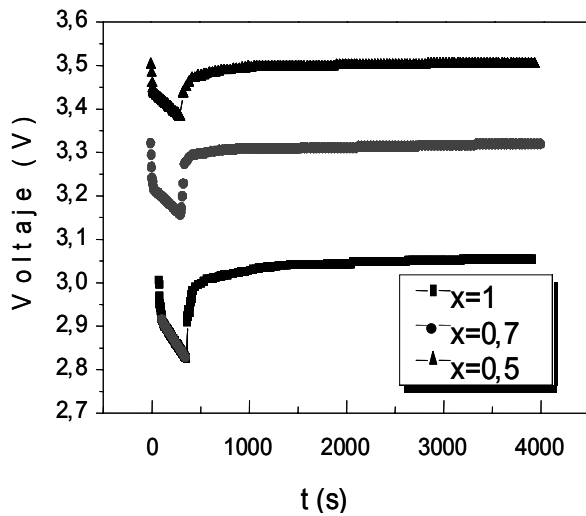


Figura III.25 Curvas de pulso (300 s)-relajación para tres composiciones de Li (x) del compuesto obtenidas del experimento GITT.

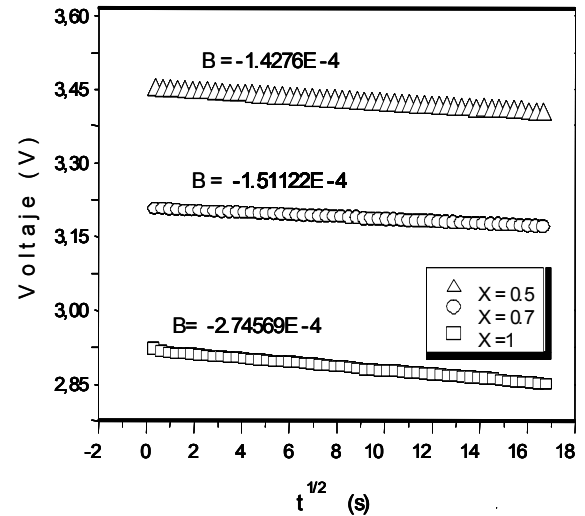


Figura III.26 Voltaje contra la raíz cuadrada del tiempo, a partir del pulso de 300 s de la la Figura III.25 para el compuesto.

A partir del valor de la derivada dE/dx y la pendiente (E vs $t^{1/2}$, B), teniendo en cuenta el área geométrica de los electrodos ($1,32 \text{ cm}^2$) y que el volumen molar para el óxido estudiado es $20,33 \text{ cm}^3/\text{mol}$ (calculado con el valor del volumen obtenido en la refinación estructural y el número de átomos por celda unidad), se determinó el coeficiente de difusión en corriente directa por la ecuación 1.9. Los resultados se muestran en la figura III.27. Como se aprecia de esta figura, el coeficiente de difusión en el compuesto es dos órdenes mayor que el del óxido y está en el orden de los valores más altos reportados para otros materiales hospederos de Li^+ .

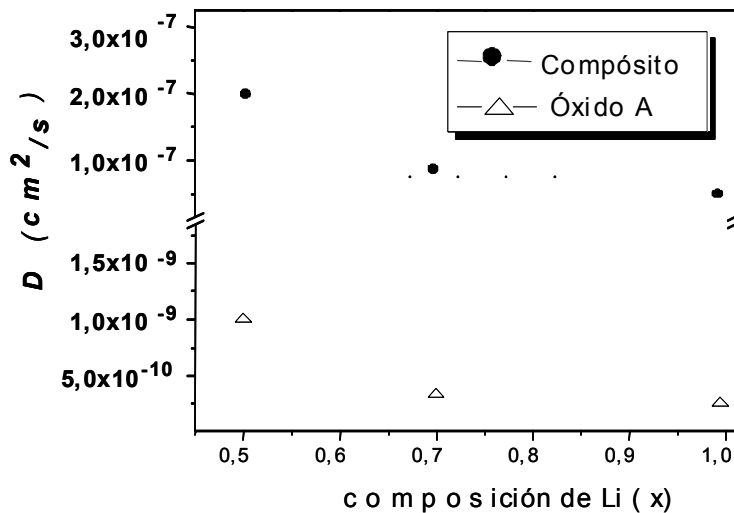


Figura III.27 Valores del coeficiente de difusión de Li^+ en el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ ordenado y el compuesto $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$ calculados por el método GITT. El error para estos valores es de 10 %.

Este mejoramiento en las propiedades de transporte de iones Li^+ es coherente en primer lugar con el aumento de la movilidad de los portadores electrónicos (sin aumentar su concentración), con lo cual se genera un campo eléctrico al interior del electrodo sólido, el cual acelera las especies más lentas y retarda a las más rápidas para mantener la neutralidad de carga, como fue explicado en el capítulo I.

Por otro lado, la posibilidad de que dicho mejoramiento en la difusión de Li^+ se deba a la participación directa del polímero en la reacción redox de inserción/desinserción no queda descartada con los experimentos realizados en este trabajo y es un tema que debe ser investigado en el futuro.

Este incremento en la difusión repercute en que la velocidad de desinserción/inserción de Li^+ (tiempo en horas que demora el material en alcanzar la capacidad de energía máxima teórica a una corriente y masa de material activo dada) disminuye de $C/274$ en el óxido a $C/82$ para el compuesto, lo cual es muy beneficioso para la aplicación en baterías de alta densidad de energía.

III.5.3 Cálculo de parámetros tecnológicos

Los cuatro parámetros tecnológicos calculados para los prototipos de baterías de Li metálico ensambladas con los materiales catódicos obtenidos en este trabajo son: potencial medio de descarga, capacidad de energía gravimétrica, densidad de energía gravimétrica y densidad de potencia, teniendo en cuenta lo expuesto en el epígrafe 1.2 del capítulo I.

Se expone a continuación la metodología para el cálculo de estos parámetros teniendo en cuenta que el procedimiento usualmente no se muestra en la literatura especializada, para lo cual se ha tomado como ejemplo el óxido vía cerámica.

Potencial medio de descarga:

En la figura III.28 se muestra la curva de descarga para el óxido obtenido por la vía cerámica, donde se ha señalado el valor del potencial en el punto medio de la meseta (potencial medio de descarga).

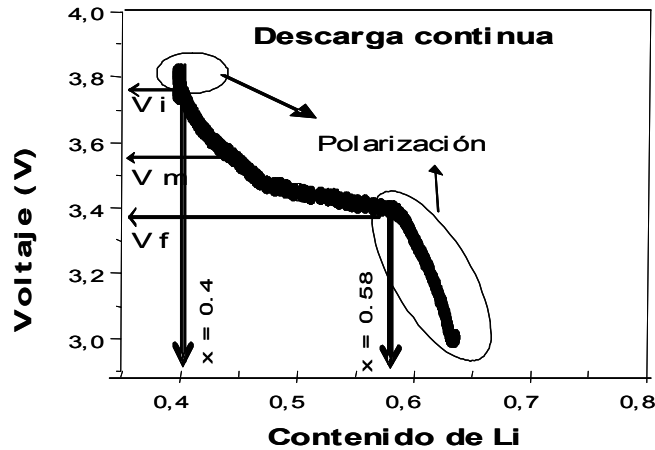


Figura III.28 Curva de descarga continua en el primer ciclo para el prototipo de batería de litio metálico con el óxido cerámico como cátodo. Se representa la polarización como un estado en el que no hay transporte de Li^+ en la interfase electrodo/electrólito.

Es importante referir que no se tiene en cuenta el voltaje correspondiente a la zona de polarización de la batería (señalado en el gráfico) pues esta zona representa un estadio de los iones Li^+ en la interfase electrolito/electrodo [1, 2, 7, 64-66] y por tanto no forma parte del proceso de inserción. Se puede escribir una ecuación para este cálculo que haga más claro el procedimiento:

$$V_m = (V_i + V_f) / 2 \quad (\text{IV.1})$$

donde, V_f es el voltaje final de la curva de descarga, para el cual la batería ha alcanzado su máximo estado de descarga práctico, en este caso para $\text{Li} = 0,58$ y V_i es el voltaje inicial de la curva de descarga, para el cual la batería ha alcanzado su mínimo estado de descarga práctico, en este caso para $\text{Li} = 0,4$. Esta curva muestra un voltaje medio de 3,58 V, el cual será usado para el cálculo de la densidad de energía y de la densidad de potencia.

Capacidad de energía gravimétrica práctica de la batería:

Para el cálculo de la capacidad de energía gravimétrica práctica de la batería a partir de la ecuación I.4, es necesario conocer la capacidad de energía gravimétrica práctica del material catódico (en este caso el óxido cerámico).

Como se expresó en el epígrafe I.1.2, la capacidad de energía gravimétrica práctica del material catódico se calcula: $C_{\text{epm}} = \frac{x \cdot F}{M}$, x es la cantidad de Li^+ insertada en el cátodo a partir de máximo estado de carga, en este caso $x = 0.18$, según la información que muestra la figura III.28, la constante de Faraday (F) expresada en Ah/mol es 26.8 y por último M la masa molar del óxido (97,67 g/mol). Al sustituir estos valores en esta ecuación se obtienen que la capacidad de energía gravimétrica práctica para el óxido cerámico es 49,39 Ah/kg, como veremos posteriormente este valor es menos de la mitad de la capacidad teórica.

El valor de la capacidad de energía gravimétrica práctica (49,39 Ah/kg) y de la capacidad de energía gravimétrica del ánodo de litio metálico (3860 Ah/kg) son entonces sustituidos en la ecuación I.4 para dar un valor de capacidad de energía práctica de la batería de 48,77 Ah/kg).

Densidad de energía gravimétrica:

La densidad de energía gravimétrica de la batería se define como el producto de la capacidad de energía gravimétrica de la batería (48,77 Ah/kg) por el voltaje medio de descarga (3,58 V), al sustituir estos valores en la ecuación I.7 se obtiene un valor de 174.60 Wh/kg.

Densidad de potencia gravimétrica:

La densidad de potencia de la batería se define como el producto del voltaje medio de descarga (3,58 V) por la corriente empleada en la descarga continua de la batería, en este caso

30 μA , entre la masa de material activo, en este caso 50 mg. Al sustituir estos valores en la ecuación I.9 se obtiene una densidad de potencia de 2,148 W/kg.

En la tabla III.9 se muestran los valores de los parámetros tecnológicos calculados para los prototipos de batería de Li ensambladas con el óxido obtenido por la vía cerámica, el óxido obtenido por la vía química y el compuesto respectivamente.

Tabla III.9 Parámetros tecnológicos calculados para los prototipos de baterías de Li estudiados

Materiales catódicos evaluados		Parámetros tecnológicos					
		x	I (μA)	V _m	C (Ah/kg)	E (Wh/kg)	P(W/kg)
Óxido cerámico		0,18	30	3,58	48,77	174,60	2,15
Óxido químico	Número de ciclos 1	0,57	30	3,50	156,4	547,4	2,1
	2	0,56	30	3,50	153,7	538,0	2,1
	3	0,55	30	3,49	150,9	526,6	2,094
	4	0,52	30	3,45	142,7	492,3	2,07
Compósito	Número de ciclos 1	0,59	100	3,53	161,9	571,5	14,12
	2	0,59	100	3,52	161,9	569,9	14,08
	3	0,59	100	3,52	161,9	569,9	14,08
	4	0,59	100	3,52	161,9	569,9	14,08

Nótese como en la batería de Li ensamblada con el óxido cerámico la densidad de energía gravimétrica disminuye en más de la mitad con relación al valor obtenido para la batería ensamblada con el óxido obtenido por el método propuesto en este trabajo.

Esta sustancial mejoría de la densidad de energía gravimétrica de este material está directamente relacionada con el incremento de la cantidad de Li^+ reinsertada en el material activo lo cual es consecuencia de la disminución del desorden catiónico por debajo de un 5 % al aplicar la vía química de síntesis.

Por otro lado se aprecia que la densidad de energía gravimétrica calculada para la batería ensamblada con el compuesto es superior a la calculada para el óxido obtenido por la vía química. Este hecho indica que el mejoramiento en el transporte de carga (aumento en dos órdenes de la conductividad electrónica y la difusión de Li^+) facilita los procesos de desinserción e inserción en la batería, lo cual tiene una especial influencia en la transferencia de iones Li^+ en interfase electrodo-electrólito.

El valor de la densidad de energía obtenido para este última es aproximadamente once veces mayor que la que pueden almacenar las baterías de plomo/ácido que hoy se utilizan en la mayoría de los autos y tres veces mayor que las de Ni/Cd que hoy abundan en Juguetes, lámparas, artículos electrónicos, equipos electrónicos portátiles y otros.

Por otro lado, nótese en la tabla anterior como el incremento en la velocidad de reinsertación (difusión) del Li^+ en el compuesto, respecto al óxido químico, al permitir extraer y reinsertar Li^+ con una corriente relativamente alta (100 μA) en comparación con la que puede ser aplicada en el óxido (30 μA para ambas vías de síntesis) incrementa siete veces la densidad de potencia de la batería. Aunque este valor aun está por debajo de lo deseado para la aplicación en autos (100 W/kg como mínimo), pudiera incrementarse si el nuevo material catódico (compuesto) permitiera la extracción y reinsertación de Li^+ con corrientes iguales o superiores a 1 mA, lo cual debe ser investigado.

III.6 Conclusiones parciales del capítulo

El principal requerimiento para obtener al precursor de estado sólido con la homogeneidad composicional necesaria es el riguroso control del pH. En este sentido, quedó demostrado que a valores de pH diferentes de 7 no se propicia la formación de una única fase de citrato, sino a una mezcla de fases que por descomposición térmica conduce a un óxido desordenado. El tratamiento térmico del precursor debe hacerse a 750 °C durante 16 h y en atmósfera de Li controlada para obtener la estequiometría deseada y favorecer la mayor cantidad de Ni III.

La formación de una dispersión entre las partículas de óxido ordenado $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (activadas superficialmente con ultrasonido) y el monómero (anilina) con aspecto de “tinta” permitió la polimerización de la anilina en presencia de las partículas submicrométricas suspendidas del óxido laminar. El polímero interacciona a nivel superficial con el óxido, rodeándolo sin encapsularlo completamente, sirviendo así como un puente conductor entre las partículas del mismo.

La excelente reversibilidad en los procesos de ciclados en la batería ensamblada con el óxido obtenido por la vía química con respecto al comportamiento del óxido cerámico permite recuperar más del 50 por ciento de la capacidad y la densidad de energía perdida en la batería. Este hecho responde a la transformación en el orden catiónico lograda con la aplicación del método del precursor de estado sólido.

Los resultados de la caracterización eléctrica indican la prevalencia de un mecanismo de conducción por delocalización de cargas a través de huecos electrónicos en el compuesto. Esto sugiere el predominio del mecanismo de conducción del polímero en el compuesto, el cual no inyecta electrones al sistema sino que sirve como un puente de transferencia de carga entre las

partículas del óxido proveyendo caminos percolativos para la conducción de electrones en el material catódico. El hecho de haberse incrementado la eficiencia coulombica a un 99,5 % y el valor del coeficiente de difusión en dos órdenes en el compuesto respecto al óxido de partida, es una consecuencia del mejoramiento de la conductividad electrónica y repercute en el incremento de la densidad de potencia. El valor de la densidad de energía gravimétrica calculada en este trabajo para la batería ensamblada con el compuesto en función de cátodo (569,9 Wh/kg) es superior al valor teórico que ofrece el LiCoO_2 (532 Wh/kg) [1, 2, 5-47], único óxido comercializado de la familia $\text{Li}_{1-x}\cdot\text{Ni}^{2+}_{2x}\cdot\text{Ni}^{3+}_{1-y-x}\cdot\text{Co}^{3+}_y\text{O}_2$. Esto significa un aporte significativo en la introducción de los óxidos ricos en níquel, menos caros, menos tóxicos y más adecuados para funcionar con los electrolitos no acuosos que hoy se conocen.

Los resultados expuestos en este capítulo fueron publicados como indican las referencias 11, 13, 48 y 126 de este trabajo.

Conclusiones

CONCLUSIONES

1. Se ha obtenido por primera vez un precursor por vía química, $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ de composición homogénea, que por descomposición térmica a $750\text{ }^\circ\text{C}$, por 16 h y en atmósfera de Li controlada, propicia el ordenamiento catiónico deseado para el óxido $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$.
2. El óxido ordenado $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, en comparación con el mismo material obtenido por la tradicional vía cerámica, muestra mejores características estructurales, morfológicas y electroquímicas, lo que se ve reflejado en una recuperación de la capacidad gravimétrica y la densidad de energía en un 96 por ciento del valor teórico.
3. Se ha desarrollado un efectivo método en la preparación de un nuevo microcompósito, $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2/\text{PANI}$ para baterías de Li. En este material catódico el polímero interacciona a nivel superficial con el óxido, recubriéndolo parcialmente y sirviendo como un puente de transferencia de cargas entre las partículas del mismo.
4. La conducción electrónica en el microcompósito es dos órdenes superior a la del óxido de partida, mostrando la prevalencia de un mecanismo de conducción por delocalización de cargas a través de huecos electrónicos propio del polímero conductor.
5. El incremento en dos órdenes del valor de la difusión de Li en el compósito respecto al óxido de partida, repercute en la recuperación del 99,5 % de la capacidad de energía gravimétrica y la densidad de energía, así como en el incremento de la densidad de potencia en siete veces.

RECOMENDACIONES

RECOMENDACIONES

- 1- Esclarecer la participación directa del polímero en la reacción redox de inserción/desinserción.
- 2- Ciclar la batería Li/LiClO₄(PC:EC)/LiNi_{0,8}Co_{0,2}O₂/PANI con corrientes superiores a 100 μ A y con más de 1000 de ciclos de carga/descarga continua.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REREFENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cristian, J. and Stoyanov, Z., *Materials for lithium batteries*, edited by J. Cristian, Kluwer, Boston, 2000.
2. Cristian, J. and Gholam, N., *Solid State Batteries: Materials Design and Optimization*, Kluwer, Boston, 1994.
3. TARASCON, J.M. and ARMAND, M., "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries". *Nature*. 414, 359 - 367, 2001.
4. Pistoia, G., *Lithium Batteries: Science and Thechnology*, Gholam-Abbas, New York, 2003.
5. Schalkwijk, G., *Advances in Lithium-Ion Batteries*, Springer Press., New York, 2002.
6. Whittingham, M.S., "Lithium Batteries and Cathode Materials". *Chem. Rev.* 104, 4271-4301, 2004.
7. Julien, C. and Stoyanov, Z., *Materials for Lithium-Ion Batteries*, in 3. *High Technology.*, Nato Science Series, London, 2000.
8. Müller-Warmuth, W. and Schöllhorn, R., "Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures", in *Progress in Intercalation Research*, W.S. Müller-Warmuth, R. (Eds.), Academic Press, London, 2002.
9. Liu, H., Wu, Y.P., Rahm, E., Holze, R. and Wu, H.Q., "Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods". *Journal of Solid State Electrochemistry*. 8 (7), 450 - 466, 2004.
10. Fey, G.T., Subramanian, V. and Lu, C., "Tartaric acid-assisted sol-gel synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ and its electrochemical properties as a cathode material for lithium batteries". *Solid State Ionics*. 152-153, 83- 90, 2002.
11. **Mosqueda**, Y., Pérez-Cappe, E., Ruiz-Hitzky, E. and Aranda, P., "Preparation of $\text{Li}_{10.7}\text{Ni}_{10.8}\text{Co}_{10.2}\text{O}_{20}$ electrode material from a new Li-Co-Ni mixed citrate precursor". *Eur. J. Inorg. Chem.* 13, 2698-2705. 2005.

12. Gomez-Romero, P., "Hybrid Organic-Inorganic Materials– In Search of Synergic Activity". *Adv. Mater.* 13 (3), 163-174, 2001.
13. **Mosqueda**, Y., Pérez-Cappe, E., Arana, J. and Souza, E., "Improvement of transport properties of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2$ oxide in the formation of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2})\text{O}_2/\text{PANI}$ composite.". *J. Phys. Stat. Sol C.* 2(10), 3774-3777, 2005.
14. Kuwabata, S., Masui, S., Hidemasa, T. and Hiroshi, Y., "Charge–discharge properties of chemically prepared composites of V_2O_5 and polypyrrole as positive electrode materials in rechargeable Li batteries". *Electrochimica Acta.* 46, 91–97, 2000.
15. Adebahr, J., Best, A.S., Byrne, N., Jacobsson, P., MacFarlane, D. and Forsyth, M., "Ion transport in polymer electrolytes containing nanoparticulate TiO_2 : The influence of polymer morphology". *Chem. Phys.* 5 (4), 720 - 725, 2003.
16. Beleze, F.A. and Zarbin, A.J.G., "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrids Formed Between Conducting Polymers and Crystalline Antimonic Acid". *J. Braz. Chem. Soc.* 12, 542-547, 2001.
17. Aranda, P., **Mosqueda**, Y., Pérez-Cappe, E. and Ruiz-Hitzky, E., "Electrical characterization of PEO-clay nanocomposites prepared by microwave irradiation". *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics.* 41, 3249-3263, 2003.
18. Brandt, K., "Historical development of secondary lithium batteries". *Solid State Ionic*". 69, 173-183, 1994.
19. Ohzuku, T. and Ueda, A., "Why transition metal (di) oxides are the most attractive materials for batteries". *Solid State Ionics.* 69, 201-211, 1994.
20. Manthiram, A. and Kim, J., "Low temperature synthesis of insertion oxides for lithium batteries". *Chem. Mater.* 10, 2895-2909, 1998.
21. Thackeray, M., "Structural considerations of layered and spinel lithiated oxides for lithium ion batteries". *J. Electrochem. Soc.* 142, 2558-2563, 1995.
22. Chebiam, R.V., Prado, F. and Manthiram, A., "Structural Instability of Delithiated $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Cathodes". *Journal of Electrochemical Society.* 148, A49-A53, 2001.

-
-
23. Cho, J., Kim, G. and Lim, H., "Effect of Preparation Methods of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ Cathode Materials on Their Chemical Structure and Electrode Performance". *J. Electrochem Soc.* 146, 3571-3576, 1999.
 24. Zhecheva, E. and Stoyanova, R., "Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO_2 by Co-substitution". *Solid State Ionic.* 66, 143-145, 1993.
 25. Stoyanova, R., Zhecheva, E., Alcántara, R., Labela, P. and Tirado, J.-L., "EPR studies of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ solid solutions". *Solid State Communications.* 102 (6), 457-462, 1997.
 26. Alcántara, R., Morales, J., Tirado, J., Stoyanova, R. and Zhecheva, E., "Structure and electrochemical properties of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ ". *J. Electrochem. Soc.* 142, 3997-4005, 1995.
 27. Saadoun, I. and Delmas, C., "On the $\text{Li Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ system". *J. Solid. State. Chem.* 136, 8-15, 1998.
 28. C. Gendron, F., Castro, S., Popova, E., Ziolkiewicz, S., F.Soulette and Julien, C., "Magnetic and electronic properties of lithium cobalt oxide substituted by nickel". *Solid State Ionics.* 157, 125– 132, 2003.
 29. Mazas, D., Senaris, M., Castro, S., Camacho, M. and Julien, C., "Li $\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode materials synthesized wet chemistry, in *Materials for lithium batteries. Nato science series 3 high technology*, C. Julien, Z. Stoyanov, Editor. Kluwer, Boston. 549-555, 2000,
 30. Molenda, J., Wilk, P. and Marzec, J., "Electronic and electrochemical properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ cathode material". *Solid State Ionics.* 157, 115– 123, 2003.
 31. Wilk, P., Marzec, J. and Molenda, J., "Structural and electrical properties of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ". *Solid State Ionics.* 157, 109– 114, 2003.
 32. Gnanasekar, K.I., Cathrino, H.A., Jiang, J.C. and Mrse, A.A., "Nanocrystalline $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0,3$) for Li-ion batteries". *Solid State Ionics.* 148, 299– 309, 2002.

-
-
33. Nagaura, T. and Tozawa, K., "Lithium ion rechargeable battery". Prog. Batteries Solar Cells. 9, 209, 1990.
 34. Julien, C.M., "Local cationic environment in lithium nickel-cobalt oxides used as cathode materials for lithium batteries". 136-137, 887-896, 2000.
 35. Julien, C.M. and Massot, M., "Spectroscopic studies of the local structure in positive electrodes for lithium batteries". Phys. Chem. 4 (17), 4226 - 4235, 2002.
 36. Choy, J.-H., Han, Y.-S., Kim, J.-T. and Kim, Y.-H., "Citrate route to ultra-fine barium polytitanates with microwave dielectric properties". J. Mater.Chem. 5, 57-63, 1995.
 37. Julien, C., L. El-Farh, et al. "Studies of Li Ni_{0,6}Co_{0,4}O₂ cathode material prepared by the citric acid-assisted Sol-Gel method for lithium batteries" J. So-Gel Science and Technology 15: 63-72, 1999.
 38. West, A.R., Solid State Chemistry and its Applications, JOHN WILEY & SONS, New York., 1998.
 39. Zboril, R., Mashlan, M. and Petridis, D., Chemistry of Materials, JOHN WILEY & SONS, New York, 2002.
 40. Zhecheva, E., Stoyanova, R., Gorova, M., Alcántara, R., Morales, J. and Tirado, J.L., "Lithium-cobalt citrate precursors in the preparation of intercalation electrode materials". Chem. Mater. 8, 1429-1440, 1996.
 41. Kim, D., Sun, Y., "Effect of mixed solvent electrolytes on cycling performance of rechargeable Li/LiNi_{0,5}Co_{0,5}O₂ cells with gel polymer electrolytes". Solid State Ionics. 111, 243-252, 1998.
 42. Cho, J., Jung, H., Park, Y., Kim, G and Lim, H., "Electrochemical properties and thermal stability of Li cathode".147, 15-20, 2000.
 43. Cox, P. A., Transition Metal Oxide. Chapter 2. First ed., CLARENDON. .New York, 1992.
 44. Sebastian, L., Litty and Gopalakrishnan, J., "Lithium ion mobility in metal oxides: a materials chemistry perspective". J. Mater. Chem. 13 (3), 433-441, 2003.

-
-
45. Levi, M. and Aurbach, D., "Frumkin intercalation isotherm- a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review". *Electrochem. Acta.* 45, 167-185, 1999.
46. Chang, S., Ménétrier, M., Delmas, C. and Chaminade, J., "Li diffusion in a LiMO_2 based electrode". *J. Electrochem. Soc.* 138 (5), 1209-1211, 1995.
47. Skundin, A.M., Efimov, O.N. and Yarmolenko, O.g.V., "The state-of-the-art and prospects for the development of rechargeable lithium batteries". *Russ. Chem. Rev.* 71 (4), 329-346, 2002.
48. **Mosqueda**, Y., E. Pérez-Cappe, et al., "Preparation and characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{PANI}$ microcomposite electrode materials under assisted ultrasonic irradiation." Aceptado en *J. Solid State Chem.* (2005).
49. Lee, D., Lee, S.-H., Char, K. and Kim, J., "Expansion distribution of basal spacing of the silicate layers in polyaniline/ Na^+ -montmorillonite nanocomposites monitored with X-ray diffraction". *Macromol. Rapid Commun.* 21, 1136–1139, 2000.
50. Ruiz-Hitzky, E. and Aranda, P., *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Willey & Sons, West Sussex, 2000.
51. Kawaoka, H., Hibino, M., Hou, H.Z. and Honma, I., "Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery". *Journal of Power Sources.* 125, 85-89, 2004.
52. Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z. and Liang, Y., "A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries". *J. Electrochemical and Solid-State Letters.* 2 (11), 547-549, 1999.
53. Kanatzidis, M.G., Wu, C.-G., Marcy, H.O. and Kannewurf, C.R., "Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels". *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 4139-4141, 1989.
54. Leroux, F., KoeneB, E. and Nazar, L.F., "Electrochemical Lithium Intercalation into a Polyaniline/ V_2O_5 Nanocomposite". *J. Electrochem. Soc.* 143, 181-182, 1996.

-
-
55. Jung, J.-B., Lee, C.-H., Kim, J.-W. and Suh, K.-D., "Electrorheological Properties of Suspensions of Monodispersed Micron-Sized Polyaniline Composite Particles". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 40, 1163–1170, 2002.
56. Kumar, R.V., Mastai, Y., Diamanta, Y. and Gedanken, A., "Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix". *J. Mater. Chem.* 11, 1209-1213, 2001.
57. Fonseca, C.P. and Neves, S., "The usefulness of a LiMn₂O₄ composite as an active cathode material in lithium batteries". *Journal of Power Sources*. 135 (1-2), 249-254, 2004.
58. Orsini, F.e.a., "In situ SEM study of the interfaces in plastic lithium cells". *J. Power Sources*. 81-82, 918-921, 1999.
59. Armand, M., "Materials for Advanced Batteries", in D.W. Murphy, J. Broadheat, B. C. H. Steele (eds), New York, 1980.
60. Inaguma, Y., Okuyama, N., Atsumi, Y. and Katsumata, T., "Mg²⁺ ion-exchange with the Li⁺ ion in a fast Li ion-conducting perovskite La_{0,55}Li_{0,35}TiO₃". *Chem. Lett.* 1106 - 1107, 2002.
61. Chang, C., Scarr, N. and Kumta, P., "Synthesis and electrochemical characterization of LiMO₂ (M = Ni, Ni_{0,75}Co_{0,25})". *Solid State Ionics*. 112, 243-252, 1998.
62. Mather, G.C., Dussarrat, C., Etourneau, J. and West, A.R., "A review of cation-ordered rock salt superstructure oxides". *J. Mater. Chem.* 10 (10), 2219 - 2230, 2000.
63. Moore, R. and White, W., "Study of order- disorder in rock-salt-related structure by infrared spectroscopy". *J Amer. Ceram.* 53, 679-682, 1970.
64. Venz, A.V.d. and Ceder, G., "Lithium Diffusion in Layered Li_xCoO₂". *Electrochemical and Solid-State Letters*. 3 (7), 2000.
65. Shaju, K.M., Subba Rao, G.V. and Chowdari, B.V.R., "Electrochemical Kinetic Studies of Li-Ion in O₂ Structured Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O₂ and Li_{2/3}(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O₂ by EIS and GITT". *J. Electrochem. Soc.* 150 (1), A1-A13, 2003.

-
-
66. Bueno, P.R. and Leite, E.R., "Nanostructured Li Ion insertion electrodes.1. Discussion on fast transport and short path for ion diffusion". *J. Phys.Chem. B.* 107, 8868-8877, 2003.
67. Carlier, D., Menetrier, M. and Delmas, C., "Li MAS NMR study of electrochemically deintercalated $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,7}\text{O}_2$ phases: evidence of electronic and ionic mobility, and redox processes". *J. Mater. Chem.* 11, 594-603, 2001.
68. Goldner, R. B., Liu, T., Slaven, S., "A transient method for measuring diffusion coefficients of thin film battery electrodes". *J. Electrochem. Soc.* 143, L129-L130, 2003.
69. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J.-M., "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries". *Nature.* 407, 496 - 499, 2000.
70. Julien, C., Letranchant, C., Rangan, S., Lemal, M., Ziolkiewicz, S., Castro-Garcia, S., El-Farh, L. and Benkaddour, M., "Layered $\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$ cathode materials grown by soft-chemistry via various solution methods". *Mater.Sci. Eng. B.* 76, 145-151, 2000.
71. Lu, C.-H. and Lee, W.-C., "Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction". *J. Mater. Chem.* 10, 1403 -1407, 2000.
72. Rohmer, M.-M. and Bénard, M., "Bond-stretch isomerism in strained inorganic molecules and in transition metal complexes: a revival?". *Chem. Soc. Rev.* 30 (6), 340 - 354, 2001.
73. Matzapetakis, M., Dakanali, M., Raptopoulou, C., Tangoulis, V., Terzis, A., Moon, N., Giapintzakis, J. and Salifoglou, A., "Synthesis, spectroscopic, and structural characterization of the first aqueous cobalt(II)-citrate complex: toward a potentially bioavailable form of cobalt in biologically relevant fluids.". *J Biol Inorg Chem.* 5(4), 69-74, 2000.

-
-
74. Campi, E., Ostacoli, G., Meirone, M. and Saini, G., "Stability of the complex of tricarballic and citric acids with bivalent metal ions in aqueous solution". I. *Inorg. Nucl. Chem.* 26, 553-564, 1964.
75. Battaglia, L., Corradi, A., Marcotrigiano, G., Menabue, L. and Pellacani, G., "Effect of amines and amino acid coordination on transition metals". *J. Am. Chem. Soc.* 142, 2663-2669, 1980.
76. Thornton, C., P. "Transition Carboxylate complexes". *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20, 29, 1997.
77. Martell, A. and Smith, R., *Critical stability Constants*, Plenum Press, New York, 1980.
78. Petrukhina, A., Ionov, M., Prozorovskii, E., Molchanov, V., Tat'yanina, I. and Torchenkova, E., "Complexation of Nickel(II) with the Heteropoly Anions". *Soviet J. Coord. Chem.* 14, 855-860, 1988.
79. Yamaguchi, N.U., Scheinost, A.C. and Sparks, D.L., "Surface-Induced Nickel Hydroxide Precipitation in the Presence of Citrate and Salicylate". *J. Soil Sci. Soc. Am.* 65, 729-736, 2001.
80. Kawaoka, H., Hibino, M., Hou, H.Z. and Honma, I., "Sonochemical synthesis of amorphous manganese oxide coated on carbon and application to high power battery". *J. Power Sources.* 125, 85-89, 2004.
81. Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z. and Liang, Y., "A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries". *J. Electrochem. and Solid-State Letters.* 2 (11), 547-549, 1999.
82. Kanatzidis, M.G., Wu, C.-G., Marcy, H.O. and Kannewurf, C.R., "Conductive-polymer bronzes. Intercalated polyaniline in vanadium oxide xerogels". *J. Amer. Chem. Soc.* 111, 4139-4141, 1989.
83. Leroux, F., Koene, E. and Nazar, L.F., "Electrochemical Lithium Intercalation into a Polyaniline/V₂O₅ Nanocomposite". *J. Electrochem. Soc.* 143, 181-182, 1996.

-
-
84. Harreld, J., Wong, H.P., Dave, B.C., Dunn, B. and Nazar, L.F., "Synthesis and properties of polypyrrole–vanadium oxide hybrid aerogels". *Journal of Non-Crystalline Solids*. 225, 319–324, 1998.
85. Roy, B.C., Gupta, M.D., Bhowmik, L. and Ray, J.K., "Synthesis and characterization of poly(2,5 dimethoxyaniline) and poly(aniline-Co-2,5 dimethoxyaniline): The processable conducting polymers". *Bull. Mater. Sci.* 24, 389–396, 2001.
86. Jung, J.-B., Lee, C.-H., Kim, J.-W. and Suh, K.-D., "Electrorheological Properties of Suspensions of Monodispersed Micron-Sized Polyaniline Composite Particles". *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*. 40, 1163–1170, 2002.
87. Kumar, R.V., Mastai, Y., Diamanta, Y. and Gedanken, A., "Sonochemical synthesis of amorphous Cu and nanocrystalline Cu₂O embedded in a polyaniline matrix". *J. Mater. Chem.* 11, 1209-1213, 2001.
88. Ji, K.-S., Moon, H.-S., Kim, J.-W. and Park, J.-W., "Role of functional nano-sized inorganic fillers in poly(ethylene) oxide-based polymer electrolytes". *Journal of Power Sources*. 117 (1-2), 124-130, 2003.
89. Zhang, C.-W., Wang a, C., Appleby, A.J. and Little, F.E., "Composite doped emeraldine–polyethylene oxide-bonded lithium-ion nano-tin anodes with electronic–ionic mixed conduction". *J. Solid State Ionics*. 150, 383– 389, 2002.
90. Birera, O., Suzera, S., Sevilb, U.A. and Guvenb, O., "UV–Vis, IR and XPS analysis of UV induced changes in PVC composites". *Journal of Molecular Structure*. 482–483, 515–518, 1999.
91. Boehme, J.L., Mudigonda, D.S.K. and Ferraris, J.P., "Electrochromic Properties of Laminate Devices Fabricated from Polyaniline, Poly(ethylenedioxythiophene), and Poly(N-methylpyrrole)". *Chem. Mater.* 13, 4469-4472, 2001.
92. Bormashenko, E., Pogreb, R., Sutovski, S., Shulzinger, A., Sheshnev , A. and Gladkikh , A., "Preparation of Se-doped polyaniline emeraldine base films". *Synthetic Metals*. 139, 321-325, 2003.

-
-
93. Kim, J.-W., Shim, J.-W., Bae, J.-H., Han, S.-H., Kim, H.-K., Hak-Hee, I.-S.C. and Suh, K.K.-D., "Titanium dioxide/poly(methyl methacrylate) composite microspheres prepared by in situ suspension polymerization and their ability to protect against UV rays". *Colloid Polym Sci.* 280, 584-588, 2002.
 94. Park, J.-E., Atobe, M. and Fuchigami, T., "Sonochemical Synthesis of Inorganic–Organic Hybrid Nanocomposite Based on Gold Nanoparticles and Polypyrrole". *Chemistry Letters.* 34, 96-97, 2005.
 95. Xia, H. and Wang, Q., "Ultrasonic irradiation: A novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites". *Chem. Mater.* 14, 2158-2165, 2002.
 96. Zhao, L., Clapsaddle, B.J., Satcher, J.H., Schaefer, D.W. and Shea, K.J., "Integrated Chemical Systems: The Simultaneous Formation of Hybrid Nanocomposites of Iron Oxide and Organo Silsesquioxanes". *Chem. Mater.* 17, 358-1366, 2005.
 97. Lee, C.F., "The properties of core–shell composite polymer latex.: Effect of heating on the morphology and physical properties of PMMA/PS core–shell composite latex and the polymer blends". *Polymer.* 41(4), 1337-1344, 2000.
 98. Chen, T.K., Tien, Y.I. and Wei, K.H., "Synthesis and characterization of novel segmented polyurethane/clay nanocomposites". *Polymer.* 41(4), 1345-1353, 2000.
 99. Ramachandran, K., Christopher, O. and Lerner, M., "Intercalation chemistry of cobalt and nixkel dioxides: a facile route to new compounds containing organocations". *Materials Research Bulletin.* 31(7), 767-772, 1996.
 100. Gerspacher, M., Hjelm, R.P., Mehaute, A.L., Schuster, R. and Tsobnang, F., "Nano and Micro-Composite". SYMPOSIUM, E-MRS Spring Meeting. 1-23, 2002.
 101. Wan, M., Zhou, W. and Li, J., "Composite of polyaniline containing iron oxides with nanometer size". *Synthetic Metals.* 78, 27-31, 1996.
 102. Avvaru, N.R., Tacconi, N.R. and Rajeshwar, K., "Compositional analysis of organic–inorganic semiconductor composites". *Analyst.* 123, 113–116, 1998.

-
-
103. Maeda, S. and Armes, S.P., "Surface area measurements on conducting polymer-inorganic oxide nanocomposites". *Synthetic Metals*. 73, 151-155, 1995.
 104. Ramaraja, P., Ramasamy, S., Veeraraghavan, B., Haran, B. and Popov, B.N., "Electrochemical characterization of a polypyrrole/Co_{0.2}CrO_x composite as a cathode material for lithium ion batteries". *Journal of Power Sources*. 124 (1), 197-203, 2003.
 105. Joo, J., Song, H.G., Jeong, C.K., balck, J.S., Lee, J.K. and Pyu, K.S., "The study of electrical and magnetic properties of LiPF₆ doped polyaniline". *Synthetic Metals*. 98, 215-220, 2000.
 106. Hardaker, S.S. and Gregory, R.V., *Polyaniline: Polymer Data Handbook*, Oxford University Press. 2000.
 107. Malinauskas, A., "Self-doped polyanilines". *Journal of Power Sources*. 126(1-2), 214-220, 2004.
 108. Mažeikiene, R. and Malinauskas, A., "Electrochemical preparation and study of novel self-doped polyanilines". *Macromol. Rapid Commun.* 83 (1), 184-192, 2004.
 109. Ryu, S., Moo, B.W., Joo, J. and Chang, S.U., "Characterization of highly conducting lithium salt dope polyaniline films prepared from polymer solution". *Polymer*. 42, 9355-9360, 2001.
 110. Yamaguchi, S. and Tamao, K., "A Key Role of Orbital Interaction in the Main Group Elements-containing π Electron Systems". *Chemistry Letters*. 34, 2-7, 2005.
 111. Nova, P.k., Muller, K., Santhanam, K.S.V. and Haas, O., "Electrochemically Active Polymers for Rechargeable Batteries". *Chem. Rev.* 97, 207- 281, 1997.
 112. Varelaa, H., Torresia, R.M. and Buttryb, D.A., "Study of Charge Compensation During the Redox Process of Self-Doped Polyaniline in Aqueous Media". *J. Braz. Chem. Soc.* 11, No. 1, 32-38, 2000.
 113. Gospodinova, N. and Terlemezyan, L., "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline". *Prog. Polym. Sci.* 23, 1443-1484, 1998.

-
-
114. Cochet, M., Louarn, G., Quillard, S., Buisson, J.P. and Lefrant, S., "Theoretical and experimental vibrational study of emeraldine in salt form. Part II". *Journal of Raman Spectroscopy*. 31 (12), 1041 - 1049, 2000.
 115. Furukawa, F., Ueda, F., Hyodo, Y. and Harada, I., "Vibrational Spectra and structure of polyaniline". *Macromolecule*. 21, 1297-1305, 1988.
 116. Stejskal, J. and Gilbert, R.G., "Polyaniline. Preparation of a conducting polymer". *Pure Appl. Chem*. 74 (5), 857-867, 2002.
 117. Lippert, T., Raimondi, F., Wambach, J., Wei, J. and Wokaun, A., "Surface modification and structuring of electrical conducting and isolating polyaniline films". *Appl. Phys. A*. 69, 291–293, 1999.
 118. Macdiarmid, A.G., Quillarg, S., Louara, G. and Lefrant, S., "Vibrational analysis of polyaniline : A comparative study of leucoemeraldine, emeraldine and pernigranilina bases". *Physical Review B*. 50 (17), 1994.
 119. Puda, S., Ogurtsova, N., Korzhenkob, A. and Shapovalva, G., "Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers". *Prog. Polym. Sci*. 50, 1701–1753, 2003.
 120. Stafstrom, S., Bredas, L., Epstein, A. and MacDiarmid, A.G., "Polaron lattice in highly conducting polyaniline: Theoretical and optical studies.". *Physical Review Letters*. 59 (13), 1464-1467, 1987.
 121. Kurmaev, E.Z., Katsnelson, M.I., Moewes, A., Magnuson, M., Guo, J.-H., Butorin, S.M., Nordgren, J., Ederer, D.L. and Iwami, M., "Spectroscopic observation of polaron-lattice band structure in the conducting polymer polyaniline". *J. Phys: Condens. Matter*. 13, 3907–3912, 2001.
 122. Han, M. G. and Im, S. S., "X-ray photoelectron spectroscopy study of electrically conducting polyaniline/polyimide blends." *Polymer*. 41, 3253–3262, 2000".
 123. Akhell, A and Maravattickal, D., "Review: Polyanilene-A novel polymeric material". *Talanta*. 38 (8), 815-837. 1991.

-
-
124. Mattsson, M.S., "Li insertion into WO_3 : Introduction of a new electrochemical analysis method and comparison with impedance spectroscopy and the galvanostatic intermittent titration technique". *Solid State Ionics*. 131 (3), 261-273, 2000.
125. **Mosqueda**, Y., M. Pomares, et al. "Determination of major, minor and trace elements in cobalt-substituted lithium nickelate ceramic powders by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)". Enviado a *J. Analytica and Bionalitica*.
126. **Mosqueda**, Y., Pomares, M., Pérez-Cappe. E., Miranda, A, Larrea, M y Fariñas, J., "Síntesis y caracterización de materiales catódicos de la familia $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ". CD/Tecnomat'2002/Tec35.htm (ISSN-1607-6281),2002
127. Laugier, J. and bochu, B., "www.inpg.fr/LMGP/actualites.htm.CELREF Version 3". Este programa ha sido descrito por Altermatt and Brown en *Acta Cryst.* (1987) A34, 125-130.
128. Sánchez-Muñoz, O., "Electroforesis de afinidad en formato capilar. Una herramienta físico-orgánica para el estudio de interacciones de reconocimiento biomolecular"., Tesis presentada en opción al grado de Doctor en Ciencias Químicas, La Habana, 2002.
129. Sánchez-Muñoz, O.L., Capote-Peña, O., Ledgerer, E.D., Llovera-González, J.J. and Kenndler, E., "Affinity Electrophoresis in Capillary Format: zeta potential of Staphylococcal protein A (Z-domain) and determination of complex constant with immunoglobulins Fc fragment". *Journal of Capillary Electrophoresis and Microchip Technology*. 7, 31-36, 2001.
130. Riess, I., "Four point Hebb-Wagner polarization method for determining the electronic conductivity in mixed ionic-electronic conductors". *Solid State Ionics*. 51, 219-229, 1992.
131. Van Der Pauw, L., "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape". *J. Philips. Res. Rept.* 13, 1-9, 1958.

-
132. Aranda, P., **Mosqueda**, Y., Pérez-Cappe, E. and Ruiz-Hitzky, E., "Electrical characterization of PEO-clay nanocomposites prepared by microwave irradiation". *J. Polymer Science, Part B: Polymer Physics*. 41, 3249-3263, 2003.
 133. Ju. Lurie, ed., *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR Publishers, Moscow, 1971.
 134. Swanson, R., W. Ilsley, et al., "Crystal Structure of Zinc Citrate." *J. Inorg. Biochem.* 18, 187-194, 1983.
 135. Bott, R., D. Sagatys, et al., "The preparation and Crystal Structure of ammonium Bis[citrato(3-)] cuprate(II)". *Aust. J. Chem* 44, 1495-1498, 1991.
 136. Sherman, C.-P. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry: Infrared Spectroscopy*. Chapter 15. Mallinckrodt Baker Division. London, 2002.
 137. Chalmers, J. and P. Griffiths *Two Reviews of The Handbook of Vibrational Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester, 2001.
 138. Catterick, J and Thornton, P., "Transition Carboxylate complexes" *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20, 291-296, 1977.
 139. Deacon, G. B. and Philips, R. J., "Relationship between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylate complexes and the type of carboxylate coordination". *Coord. Chem. Rev.* 33, 227-231, 1980.
 140. Battaglia, L. P., Corradi, A. B., Marcotrigiano, G., Menabue, L., Pellacanni, G. C., "Effect of amines and amino acid coordination on transitions metals". *J. Am. Chem. Soc.* 142, 2663-2669, 1995.
 141. Trieste, M., Bussiere, G., Bélisle, H and Reber, C., "Why does the middle band in the absorption spectrum of $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ have two maxime?., " *J. Chem. Ed.* 23, 109-115, 1997.
 142. Jorgensen, C., *Absorption spectra and chemical bonding in complex*. Pergamon press. Oxford, 1964.

-
-
143. Pérez, L., Pereira, J., Area, O., López, J., "Química Inorgánica de los compuestos complejos". Editorial Pueblo y Educación, Cuba, 1979.
 144. Lancashire, J., "Interpretation of the spectra of first-row transition metal complexes", en Summer 1999 CONFCEM. Session II. 1999.
 145. Rohmer, M.-M. and Bénard, M., "Bond-stretch isomerism in strained inorganic molecules and in transition metal complexes: a revival?". Chem. Soc. Rev. 30 (6), 340 - 354. 2001.
 146. Tao, S., Wu, Q., Zhan, Z., Meng, G., "Preparation of LiMO_2 (M= Co, Ni) cathode for intermediate temperature fuel cells by sol-gel processes". Solid State Ionics. 124, 53-59, 1999.
 147. Abraham, D., Bharathi, A and V. Subramanyam., "Highly conducting polymer blend films of polyaniline and nylon 6 by cosolvation in an organic acid". Polymer. 37(23), 5295-5299, 1996.
 148. Pouget, J., Josefowicz, M., Epstein, A., Tang, X., MacDiarmid, A.G., "X-ray structure of polyaniline". Macromolecules. 24, 779-789, 1991.

ANEXOS Y APÉNDICES

Calidad de los reactivos utilizados en la obtención de los materiales estudiados en este trabajo.

Compuesto	Casa	Pureza (%)
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	FLUKA	99,5
Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	FLUKA	99,5
Li ₂ CO ₃	MERCK	99,5
LiOH.H ₂ O	FLUKA	99,5
NH ₃	FLUKA	28
C ₆ H ₈ O ₇	MERCK	99,5
C ₆ H ₅ NH ₂	MERCK	99,5
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	FLUKA	99,5
CH ₃ COCH ₃	MERCK	99,5
CH ₃ CH ₂ OH	MERCK	99,5
HCl	MERCK	37

Precisión de los instrumentos empleados

Instrumento	Precisión
Mufla	± 5 °C
Estufa	± 1,5
Termómetro	± 0,5 °C
Balanza analítica	±1. 10 ⁻⁵ g
Balanza técnica	±0,01 g
pH-metro	±0,01 u
Multímetro	±0,01 V
Amperímetro	± 1,10 ⁻⁷ A
Fuente de corriente	±0,1 V
Pie de rey	±0,05 mm

Generalidades de la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

En el modo de contacto AFM, las fuerzas interatómicas de van der Waals se vuelven repulsivas mientras se acerca la punta a la superficie de la muestra, en este caso se generan imágenes topográficas denominadas *imágenes de fase*. La imagen de fase puede revelar las propiedades del material que no se pueden observar en topografía superficial y puede identificar propiedades que de otra forma se pueden oscurecer por la topografía.

En el modo EFM, áreas diferentes de la superficie pueden tener respuestas diferentes a la punta cargada, dependiendo de las propiedades eléctricas locales, tales como la variación en fuerzas electrostáticas interactuando a mayores distancias que las de las fuerzas van der Waals, así la información de la fuerza eléctrica se puede separar de la topografía de la superficie con solo ajustar la distancia de la punta a la muestra. Por lo tanto, las características eléctricas se pueden deslindar de las características topográficas y se obtienen *imágenes planares* que diferencian, por cambios de color, diferentes zonas conductoras.

Generalidades de la técnica electroforética

La superficie de una partícula tiene una distribución de posiciones positivas y negativas. En el caso de los óxidos cerámicos, la superficie se encuentra cargada negativamente debido a que el anión óxido es más voluminoso y se encuentra en mayor número [128, 129]. Al sumergir las partículas de óxido en el líquido polar se genera una diferencia de potencial entre la partícula y el líquido. En consecuencia, la superficie de la partícula se rodea de iones de signo contrario para mantener la neutralidad eléctrica, formándose a su alrededor la doble capa eléctrica. Stern propuso un modelo de doble capa que es el más ampliamente aceptado. Dicho modelo postula la formación de una capa de iones de signo contrario fuertemente adheridos a la superficie de la partícula. Tras ésta comienza la capa difusa, en la que la concentración de iones contrarios decrece con la distancia a la superficie. Stern identificó tres valores de potencial que determinan el estado de la doble capa: 1) potencial de Nerst, que determina el potencial superficial de la partícula, 2) potencial de Stern, que define el potencial en el plano paralelo a la superficie que pasa por el centro de los iones hidratados y 3) potencial Z (ξ), que es el potencial entre la capa rígida y la capa difusa de la doble capa, también denominado como potencial de cizalladura. Ante la imposibilidad de medir el espesor de la doble capa eléctrica ni el potencial de Stern, se recurre a la determinación del potencial Z , que da una idea del valor de la carga de la partícula en suspensión [128].

La doble capa eléctrica puede ser analizada experimentalmente. Los modelos de la interfase proporcionan un cuadro detallado de la distribución de la carga y del potencial en la vecindad de la superficie eléctricamente cargada [128].

Uno de los métodos más fructíferos para obtener una información más amplia de la doble capa eléctrica es el uso de los procedimientos electrocinéticos. La electrocinética está referida a todos los procesos en los que la capa límite entre una fase cargada y otra está sometida a

procesos de cizalladura. La carga adjunta a una de las fases (sólida) se moverá en una dirección y la asociada con ella se moverá, más o menos tangencialmente, en dirección opuesta. Este movimiento relativo de las fases puede ser analizado y de ello es posible inferir aspectos de la manera que reacciona la doble capa eléctrica ante el régimen de cizalladura. En los casos más favorables es posible calcular como las cargas en movimiento están distribuidas entre las dos fases [128].

Los procesos de cizalladura, referidos anteriormente, ocurren aun cuando las partículas están afectadas por su movimiento Browniano normal o cuando una suspensión coloidal se hace fluir. El tratamiento completo de estos procesos, para las partículas cargadas, requiere por consiguiente la consideración de los efectos electrocinéticos [128]. Se ha encontrado, sin embargo, que estos efectos están más claramente definidos cuando las partículas son estudiadas de una manera particular. Cuando, por ejemplo, una suspensión de partículas cargadas negativamente se somete a un campo eléctrico, las partículas se moverán hacia el ánodo cargado positivamente mientras que los iones que conforman la doble capa eléctrica en su vecindad se moverán hacia el cátodo cargado negativamente. Este proceso es conocido como *electroforesis*, y fue uno de los primeros efectos electrocinéticos estudiados, siendo una de las más importantes de sus manifestaciones [128].

En muchos trabajos ha sido empleada la técnica de electroforesis para estudiar deposiciones de macromoléculas en superficies cargadas de sustancias inorgánicas determinando el potencial Z. [128, 129].

Uno de los métodos estándares para determinar la movilidad electroforética es la microelectroforesis [128]. En los procedimientos de microelectroforesis, las partículas en suspensiones muy diluidas, están contenidas en un tubo capilar cerrado de sección transversal circular y son observadas bajo las condiciones de un ultramicroscopio. Al aplicar un campo

eléctrico \vec{E} entre los extremos del tubo capilar se puede medir la velocidad de las partículas determinada por la distancia que estas recorren al ser observadas a través de un ocular previamente calibrado. El problema principal, en estos casos, ha sido la carga que existe sobre la pared del capilar causada por el flujo electroosmótico en la celda tan pronto como sea aplicado el campo eléctrico. En las celdas cerradas el flujo electroosmótico produce una diferencia de presión que causa que el fluido fluya en sentido contrario en la dirección hacia el centro del tubo. Este flujo y el contrario hacen que la partícula se mueva con diferentes velocidades en diferentes posiciones del tubo capilar. Por tal motivo, para determinar la verdadera movilidad electroforética es necesario concentrar la atención sobre la partícula en un punto particular denominado nivel estacionario, donde la velocidad del fluido es cero [128].

Electroforesis: ecuaciones de Smoluchowski y Hückel.

El término *electroforesis* está referido al movimiento de partículas suspendidas bajo la acción de un campo eléctrico aplicado. Experimentalmente se ha encontrado que la velocidad de las partículas es proporcional a la intensidad del campo aplicado [128]. Para partículas esféricas esta relación toma la forma,

$$\vec{v} = \mu_E \vec{E} \quad (1)$$

donde, μ_E es la movilidad electroforética de la partícula.

La primera solución a este problema fue dada por Smoluchowski en 1921 [128], para la condición $\kappa_a \gg 1$ (doble capa delgada). Smoluchowski consideró que dicho problema era similar al problema electroosmótico, pero ahora con el movimiento de la partícula en el líquido en el cual está suspendida. Por otra parte, se ha demostrado que la movilidad electroforética es independiente de la constante dieléctrica, [128] y que los resultados obtenidos usando la

condición de Smoluchowski para el caso en que la constante dieléctrica sea cero pueden ser extendidos al caso más general. Smoluchowski concluyó que la relación entre la velocidad de la partícula y el campo eléctrico debe tener la forma,

$$\bar{v} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \bar{E} \quad (2)$$

donde,

\bar{v} es la movilidad de la partícula, determinada a partir del tiempo que tarda en recorrer la distancia micrométrica escogida.

ε_0 es la permitividad del vacío

ε_r es la permitividad del medio

ζ es el potencial electrocinético o potencial zeta

η es el coeficiente de viscosidad

\bar{E} es el campo eléctrico aplicado

y por lo tanto la movilidad electroforética toma la forma,

$$\mu_E = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (3)$$

La justificación de este paso fue dada por Overbeek en 1952 [128], siguiendo una línea de análisis similar a la del fenómeno de la electroósmosis.

La ecuación (3) puede aplicarse a partículas de forma arbitraria para las cuales sus dimensiones son mayores que el espesor de la doble capa eléctrica.

Hückel en 1924 [128], resolvió el problema electroforético para la condición extrema opuesta de una doble capa muy gruesa ($\kappa_a \ll 1$). En este caso, las líneas del campo eléctrico casi no son afectadas por la presencia de la partícula y la fuerza eléctrica ejercida sobre la partícula

$(Q\vec{E})$ está balanceada por el arrastre o fuerza viscosa del fluido, dando lugar a,

$$\mu_E = \frac{\vec{v}}{\vec{E}} = \frac{Q}{6\pi\eta a} = \left[\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{3\eta} \right] (1 + \kappa a) \approx \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{3\eta} \quad (4)$$

Posteriormente la discrepancia entre estas dos ecuaciones fue resuelta por Henry en 1931 [128], teniendo presente la condición de que la partícula afecta a las líneas del campo eléctrico en su vecindad.

Condiciones de trabajo ajustadas en el equipo de ICP.

Policromador	Diseño de la Perkin-Elmer
Intervalo de longitud de onda/ nm	165-782
	Red de difracción de tipo Echelle
Dimensión / mm	80 by 160
Líneas por mm	79
Angulo <u>Blaze</u> / grados	63,4
Modo de medición	Vista axial
Tiempo de lectura/s	2
Réplicas de medición	3
Detector	SCD patentado por Perkin-Elmer
Generador de radiofrecuencia	
Frecuencia / MHz	40
Potencia / Kw	1,3
Nebulizador	Neumático de flujo cruzado
Bomba	Bomba peristáltica de tres canales y velocidad variable.
Condiciones de operación	
Potencia de Plasma / kW	1,3
Flujo de gas del Plasma / l min ⁻¹	15
Flujo del gas nebulizador / l min ⁻¹	0,8
Flujo de gas auxiliar / l min ⁻¹	1
Velocidad de introducción de la muestra / l min	1

Programa de calentamiento del horno de microonda empleado en la digestión ácida.

Parámetros	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4	Etapa 5	Etapa 6
Potencia / W	500	0	500	500	0	500
Tiempo / min	2	1	3	2	1	6
Temperatura / °C	120	100	160	180	160	180

Tiempo que demoran las partículas del óxido (vía química) y del compósito en recorrer 40 μm .

Número de mediciones	Partículas de óxido tiempo (s)	Partículas de compósito tiempo (s)
1	2,069	4,024
2	2,32	4,92
3	2,54	4,4
4	2,14	4,086
5	2,55	4,924
6	2,333	4,152
7	3,13	4,24
8	2,93	4,536
9	3,04	3,906
10	3,43	4,409
11	2,53	4,522
12	2,71	4,729
13	3,21	4,368
Promedio	2,7	4,4
S	0,4	0,4
Sr	15,9	9,1

Leyenda

Se empleó 80 V entre los electrodos par ambas muestras.

S: Desviación estándar

Sr: Desviación estándar relativa

Resultados del procesamiento del DRX con el programa V3 CELREF para el citrato precursor $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$.

hkl	$d_{hkl}(\text{nm})$	$2\theta_{obs}(\text{deg.})$	I/I_{max}
001	0.8212	10.73	28
011	0.7049	12.51	25
110	0.6939	12.78	100
101	0.4817	18.00	18
210	0.3858	23.01	21
-222	0.3311	27.00	12
-133	0.2511	35.68	13
113	0.2278	39.52	54
242	0.1972	45.98	36
-621	0.1392	65.22	15

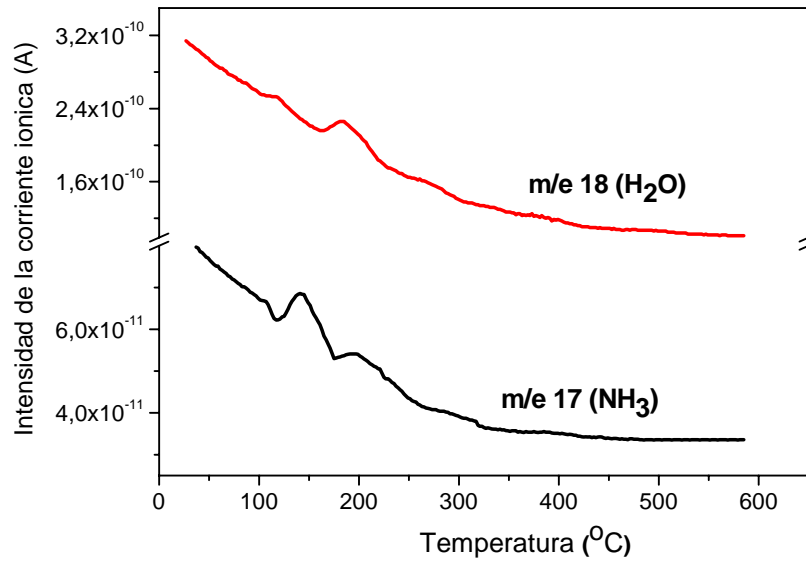
($\lambda_{Cu} = 1.5418\text{\AA}$)

Grupo espacial asignado: P21/m

Parámetros de la celda refinados: $a = 8.84\text{\AA}$, $b = 13.77\text{\AA}$, $c = 9.06\text{\AA}$; $\beta = 114.9^\circ$

Error: 0.03

Curvas de las moléculas NH_3 (m/e 17) y H_2O (m/e 18) obtenidas del termograma con masa acoplado durante la descomposición térmica del citrato precursor $(\text{NH}_4)_3\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ entre 140 y 240 °C.



Resultados del proceso de refinación del patrón DRX del óxido obtenido por vía química

Posiciones atómicas

Elemento	Tipo	x	y	z	B	Ocupac.	Mult
O	O ²⁻	0.00000	0.00000	0.25358	0.030	0.167	6
Li	Li ⁺	0.0000	0.00000	0.50000	0.040	0.081	3
Ni	Ni ²⁺	0.00000	0.00000	0.50000	0.040	0.002	3
Ni	Ni ³⁺	0.00000	0.00000	0.00000	0.030	0.067	3
Co	Co ³⁺	0.00000	0.00000	0.00000	0.050	0.017	3

Indexación

h	k	l	d(Å)	2θ	Iobs	Icalc	Iob-Icalc
1	0	3	4.732373	18.736	847.3	853.0	-5.8
1	0	1	2.448515	36.673	304.5	293.5	10.9
0	0	6	2.366186	37.997	46.0	39.5	6.5
0	1	2	2.346077	38.336	125.3	123.3	2.0
1	0	4	2.036075	44.460	705.4	693.7	11.7
0	1	5	1.870314	48.643	90.0	84.3	5.6
0	0	9	1.577458	58.460	15.1	16.1	-0.9
1	0	7	1.571457	58.705	97.7	99.9	-2.2
0	1	8	1.444332	64.461	154.8	169.1	-14.3
1	1	0	1.435156	64.923	148.8	157.8	-9.0
1	1	3	1.373390	68.233	71.5	63.7	7.8
0	2	1	1.238146	76.945	19.8	18.6	1.1
1	0	10	1.232810	77.340	19.9	18.6	1.3
1	1	6	1.227088	77.768	38.9	29.1	9.8
2	0	2	1.224257	77.982	8.7	5.4	3.3
0	0	12	1.183093	81.248	22.8	23.3	-0.4
0	2	4	1.173039	82.093	57.8	57.6	0.2
0	1	11	1.145451	84.518	19.6	24.4	-4.8
2	0	5	1.138582	85.148	6.6	12.4	-5.7

Parámetros de la celda

a = 2.87031 Å c = 14.19713 Å
 β = 120.00000 Vol: 101.295 Å³

Parámetros de coincidencia

Rp: 3.36 Rwp: 4.24 Rexp: 4.48 Chi²: 0.897
 R-Bragg: 3.69 S : 0.95

Gráfico de Rietveld obtenido de la refinación del patrón DRX del óxido vía química para una sustitución de Li^+ por Ni^{2+} en la posición cristalográfica 3a de un 3 %.

