

UNIVERSIDAD DE PANAMÁ
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSTGRADO
PROGRAMA DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICAS

**CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y
ELECTROQUÍMICA DE ORTOSILICATOS DE HIERRO
Y LITIO DOPADOS CON MAGNESIO Y NÍQUEL.**

MARÍA G. PINO V.

TESIS PRESENTADA COMO UNO DE LOS REQUISITOS PARA OPTAR AL
GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS CON ÉNFASIS EN QUÍMICA
FÍSICA

DR. JUAN A. JAÉN
ASESOR

PANAMÁ, REPÚBLICA DE PANAMÁ

2017

Dedicatoria

A Dios

Porque sin su infinito amor y misericordia no hubiera llegado a alcanzar esta meta.

A mi Familia

Muy especialmente a mis padres, Zoilo y Flor Itzel; a mis hermanos, por haberme apoyado en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante, lo cual me ha permitido ser una persona de bien.... pero, más que nada, por su amor.

Agradecimientos

A mi asesor de tesis, Dr. Juan A. Jaén, por su presencia incondicional, sus apreciados y relevantes aportes, críticas, comentarios y sugerencias durante el desarrollo de esta investigación.

Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CDMX, México), especialmente al Dr. Edilso Reguera y su grupo de investigación, por el apoyo brindado en el uso de técnicas como: XPS, IR, TEM, DXR y Raman.

A la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, muy especialmente al grupo de investigación del Dr. Ignacio González Martínez, así como al Dr. Guadalupe Ramos Sánchez, por la colaboración y apoyo a la culminación de la parte electroquímica de este trabajo: ensamble de las baterías, pruebas de carga y descarga, Voltamperometría Cíclica e Impedancia Electroquímica.

Quiero terminar agradeciendo al Dr. Miguel Ángel Oliver Tolentino, por su ayuda en la planificación y desarrollo de las pruebas electroquímicas.

Índice general

Resumen		x
Abstract		xi
Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Revisión de la literatura sobre materiales catódicos y $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	5
Capítulo 3	Técnicas y Conceptos	20
3.1	Difracción de rayos X	21
3.2	Espectroscopía Mössbauer	26
3.3	Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	30
3.4	Espectroscopía Raman	32
3.5	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X	34
3.6	Microscopía electrónica	36
3.6.1	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	36
3.6.2	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	37
3.7	Medidas electroquímicas	38
3.7.1	Conceptos Básicos Electroquímicos	38
3.7.2	Tasa C (C-Rate)	40
3.7.3	Carga y descarga	40
3.7.4	Voltamperometría Cíclica	42
3.7.5	Impedancia electroquímica	43
Capítulo 4	Parte Experimental	47
4.1	Materiales y productos químicos para la Síntesis de los Ortosilicatos $\text{LiFeSiO}_4/\text{C}$	48
4.2	Procedimientos	50
4.2.1	Molienda Mecánica	50
4.2.2	Tratamiento Térmico	52
4.3	Caracterización	52
4.3.1	Difracción de rayos X (XRD)	52
4.3.2	Espectroscopía Mössbauer (EM)	54
4.3.3	Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier	54
4.3.4	Espectroscopía Raman	55
4.3.5	Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)	55
4.3.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM)	55
4.3.7	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	56

4.4	Caracterización Electroquímica	56
4.4.1	Construcción de la Batería	56
4.4.2	Voltamperometría cíclica	58
4.4.3	Carga Galvanostáticas	59
4.4.4	Impedancia Electroquímica	60
Capítulo 5	Resultados	61
5.1	Evolución de fases durante la molienda y sinterización	62
5.1.1	Molienda mecánica	62
5.1.2	Tratamiento térmico	67
5.2	Morfología y Caracterización Estructural	71
5.2.1	Microscopía electrónica	71
5.2.2	Patrones de difracción	80
5.2.3	Espectroscopía Mössbauer	87
5.2.4	Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier	90
5.2.5	Espectroscopía Raman	93
5.2.6	Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)	95
5.3	Medidas electroquímicas	100
5.3.1	Voltamperometría Cíclica	100
5.3.2	Carga y descarga electroquímica	102
5.3.3	Impedancia electroquímica	106
Capítulo 6	Discusiones	111
Capítulo 7	Conclusiones	1218
Referencias		121

Índice de figuras

Figura 1	Diagrama de un proceso electroquímico de una batería de ion litio.	7
Figura 2	Reacciones de electrodos de algunas baterías recargables representativas.	9
Figura 3	Difracción de rayos X, ilustrando la ley de Bragg	23
Figura 4	Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en ^{57}Fe	28
Figura 5	Niveles vibracionales	30
Figura 6	Diagrama simplificado de energía que ilustra el concepto de espectroscopía Raman	33
Figura 7	Diagrama simplificado de energía que ilustra el concepto de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.	35
Figura 8	Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión (TEM)	38
Figura 9	Curvas de carga y descarga de una batería a corriente constante	41
Figura 10	Gráfico de Nyquist para baterías de ión litio	44
Figura 11	Circuito equivalente para el diagrama de Nyquist	46
Figura 12	Esquema de una celda EI-Cell Combi estándar	58
Figura 13	Circuito equivalente usado en este trabajo.	60
Figura 14	Patrones de difracción de los precursores a) Li_2SiO_3 y b) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y c) la mezcla de polvos molidos	63
Figura 15	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente a) polvos molidos por 36 horas y tratados térmicamente a $705\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de Ar durante b) 2 horas, c) 6 horas, d) 10 horas y e) 20 horas	65
Figura 16	Espectro FTIR-ATR del material precursor molido	67

Figura 17	Espectros FTIR-ATR de a) polvos molidos por 36 horas y tratados térmicamente a 705 °C en atmósfera de Ar durante b) 2 horas, c) 6 horas, d) 10 horas y e) 20 horas.	70
Figura 18	Imágenes SEM de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	72
Figura 19	Distribución de tamaño de partículas, obtenidas con difracción de rayos láser. <PS> se refiere al valor promedio del tamaño de partícula	74
Figura 20	Mapeo de los elementos Fe, O y Si en (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	76
Figura 21	Imágenes TEM de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$; (c) imagen TEM de alta resolución (HRTEM) de $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	79
Figura 22	Patrón DRX experimental del ortosilicato $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido a 710 °C (marcado con x) en comparación con el perfil Rietveld refinado (línea continua) y la curva de diferencia (en azul). Se dan las posiciones de Bragg del grupo espacial monoclinico $P2_1/n$	81
Figura 23	Comparación entre las orientaciones tetraédricas a lo largo de direcciones equivalentes en los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	83
Figura 24	Patrones de DRX y perfiles de refinamiento de Rietveld de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$. Las impurezas están marcadas	85
Figura 25	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	89
Figura 26	Espectros FTIR-ATR del material sintetizado a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	92
Figura 27	Espectro Raman del compuesto de carbono del ortosilicato sin dopar	94
Figura 28	Espectros Raman de a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$ en región de interés para carbono	95

Figura 29	Espectros XPS del material sintetizado a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	98
Figura 30	Espectros XPS de alta resolución de los compositos de carbono de los ortosilicatos preparados. a) Si 2p, b) O 1s, c) Li 1s, d) Fe 2p, e) C 1s	99
Figura 31	Voltamperogramas cíclicos de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados, registrados a 0.1 mV/s entre 2.5-4.5 V	101
Figura 32	Carga-descarga de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados a una tasa de 0.1 C	103
Figura 33	Respuestas de impedancia electroquímica de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados, los gráficos de Nyquist correspondientes, relación entre Z' y $\omega^{-1/2}$ en la región de baja frecuencia. (a), (b) Antes de la prueba cíclica y (c), (d) después de 7 ciclos a una velocidad de 0.1 C	107

Índice de Tablas

Tabla 1	Características electroquímicas de algunos cátodos para baterías de iones de litio.	14
Tabla 2	Rendimiento electroquímico de algunos materiales $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ a temperatura ambiente	16
Tabla 3	Relaciones definitorias y la impedancia para elementos eléctricos a granel ideales	45
Tabla 4	Productos químicos y materiales utilizados durante los experimentos	49
Tabla 5	Masa de los materiales precursores para la síntesis de los ortosilicatos	51
Tabla 6	Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$	53
Tabla 7	Masa de los materiales utilizadas para preparar el electrodo	57
Tabla 8	Corrientes utilizadas para cada LFS	59
Tabla 9	Resultados del análisis elemental con Fluorescencia de Rayos X	75
Tabla 10	Estructuras del polimorfismo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	82
Tabla 11	Cantidades de las fases de impurezas obtenidas en el refinamiento Rietveld de los compositos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ estudiados	84
Tabla 12	Parámetros de red de la fase $P2_1/n$ según el refinamiento Rietveld	84
Tabla 13	Tamaño de los cristalitos calculado a partir de la fórmula de Scherrer	87
Tabla 14	Parámetros Mössbauer típicos del doblete del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, reportados en la literatura	88

Tabla 15	Resultados Mössbauer a temperatura ambiente de los ortosilicatos	88
Tabla 16	Informe de cuantificación XPS de los principales elementos en los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados	97
Tabla 17	Principales energías de enlace según resultados XPS de las para los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados	97
Tabla 18	Desempeño electroquímico para ortosilicatos estudiados y seleccionados de la literatura	104
Tabla 19	Resultados de las medidas de impedancia de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados	109

Resumen

Se sintetizaron una serie de muestras de compositos con carbono de ortosilicatos de hierro y litio, dopado con Mg^{2+} y/o Ni^{2+} . Tienen composición nominal Li_2FeSiO_4/C , $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$, $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ y $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.01}Mg_{0.01}SiO_4/C$. Son nanopartículas recubiertas con una delgada capa de carbono formada por la carbonización del ácido cítrico.

Estos materiales se proponen como cátodos en baterías de litio recargables. En la síntesis se usó una reacción en estado sólido asistida por molienda mecánica. Las muestras se caracterizaron estructuralmente, se estudió la morfología, tamaño de partículas y la superficie de las partículas. El rendimiento electroquímico se evaluó mediante espectroscopía de impedancia electroquímica, Voltamperometría cíclica y pruebas de carga/descarga de la batería.

Un refinamiento de Rietveld confirmó que el material Li_2FeSiO_4 sin dopar, y dopado con magnesio y/o níquel tiene una estructura monoclinica $P2_1/n$ y que se producen algunas impurezas las cuales pueden estar afectando su desempeño electroquímico. Se obtuvo capacidades de descarga inicial moderadas a una tasa de C/10, en el siguiente orden $Li_2Fe_{0.098}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO_4/C$ ($\sim 36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 45 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < Li_2FeSiO_4/C ($\sim 96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) debido a la formación de impurezas, la gran aglomeración de las partículas y la oxidación de la superficie de las partículas por exposición al aire. El dopado del composito Li_2FeSiO_4/C con níquel mostró un efecto positivo en el rendimiento electroquímico del material del cátodo, lo cual mejoró la conductividad electrónica del ion Li^+ .

Abstract

A series of carbon composites of iron and lithium orthosilicates samples, doped with Mg^{2+} and/or Ni^{2+} . The nominal composition of samples is given by Li_2FeSiO_4/C , $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$, $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ and $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.01}Mg_{0.01}SiO_4/C$. They are nanoparticles coated with a thin layer of carbon formed by the carbonization of citric acid.

These materials are proposed as cathodes in rechargeable lithium batteries. In the synthesis, a solid-state reaction assisted by mechanical grinding was used. The samples were structurally characterized, the morphology, particle size and the surface of the particles was studied. The electrochemical performance was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and charge / discharge tests.

A Rietveld refinement confirmed that the undoped Li_2FeSiO_4 material, and doped with magnesium and/or nickel has a $P2_1/n$ monoclinic structure and that some impurities are produced which may be affecting its electrochemical performance. Moderate initial discharge capacities were obtained at a rate of C/10, in the following order $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO_4/C$ ($\sim 36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 45 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < Li_2FeSiO_4/C ($\sim 96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) due to the formation of impurities, the large agglomeration of particles and oxidation of the surface of the particles by exposure to air. The doping of the Li_2FeSiO_4/C composite with nickel showed a positive effect on the electrochemical performance of the cathode material, by improving the electronic conductivity of the Li^+ ion.

CAPÍTULO 1
INTRODUCCIÓN

Las baterías pueden almacenar energía mediante procesos químicos y suministrarla, posteriormente, con una alta eficiencia. Cuando hablamos de baterías nos referimos a dispositivos compuestos por un conjunto de pilas o celdas agrupadas en serie o en paralelo. Estas pilas están constituidas por dos electrodos (cátodo y ánodo) y un electrolito, arreglados de tal manera que producen energía eléctrica a partir de la energía química almacenada en los componentes (Bocchi *et al.*, 2000).

Actualmente la mayor parte de los estudios referentes a las baterías se concentran en las baterías recargables de estado sólido de iones de litio. Tales baterías tienen grandes ventajas con relación a otras, de tecnologías comparables, tales como: alta densidad de energía (acumulan mucha mayor carga por unidad de peso y volumen), diseño flexible y ligero, y una vida útil más larga (Tarascon & Armand, 2001).

Considerando la manera cómo funcionan las baterías, se les clasifica como *primaria* y *secundaria*. Las *primarias* son aquellas en las que, mientras suplen energía eléctrica, a nivel interno ocurren reacciones que comprometen la estabilidad de la celda. Son *secundarias* aquellas en las que las reacciones químicas internas son reversibles y de tipo electroquímico, por lo que estas baterías son *recargables* (Pesquero *et al.*, 2008). En esta última clase de baterías, se usa iones litio. En el electrolito, tales iones están presentes, generalmente, en

forma de sales de litio disueltos en solventes no acuosos. Los cátodos están formados comúnmente por compuestos de estructura abierta, denominados, *compuestos de intercalación*. El ánodo, generalmente de grafito, además de presentar una estructura laminar, es capaz de intercalar reversiblemente los iones litio sin alterar significativamente su estructura. El material catódico es, precisamente, el foco principal de gran número de investigaciones en el campo de las baterías de iones de litio.

En esta investigación proponemos sintetizar el ortosilicato de hierro y litio co-dopado con níquel y/o magnesio $\text{Li}_2\text{Fe}_{2-x-y}\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{SiO}_4$. Para la obtención del compuesto sintetizado se necesitan dos eventos: la activación mecánica, y la reacción en estado sólido a altas temperaturas (Ferrari *et al.*, 2013). Dicho material se recubrirá con carbono para mejorar la conductividad eléctrica.

Se desea obtener un material activo como cátodo en baterías de ion litio, el cual será caracterizado estructural y morfológicamente usando diferentes técnicas como son: la Espectroscopía Mössbauer (EM), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier con ATR (FTIR-ATR), Espectroscopía Raman (ER), Espectroscopía Fotelectrónica de Rayos X (XPS), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDAX) y de Transmisión (TEM). Para evaluar el desempeño electroquímico se trabajará con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Voltamperometría cíclica y pruebas de carga/descarga de la batería.

El desarrollo estructural de este trabajo consta de 7, incluida la introducción. En el capítulo 2 presentamos una revisión de la literatura sobre los materiales catódicos de tipo $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. El capítulo 3 explica los conceptos de cada una de las técnicas utilizadas. El capítulo 4, enmarca la metodología experimental; el capítulo 5, describe los resultados y el capítulo 6 se refiere a los análisis correspondientes a esta investigación. Las conclusiones más relevantes se resumen en el capítulo 7.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN DE LA LITERATURA

SOBRE MATERIALES CATÓDICOS

Y $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Como quiera que el interés de este trabajo se centra en el material catódico $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, la revisión discurre en investigaciones sobre este tipo de materiales. De acuerdo con Whittingham (2004), las características más importantes requeridas para los materiales del cátodo son las que se describen, a continuación.

El material catódico debe:

1. contener un ion fácilmente reducible u oxidable tal como un ion de metal de transición;
2. reaccionar reversiblemente con litio, sin cambios estructurales durante la intercalación / desintercalación;
3. reaccionar con alta energía libre para alto voltaje;
4. reaccionar rápidamente tanto en la inserción como en la extracción del litio para proporcionar una gran potencia;
5. ser un buen conductor electrónico para aliviar la necesidad de un aditivo conductor; y
6. ser de bajo costo y ambientalmente benigno.

Numerosos materiales de inserción/intercalación han sido propuestos para desempeñar el papel de cátodo en baterías recargables de iones litio. En la Figura 1, se ilustra el proceso de carga y descarga en una batería de ion litio.

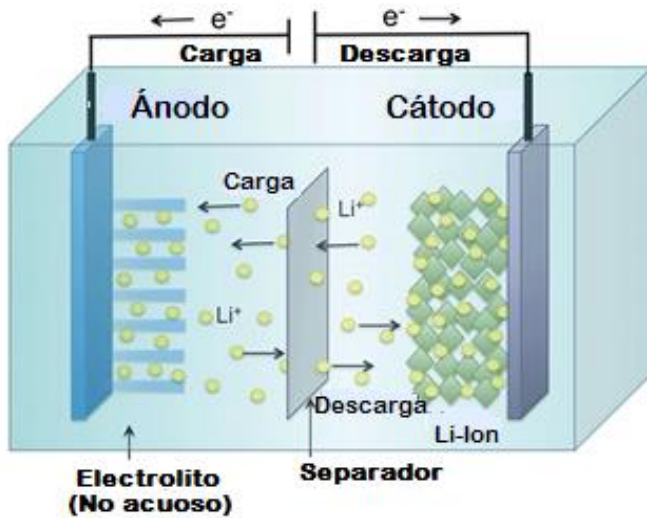


Fig. 1. Diagrama de un proceso electroquímico de una batería de ion litio (Poulomi & Suneel, 2015).

Durante el proceso de carga de la batería de ion litio, ésta actúa como célula electroquímica: los iones Li^+ son extraídos del cátodo por la acción de un campo externo; esto provee electrones que circularán hacia un colector metálico generalmente aluminio (Al), por donde pasan a un circuito externo hacia otro colector metálico (Cu). El colector entrega los electrones al ánodo, lo que induce una reacción de reducción. En el proceso de descarga de la batería (momento en que la batería supe energía a un equipo) los iones Li^+ son reinsertados al cátodo; es decir, ocurren procesos redox, espontáneamente, que son inversos a los que se dieron durante la carga. (Tarascon & Armand, 2001). El compuesto de inserción debe permitir la inserción/extracción de una cantidad grande de iones (Li^+ , en este caso) para maximizar la capacidad de la celda (Winter *et al.*, 1999).

Por supuesto, las características de las baterías recargables dependen tanto del rendimiento de los materiales activos contenidos en el cátodo y el ánodo como de las tecnologías de integración para los componentes de la batería.

La batería de iones de litio tiene una celda de poco más de 3 V, ofrece altas densidades de energía que exceden, en gran medida, a las de baterías recargables convencionales, las de plomo-ácido, Ni-Cd, o incluso Ni-MH (donde M es un metal), y se convierte en la elección preferida para el almacenamiento electroquímico de energía. La Figura 2, muestra las reacciones básicas de electrodos involucradas en estas baterías, que producen diferentes voltajes y capacidades (Cheng *et al.*, 2011).

Li- ion	(-) $\text{Li}_x\text{C} \leftrightarrow \text{C} + x\text{Li}^+ + xe$ (+) $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe \leftrightarrow \text{LiCoO}_2$ (0) $\text{Li}_x\text{C} + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \leftrightarrow \text{C} + \text{LiCoO}_2$	$\Phi = - 2.90 \text{ V}$ $\Phi = 1.20 \text{ V}$ $\Phi = 4.10 \text{ V}$
MH-Ni	(-) $\text{MH} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{M} + \text{H}_2\text{O} + e$ (+) $\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e \leftrightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$ (0) $\text{MH} + \text{NiOOH} \leftrightarrow \text{M} + \text{Ni(OH)}_2$	$\Phi = - 0.83 \text{ V}$ $\Phi = 0.49 \text{ V}$ $\Phi = 1.32 \text{ V}$
Pb-Ácido	(-) $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{PbSO}_2 + 2e$ (+) $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2e \leftrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (0) $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\Phi = - 0.36\text{V}$ $\Phi = 1.69 \text{ V}$ $\Phi = 2.05 \text{ V}$
Flujo Redox	(-) $\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} + e$ (+) $\text{VO}_2 + 2\text{H}^+ + e \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (0) $\text{V}^{2+} + \text{VO}_2 + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\Phi = - 0.26 \text{ V}$ $\Phi = 1.00 \text{ V}$ $\Phi = 1.26 \text{ V}$
Na-S	(-) $2\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + 2e$ (+) $x\text{S} + 2e \leftrightarrow \text{S}_x^{2-}$ (0) $2\text{Na} + x\text{S} \leftrightarrow \text{Na}_2\text{S}_x$	----- ----- $E = 2.08\text{-}1.78 \text{ V}$

Fig. 2. Reacciones de electrodos de algunas baterías recargables representativas. (Tomado de Cheng *et al.*, 2011).

Los estudios referentes a las baterías de litio inician en 1912, con los trabajos de Gilbert Lewis; pero no fue hasta la década de 1970 que la primera batería de litio comercial llegó al mercado (Nytén *et al.*, 2006). En este sentido, se ensayó diversos compuestos de intercalación como materiales de cátodo para las baterías secundarias (recargables). En estas primeras baterías, se utilizó TiS_2 como material de cátodo activo, una lámina de litio como ánodo y perclorato de litio en dioxano como electrolito (Whittingham, 1976). Sin embargo, la combinación de metal de litio y un electrolito líquido no era útil, considerando la reacción violenta de Li con la humedad. Para mejorar este inconveniente, se propuso reemplazar el electrolito líquido por un polímero seco, que actuara como tal. No obstante, esta alternativa tuvo sus debilidades en usos a altas temperaturas, debido a la baja conductividad de estos polímeros, incluso a temperaturas ambientales.

Durante más de 20 años, la mayoría de los logros tecnológicos para la realización de electrodos positivos para los prácticos sistemas de baterías recargables de Li se han basado en óxidos metálicos de transición tales como Li_xMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ o $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$. Estos óxidos son, razonablemente, buenos conductores iónicos y electrónicos, y la inserción/extracción de litio se realiza, con éxito, en el par redox $\text{M}^{4+} / \text{M}^{3+}$, situado entre 4 y 5 V, versus el par redox Li^+ / Li (Lu *et al.*, 2001).

En 1991, el LiCoO_2 (LCO) se convierte en el primer cátodo de baterías de iones de litio recargables en el mercado de las aplicaciones de telefonía móvil (Nytén *et al.*, 2005). LCO es un material de cátodo muy atractivo debido a su alta

capacidad específica teórica de $274 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, capacidad volumétrica teórica máxima de $1363 \text{ mAh}\cdot\text{cm}^{-3}$, baja auto descarga, voltaje de descarga alto, y un buen rendimiento de ciclabilidad (Zaghib *et al.*, 2003). Las principales limitaciones son: alto costo, baja estabilidad térmica, y rápida disipación de la capacidad a las altas tasas de uso o durante los ciclos de carga y descarga. Los cátodos LCO son caros debido a los altos costos de Co (Nita *et al.*, 2015). A la vista de estas limitaciones, se ha realizado diferentes estudios con múltiples óxidos, tales como: LiNiO_2 , el cual tiene la misma estructura cristalina que el LiCoO_2 , y su capacidad específica teórica es de $275 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; el LiMnO_2 de capacidad específica teórica de $285 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, pero que muestra cambios en su estructura durante el ciclaje; la espinela $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ (capacidad específica teórica de $148 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) que se destaca por la abundancia, el bajo costo y el respeto al medio ambiente del Mn (Rougier *et al.*, 1996; Gu *et al.*, 2012).

Los fosfatos de metales de transición y litio, LiMPO_4 (M = Fe, Mn, Ni, Co), de tipo olivina, se pueden describir como un apretado arreglo de átomos de oxígeno, según una estructura hexagonal ligeramente distorsionada (hcp), que da como resultado una estructura ortorrómbica (grupo espacial Pmnb) (Padhi *et al.*, 1997). Debido a la estabilidad estructural excepcional y bajo costo (Bramnik *et al.*, 2008), pasaron a ser tema de investigación, de los más relevantes, de entre todos los materiales catódicos polianiónicos. Sin embargo, los fosfatos de metales de transición y litio muestran una baja capacidad teórica (alrededor de $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) y baja capacidad reversible práctica (aproximadamente $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), que limitan su

aplicación a gran escala en baterías recargables en el campo de almacenamiento de energía de alto rendimiento.

Desde hace más de una década, los ortosilicatos de hierro y litio, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (LFS) merecieron atención dado que el modelo de enlaces de metales de transición, con oxígeno, postula que estas estructuras pueden ser clasificadas como estructuras totalmente octaédricas, totalmente tetraédricas o combinaciones octaédrica/tetraédrica. Comparadas con estructuras totalmente octaédricas (tal como la laminada LiMO_2 ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$), o estructuras híbridas octaédrica/tetraédrica (a manera de ejemplo, la espinela LiMn_2O_4 y la olivina LiFePO_4) podemos esperar que la estructura totalmente tetraédrica posea un potencial considerable debido a que mayor cantidad de litio puede ser insertado en la red y, de esta manera, obtener mayor capacidad específica (Yang *et al.*, 2016b). Comparativamente, los ortosilicatos de metales de transición y litio, Li_2MSiO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$), muestran una capacidad teórica mayor de $330 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ y son, como materiales de cátodo de alta capacidad, adecuados (Zhang *et al.*, 2009). También muestran notables estabilidades estructurales y térmicas. Por lo tanto, este material (Li_2MSiO_4) puede ser el cátodo potencial de los dispositivos de almacenamiento y conversión de energía de alto rendimiento.

Se espera que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ muestre dos picos redox, uno a $2,8 \text{ V}$ ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) y el otro a $4.0 - 4.8 \text{ V}$ ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, frente a Li^+/Li , con una energía específica superior a $1100 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, que es notablemente mayor que la de los cátodos convencionales (Arroyo de Dompablo *et al.*, 2006). Por añadidura, estas especies tienen una buena estabilidad térmica, no son tóxicos respecto al medio

ambiente, y son de bajo costo (Ensling *et al.*, 2009). La estructura es altamente sensible a imperfecciones y defectos cristalinos, cuya cantidad va a depender de las condiciones de síntesis (Boulineau *et al.*, 2010).

Tres polimorfos comunes han sido confirmados para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$: $P2_1/n$ monoclinico, $Pmn2_1$ ortorrómbico y $Pmnb$ ortorrómbico. Tales polimorfos poseen diferencias en la forma de enlace de los tetraedros LiO_4 , FeO_4 y SiO_4 . Estas estructuras se pueden preparar variando las temperaturas del tratamiento térmico. Con el aumento de la temperatura, la distancia Fe-O promedio se hace más corta, y la estructura evoluciona. El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ortorrómbico ($Pmn2_1$) se puede obtener en un tratamiento a temperatura más baja, tal como 200°C . Dentro de las capas, cada tetraedro de SiO_4 comparte sus esquinas con tetraedros vecinos de FeO_4 , y viceversa. El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ evoluciona para ser fase monoclinica ($P2_1/n$) mediante calcinación térmica a temperaturas más altas ($\sim 700^\circ\text{C}$), ya que el orden de los tetraedros es un proceso termodinámicamente impulsado. A temperaturas térmicas más altas ($\sim 900^\circ\text{C}$), se puede obtener otra fase $Pmnb$ ortorrómbica de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (Sirisopanaporn *et al.* 2010). Siendo esta nueva estructura ortorrómbica isoestructural con $\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$, con parámetros de red: $a = 0,6285\text{ nm}$, $b = 1,0659\text{ nm}$, y $c = 0,5073\text{ nm}$.

Se puede observar, en la Tabla 1, las características electroquímicas de diferentes cátodos de baterías de iones litio: capacidades reversibles, potencial medio y densidad de energía (Shi *et al.*, 2017).

Tabla 1. Características electroquímicas de diferentes cátodos para baterías de iones de litio.

Cátodo	Capacidad reversible (mAh·g ⁻¹)	Potencial Medio (vs Li ⁺ /Li)	Densidad de Energía (Wh·kg ⁻¹)
LiCoO ₂	150	3.9	580
LiMn ₂ O ₄	120	4.1	490
Li[Ni _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3}]O ₂	165	3.7	610
xLi ₂ MnO ₃ (1-x)LiMO ₂	250	3.5	875
LiFePO ₄	165	3.4	560
LiMnPO ₃	145	4.0	580
LiCoPO ₄	130	4.8	620
Li ₂ FeSiO ₄	331	3.4	1120

Tomado de Shi *et al.*, 2017.

Para mejorar el rendimiento electroquímico y disminuir el costo de materiales catódicos de tipo polianión, se ha propuesto y optimizado diversas rutas sintéticas tales como: reacción en estado sólido, proceso sol-gel con precipitación en solución, proceso hidrotérmico, proceso solvotérmico, proceso poliol y rutas ionotérmicas (Zhengliang & Yong 2011).

La síntesis de sol-gel es uno de los métodos de química blanda más populares utilizados para la síntesis de Li₂FeSiO₄. En tal proceso, la mayoría de las materias primas se disuelven en agua y etanol, y se mezclan homogéneamente a nivel de molécula. De este modo, se puede reducir la temperatura de reacción y, normalmente, se requiere un tiempo de reacción corto; a la vez, los productos resultantes exhiben un alto grado de pureza (Dominko, 2008a). Naturalmente, los agentes quelantes juegan un papel vital en la formación de sol gel, y el producto final. La reacción hidrotérmica (o solvotérmica) promete materiales cristalinos con gran versatilidad (Ni, J & Gao, L., 2011).

Con la ayuda de microondas, la síntesis hidrotérmica (o solvotérmica) puede ser más rápida y energéticamente eficaz, porque el calentamiento por microondas surge de la absorción directa de energía de microondas en los materiales. Las reacciones fluidas supercríticas representan un poderoso enfoque sintético porque el fluido presenta propiedades únicas, tales como difusividad parecida a la de un gas y baja viscosidad (Devaraju *et al.*, 2013).

El proceso de poliol es similar al proceso solvotérmico, excepto que la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica. El propio medio de poliol actúa, no sólo como un disolvente para los precursores en el proceso, sino, también, como un estabilizador, limitando el crecimiento de partículas e inhibiendo la aglomeración, por lo que se obtienen normalmente nanopartículas. Especialmente, el procedimiento de poliol proporciona un entorno reductor, que es altamente favorable para sintetizar compuestos de polianión que contienen hierro divalente (Kim, D. H & Kim, J., 2006).

La síntesis en estado sólido es el método más robusto y convencional para fabricar materiales en polvo para baterías de iones de litio. Este enfoque es simple e ideal para la producción escalable continua y se ha utilizado industrialmente en la síntesis de materiales de baterías. En la síntesis en estado sólido de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, se trituran y se muelen los precursores de Li, Fe y Si, seguido por tratamiento de calcinación a temperaturas superiores a 600°C . Naturalmente, el tratamiento térmico debe realizarse bajo atmósfera Ar/H_2 para asegurar el Fe^{2+} en el producto final (Li *et al.*, 2009).

Desafortunadamente, al igual que LiFePO_4 , la baja conductividad electrónica intrínseca (Dominko, 2008) y la lenta capacidad de difusión de iones de litio (Deng *et al.*, 2010), han sido el principal obstáculo para sus aplicaciones. Por lo tanto, se han hecho diversos esfuerzos para evitar los inconvenientes mencionados anteriormente y así optimizar las propiedades electroquímicas de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

En muchas investigaciones no se ha podido lograr con un único método las mejoras al rendimiento electroquímico. En la Tabla 2 hemos recopilado diferentes estrategias de síntesis de materiales catódicos y las propiedades electroquímicas logradas.

Tabla 2. Rendimiento electroquímico de algunos materiales $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ a temperatura ambiente.

Materiales	Estrategia para síntesis de materiales	Propiedades electroquímicas
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{rGO}/\text{C}$	Modificación con carbono	178 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNT}$	Modificación con carbono	180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 1C
$\text{Li}_2\text{FeS}_{0.95}\text{Ti}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$	Dopaje iónico	317 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.2C
$\text{Li}_2\text{FeV}_{0.1}\text{Si}_{0.9}\text{O}_4/\text{C}$	Dopaje iónico	159 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.06C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Reducción de tamaño	154 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 1C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Reducción de tamaño	211 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 1C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Construcción de porosidad	254 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.06C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{CNT}/\text{C}$	Construcción de porosidad	214 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.1C
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$	Hibridación de fase	240 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a 0.06C

Tomado de Zhang *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2012; Yang *et al.*, 2016b; Hao *et al.*, 2012; Yi *et al.*, 2014; Yang *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2013b; Wang *et al.*, 2017; Bai *et al.*, 2012.

Para mejorar las propiedades electroquímicas se ha utilizado materiales carbonosos y recubrimiento de polímeros conductores (Dahbi *et al.*, 2012; Qiu *et al.*, 2015). Una manera popular, de lograr este objetivo, es la construcción de una capa “in situ” de recubrimiento de carbono, que puede derivarse de precursores orgánicos versátiles. Además, la formación de una capa de carbono proporciona un entorno reductor, que suprime la posible oxidación de las especies de Fe^{2+} (Yan *et al.*, 2012). Sin embargo, tal método modificado sólo promueve el transporte de electrones en la superficie de la partícula y entre partículas adyacentes, lo que lleva a aumentar la superficie de conductividad electrónica, pero no puede afectar la conductividad intrínseca del material de cátodo.

Hoy en día, el dopaje o sustitución de elementos metálicos ha demostrado ser una estrategia válida para mejorar la conductividad intrínseca y la difusión de los iones de litio mediante la modificación estructural del material, que beneficia el cátodo en cuanto a estabilidad a largo plazo y alto rendimiento (Chung *et al.*, 2002; Hao *et al.*, 2012). Se ha utilizado varios dopantes para mejorar el rendimiento de los ortosilicatos de hierro y litio, ejm. Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ti^{4+} (Chen *et al.*, 2009; Deng *et al.*, 2009, 2011a; Li *et al.*, 2009, 2012; Shao & Taniguchi, 2012; Zhang *et al.* 2010b). En varios casos se sustituye con cationes divalentes capaces de más de una reacción y aportar más de un electrón, en función de las propiedades redox del catión sustituyente. En otras ocasiones se usan cationes de mayor estado de oxidación. Si se pudiera incorporar un catión polivalente en los materiales $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, se podrían generar vacantes en sitios Li debido a la necesidad de equilibrio de carga. El Li puede contribuir a la

conductividad iónica intrínseca, lo que conduce a un mejor rendimiento electroquímico (Zhang *et al.* 2010a).

Se ha probado (Yang *et al.*, 2016a) que la estabilidad estructural y la actividad electroquímica de nanocristales $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, pueden ser mejoradas mediante sustitución optimizada de Ti(IV), principalmente debido a la fuerte hibridación orbital entre Ti (orbitales 3d y 4s) y oxígeno (orbital 2p). El Ti(IV), dopado en sitios de Fe, puede mejorar el efecto de acoplamiento en el tetraedro y actúa como resorte para sostener y fijar la estructura suelta y, de esta manera, evitar que la fase estructural cambie o se rompa. Por otro lado, Ti(IV) también puede acortar la distancia entre dos sitios de Litio adyacentes, con lo que decrece la barrera de activación para la difusión de Li. Por último, el efecto de dopaje tipo n y el reducido ancho de banda de la red del silicato totalmente tetraédrico, inducido por Ti (IV), como dopante, podrían aumentar la conductividad eléctrica.

La reducción de tamaño de la partícula $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ a nanoescala puede acortar la distancia de difusión para los portadores de carga, al tiempo que aumenta la superficie accesible a los iones Li^+ . Ambas ventajas son benéficas para mitigar el problema de la cinética lenta de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. La reducción del tamaño de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es una estrategia sencilla, pero requiere un tratamiento específico que impida el crecimiento desproporcionado del grano tras la cristalización (Qu *et al.*, 2012).

La introducción de un segundo agente de dopado se ha propuesto y estudiado con el fin de mejorar la respuesta electroquímica del material de cátodo.

Los co-dopados benefician el transporte de Li⁺, la conductividad electroquímica y en general, exhiben un mejor desempeño electroquímico en términos de la estabilidad cíclica (Ramar, V. & Balaya P., 2013; Kim *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2010; Kim *et al.*, 2011; Seo *et al.*, 2010).

Los materiales compuestos $\text{LiFe}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}(\text{PO}_4)_{0.99}\text{F}_{0.03}/\text{C}$, tipo olivino, co-dopado con magnesio y flúor, se pueden preparar mediante una reacción en estado sólido simple. El Mg y F se incorporan uniformemente en la red cristalográfica del LiFePO_4 , sin cambiar la estructura y tamaños de partículas. En comparación con LiFePO_4/C , no dopado, LiFePO_4/C dopado con Mg, y LiFePO_4/C dopado con F, el LiFePO_4/C co-dopado muestra el mejor rendimiento electroquímico, especialmente a baja temperatura. La capacidad específica de $\text{LiFe}_{0.92}\text{Mg}_{0.08}(\text{PO}_4)_{0.99}\text{F}_{0.03}/\text{C}$, es de 121, 109, 94 y 74 mAh·g⁻¹ en la velocidad de descarga de 0.1C, 1C, 2C, 5C bajo temperatura de -20 °C. La muestra co-dopada también muestra una excepcional vida de ciclado a temperatura elevada, y retiene el 94% de su capacidad inicial después de 150 ciclos a 60 °C. El mejor rendimiento electroquímico se debe al aumento en la conductividad electrónica e iónica, gracias al co-dopaje con Mg y F (Huang *et al.*, 2013a).

Capítulo 3

Técnicas y Conceptos

Durante las últimas dos décadas, se ha estudiado y mejorado el rendimiento electroquímico de los materiales catódicos que dependen, en gran medida, de su componente de fase, cristalinidad, tamaño de partícula y morfología.

En los siguientes párrafos, se revisan las principales técnicas para los estudios estructurales, morfológicos y electroquímicos usadas en nuestras investigaciones de ortosilicatos, incluyendo los dopados con Ni^{2+} y Mg^{2+} usadas en este trabajo.

3.1 Difracción de rayos X

La mayor parte de la información que se posee de estructuras cristalinas se ha logrado mediante la técnica de difracción de rayos X. Esta importante técnica se utiliza para determinar el arreglo de los átomos en los compuestos sólidos cristalinos y para medir las longitudes y los ángulos de enlaces. El fenómeno de difracción depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente.

Los cristales tienen, frecuentemente, formas poliédricas características, limitadas por caras planas. Un cristal se compone de átomos dispuestos en un modelo que se repite periódicamente en las tres dimensiones (Sands D, 1993). Todos los materiales cristalinos adoptan una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que, al repetirse

mediante traslación, reproduce todo el cristal, se denomina “celda unidad” o “redes de Bravais. Son unidades que se repiten a lo largo de las tres direcciones para formar el cristal. Un nivel creciente de simetría origina relaciones entre los diferentes parámetros de celda y da lugar a los 7 sistemas cristalinos, conocidos como: sistema triclínico, monoclínico, rómbico, romboedral, tetragonal, hexagonal y cúbico (Cullity B. D. & Stock S.R. 2001).

Una muestra cristalina está formada por átomos dispuestos en planos (h,k,l) , con los cuales se describen las direcciones relativas de los planos del cristal. En la Figura 3, se observa cómo un frente de onda de rayos paralelos y monocromáticos incide sobre una red cristalina formando un ángulo θ con la familia de planos hkl ; estos rayos se difractan en todas las direcciones, pero aquellos que salen haciendo un ángulo θ con los planos estarán en fase y darán lugar a interferencias constructivas.

La Ley de Bragg (ecuación 1),

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

expresa que, para un determinado valor de longitud de onda de los rayos X, las medidas de los ángulos θ , o del factor $\sin \theta$, ha de suministrar información acerca del espaciado entre planos sobre los que están localizados los centros de dispersión que constituyen el cristal.

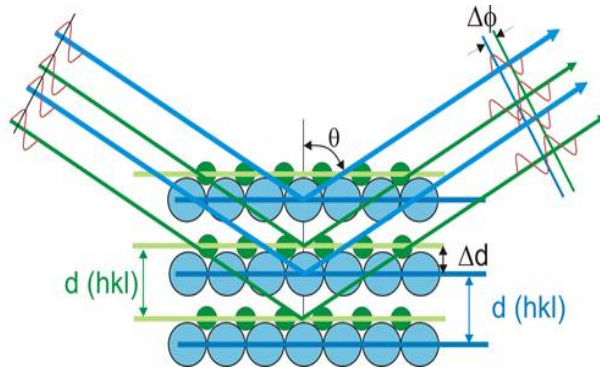


Fig. 3. Difracción de rayos X, ilustrando la ley de Bragg

Un difractograma de rayos X, recoge los datos de intensidad en función del ángulo de difracción, obteniéndose una serie de picos. La intensidad depende, entonces, de la posición de los átomos en la estructura, pero es importante recordar que los átomos están conformados por electrones, entre otras partículas, y que, además, la reunión de átomos es lo que constituye la celda unidad que, a su vez, origina la estructura del material.

La intensidad, I , de los fotones X, que hacen superposición constructiva en el detector, está dada por

$$I = \left(\frac{I_0 e^4}{m^2 c^4} \right) \left(\frac{\lambda^3 A}{32 \pi} \right) \left(\frac{1}{v^2} \right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \left(\frac{e^{-2M}}{2\mu} \right) \quad (2)$$

El factor estructural $|F|^2$ es único para cada elemento o compuesto cristalino, ya que depende de los tipos de elementos presentes y de la posición (u,v,w) de los mismos. Es el que combina la fase ϕ y la amplitud de las ondas que

chocan con los átomos en una celda unitaria para obtener, finalmente, la intensidad de las ondas difractadas en la celda unitaria de cualquier tipo. Este factor permite predecir por qué algunos planos (h,k,l) difractan constructivamente (en la posición 2θ) y otros no, según el tipo de celda.

El factor de multiplicidad p , se define como el número de planos diferentes que tienen el mismo espaciamiento dentro de una celda y que, por lo tanto, contribuyen a que la misma reflexión entre en el cálculo de la intensidad. Su valor depende del sistema cristalino al cual pertenezca la estructura en estudio.

Otro término importante en la ecuación (2) es el factor de Lorentz, incluye ciertos factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado. La forma más habitual del factor de Lorentz se desglosa en dos factores, el primero debido a la posición y el segundo a la velocidad.

Generalmente la muestra se rota ligeramente para ir buscando las distintas posiciones (2θ) de difracción de Bragg, en función de los planos de la celda unitaria. Para un determinado plano (h,k,l), la intensidad de difracción será mayor en el ángulo exacto de 2θ , pero habrá también contribución para ángulos ligeramente diferentes, ya sean menores o mayores a 2θ , que dan como resultado la distribución lorentziana $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$ que caracteriza a cada pico. Este ensanchamiento del pico da una aproximación del tamaño del cristalito (conjunto ordenado de celdas unitarias). Además, el ancho del pico también puede ser modificado (aumentado) por una distribución (tipo gaussiana) de granos muy

pequeños, por lo que también da información sobre el crecimiento de los granos en un determinado proceso.

El efecto de la temperatura se recoge en el factor e^{-2M} . Cuando se realizan los estudios de las estructuras se asume que los átomos permanecen quietos en las celdas y que no cambian de posición, por lo menos durante el ensayo; sin embargo, cuando las muestras se someten a temperaturas altas, la vibración de los átomos se hace presente en mayor magnitud, motivo por el cual puede ocurrir que, por ejemplo: la celda se expanda, aumentando el espaciamiento entre planos, la intensidad de la línea de difracción decrezca y la intensidad del grado de ennegrecimiento del “background” aumente, disminuyendo la claridad de la muestra.

Finalmente, otro término de importancia es el factor de absorción $1/2\mu$, que está ligado al coeficiente de absorción lineal de la muestra.

El método de Rietveld es un procedimiento de análisis de estructuras cristalinas. Tal metodología, de orden cuantitativo, se basa en patrones de difracción de rayos X por el método de polvos, y permite determinar parámetros cristalográficos y microestructurales basándose en los picos de difracción de los planos y en la ecuación de Scherrer (Snyder, 1992). Para refinar una muestra cristalina es necesario obtener el difractograma de rayos X de la muestra, identificar todas las fases presentes, recabar la información cristalográfica de cada fase (parámetros de red, coordenadas atómicas, grupo espacial), proponer un modelo para el arreglo experimental (generado a partir de la información

cristalográfica), y comparar el patrón de difracción teórico con el experimental mediante un archivo de base de datos de materiales de fase pura, compilados por el Comité Conjunto de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDS) (Vyacheslav., 2016). Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece, cualitativamente, al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de estas variaciones sobre el patrón (calculado) de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca, lo máximo posible, al experimental (Fuentes., 2004). El refinamiento por el método de Rietveld emplea la técnica de los mínimos cuadrados, con la cual se modifican los parámetros involucrados en el modelo, hasta que la diferencia entre el patrón de difracción teórico y el experimental sea mínima.

3.2 Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer, también conocido como “Absorción Resonante de Rayos Gamma”, es un fenómeno descubierto por el físico alemán Rudolf Ludwig Mössbauer en 1957, el cual puede proveer información en muchas áreas de la ciencia tales como física, química, biología, metalurgia, magnetismo, catálisis, corrosión etc. Cada compuesto analizado tiene su huella digital dada por los parámetros hiperfinos, corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar y desdoblamiento magnético, los cuales aportan información muy precisa acerca de propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material.

La técnica de espectroscopía Mössbauer es ampliamente utilizada para examinar el estado de valencia del hierro (Fe), el cual se encuentra en la naturaleza como Fe⁰ (metal), Fe²⁺ y Fe³⁺, así como el tipo de coordinación del poliedro ocupado por los átomos de hierro. La espectroscopía Mössbauer también se utiliza para ayudar en la identificación de las fases de óxido de Fe en función de sus propiedades magnéticas.

La técnica se basa en la resonancia nuclear que utiliza la emisión libre de retroceso de rayos gamma, desde un núcleo radiactivo, seguido por la absorción selectiva de dichos fotones en otro núcleo vecino. El fenómeno es extremadamente sensible a pequeñas diferencias entre la estructura del núcleo emisor y el núcleo absorbente. La absorción depende fuertemente del estado electrónico, químico y magnético de los átomos que componen el material en estudio (Cranshaw T.E., 1974).

La línea espectral tiene la forma Lorentziana de Breit Wigner dada por:

$$I(E)dE = \frac{I_0 \left(\frac{\tau_n}{2\pi} \right)}{(E - E_0)^2 + \left(\frac{\tau_n}{2} \right)^2} d \quad (3)$$

donde E₀ es la energía central de la línea. Esta fórmula permite determinar la energía emitida en el intervalo (E, dE), donde τ_n es el ancho de línea a media altura, que depende solo de la vida media τ del nivel (estado) excitado.

Se denomina factor *f* a la probabilidad de emisión o absorción y resonante sin la excitación fonónica del sólido. Asimismo, se tiene que el área total del

espectro Mössbauer es proporcional al factor f del átomo absorbente. Las principales interacciones consideradas en la espectroscopía Mössbauer son:

1. Corrimiento Isomérico (δ) que se origina de la interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s en el átomo, y la carga nuclear.
2. Desdoblamiento cuadrupolar (QS) que se debe a la interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear.
3. Campo Hiperfino (Hhf) resultado de la interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo, llamada interacción Zeeman nuclear.

Para la espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe , la fuente de emisión que contiene el isotopo radiactivo ^{57}Co , el cual está incorporado en una matriz metálica sólida (como Rh, Pd, Cr, etc), decae en ^{57}Fe con un tiempo de semi desintegración de ≈ 270 días al nivel excitado con $I = 7/2$.

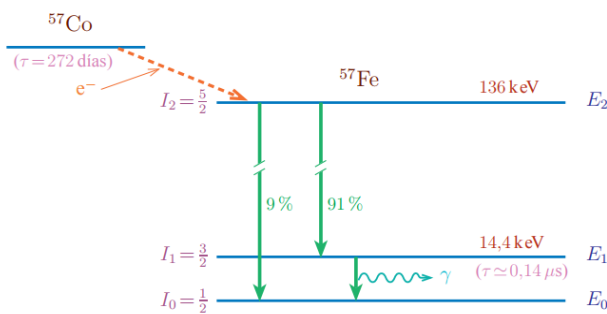


Fig. 4. Esquema de decaimiento nuclear para la resonancia Mössbauer en ^{57}Fe

Se puede observar en la Figura 4, que solo el 9% de la desintegración de Co-57 da lugar a la emisión de fotones y con energía de 14.41 keV. Por esta razón, la muestra absorbente debe tener una proporción de Fe, para que se produzca el efecto (Cerón, 2001). Las características de la transición de 14.4 keV de ^{57}Fe y su abundancia isotópica relativa hace posible trabajar en condiciones experimentales razonables de presión y temperatura ambiente, usando cantidades apropiadas de muestra (usualmente unos pocos miligramos).

Debido a su alta resolución de energía y carácter de detección de bajo tiempo de relajación, la espectroscopía Mössbauer proporciona información relevante sobre la identificación de las fases de bajo contenido de hierro, siendo mucho más sensible a su identificación que la mayoría de las técnicas de caracterización estructural. Además, permite la posibilidad de observar transiciones de fase magnéticas a través de la evolución del campo hiperfino magnético. MS también permite estudiar propiedades estructurales y electrónicas a través de otros parámetros hiperfinos. Específicamente, el corrimiento isomérico, que proporciona una medición directa de la densidad electrónica nuclear, suministrando información importante sobre el estado de valencia del átomo de hierro; mientras que el desdoblamiento cuadrupolar permite el estudio de propiedades estructurales, electrónicas y moleculares, y posibles distorsiones en la red cristalina.

3.3 Espectroscopía Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

El infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es el método preferido para identificar los tipos de enlaces químicos en una molécula. Cada molécula muestra un espectro IR característico (huella dactilar), con excepción a las especies diatómicas homonucleares como O_2 y Br_2 , las cuales poseen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800-100\text{ cm}^{-1}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano (NIR), $12800-4000\text{ cm}^{-1}$; IR medio, $4000-400\text{ cm}^{-1}$; IR lejano, $400-100\text{ cm}^{-1}$.

En la siguiente Figura 5, se puede observar que las moléculas tienen la posibilidad de rotar y vibrar a distintas frecuencias (modos normales vibracionales), a altas y bajas energías.

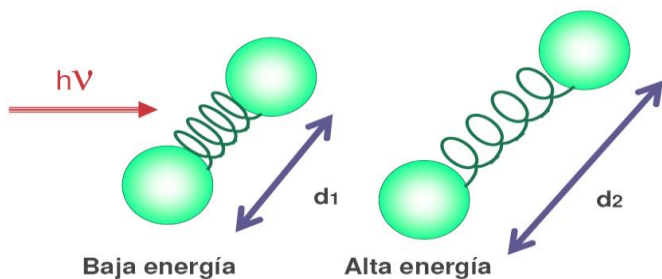


Fig. 5. Niveles vibracionales.

Cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta, lo que permite determinar qué tipo de grupos funcionales posee la molécula en estudio.

En la espectroscopía de Infrarrojo, un fotón IR $h\nu$ es absorbido directamente para inducir una transición entre dos niveles vibracionales E_n y $E_{n'}$. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y parte de ella es transmitida. El espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular, que es característica de los enlaces químicos en la muestra.

Al interpretar la absorción infrarroja, se pueden determinar los enlaces químicos en la molécula. Hay dos formas comunes para la preparación de muestras en las mediciones de FTIR.

1. El polvo fino se dispersa en un líquido como el aceite mineral (nujol) para formar una pasta.
2. En segundo lugar, el polvo fino se mezcla con bromuro de potasio (KBr), se transfiere a un troquel que tiene un barril y se prensa.

Estos dos métodos de preparación de muestras pueden consumir mucho tiempo y se complican por las dificultades para lograr que las proporciones de muestra a matriz sean correctas y homogéneas en toda la muestra. Por lo tanto, la técnica de usar reflectancia total atenuada (ATR) es adecuada colocando el polvo directamente sobre el cristal de ATR. Un ATR opera midiendo los cambios que ocurren en un haz infrarrojo totalmente reflejado internamente cuando el rayo entra en contacto con una muestra.

3.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman proporciona información sobre las vibraciones moleculares y, por lo tanto, puede ser utilizada para la identificación de muestras, así como para la cuantificación. La técnica se basa en la medición de la luz dispersada por una muestra, que se ilumina con una fuente de luz monocromática tal como un láser. La espectroscopía Raman se basa en el efecto Raman, que es la dispersión inelástica de los fotones por moléculas (Atkins, 2002). La dispersión inelástica significa que la frecuencia de los fotones en la luz monocromática láser) cambia al interactuar con una muestra. Los fotones de la luz láser son absorbidos por la muestra y luego reemitidos. La frecuencia de los fotones reemitidos se desplaza hacia arriba o hacia abajo en comparación con la frecuencia monocromática original, que se denomina efecto Raman. La mayoría de la luz dispersa es de la misma frecuencia que la fuente de excitación, conocida como dispersión de Rayleigh. Una cantidad muy pequeña de la luz se desplaza, en energía, desde la frecuencia del láser. El cambio se debe a la interacción entre las ondas electromagnéticas incidentes y un nivel de energía de vibración de las moléculas de la muestra. Estos espectros se trazan con respecto a la frecuencia del láser. En la Figura 6, se muestra un diagrama de energía, simplificado, que ilustra estos conceptos.

La energía de la radiación dispersa es menor que la radiación incidente para la línea Stokes y más que la radiación incidente para la línea anti-Stokes. El aumento o disminución de energía de la excitación se relaciona con el espaciado de la energía vibratoria en el estado electrónico del suelo basal de

la molécula y, por lo tanto, el número de onda de las líneas Stokes (disminución de energía) y anti-Stokes (aumento de energía) es una medida directa de las energías vibracionales de la molécula.

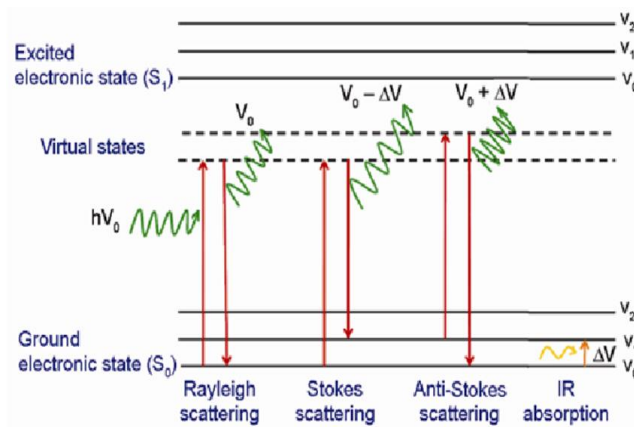


Fig. 6: Diagrama simplificado de energía que ilustra el concepto de espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman, al igual que la espectroscopía infrarroja, se utiliza para identificar moléculas y estudiar enlaces químicos. Debido a que las frecuencias vibratorias son específicas para los enlaces químicos y la simetría de una molécula, Raman proporciona una huella para identificar moléculas. En física y química del estado sólido, la espectroscopía Raman se utiliza para caracterizar materiales y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra. Se puede usar Raman para analizar nanomateriales para comprender mejor sus estructuras, y propiedades geométricas. En nanotubos de carbono se usa comúnmente para evaluar los modos de respiración radial ("Radial Breathing Modes", RBM) característicos de los nanotubos de pared única, de los que se extrae información

sobre el diámetro y quiralidad de los mismos; la banda tangencial G, cuyo perfil indica el carácter metálico o semiconductor de los NTCs; y las bandas D (“Disorder-induced”) y G’ (sobretono de D). Del comportamiento dispersivo de las dos últimas bandas se extrae información sobre la estructura fina de las bandas de valencia y conducción de los NTCs.

3.5 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica espectroscópica sensible a la superficie, que permite la identificación química de los elementos en las capas atómicas superiores de una muestra, registrando las energías de unión de los electrones asociados con estos átomos. Además, debido a que las energías de unión difieren, no sólo dependiendo de la especie química de que se trate, sino también, de las condiciones de unión en las que se encuentra el elemento. Esta técnica también proporciona información sobre los compuestos reales presentes en la superficie. En esencia, investiga la estructura electrónica de la superficie. Los análisis de superficies son usados frecuentemente, para identificar las fases presentes en la superficie de una muestra y para medir la variación de la composición química en función de la posición en la superficie.

El principio fundamental de XPS se describe en la Figura 7 (Skoog *et al.*, 1998). La energía cinética, E_k , de estos fotoelectrones está determinada por la energía de la radiación de rayos X, $h\nu$, y la energía de enlace de electrones, E_b . Las energías, medidas experimentalmente, de los fotoelectrones están dadas por:

$$E_k = h\nu - E_b \quad (4)$$

$$E_k = h\nu - E_b - E_w \quad (5)$$

donde, E_w es la función trabajo del espectrómetro (la energía de enlace referenciada al nivel de Fermi). Los instrumentos XPS consisten en una fuente de rayos X, un analizador de energía para los fotoelectrones y un detector de electrones. El análisis y detección de fotoelectrones requiere que la muestra se coloque en una cámara de alto vacío. Dado que la energía fotoeléctrica depende de la energía de rayos X, la fuente de excitación debe ser monocromática. La energía de los fotoelectrones se analiza mediante un analizador electrostático, y los fotoelectrones son detectados por un tubo multiplicador de electrones o un detector multicanal como una placa de microcanal.

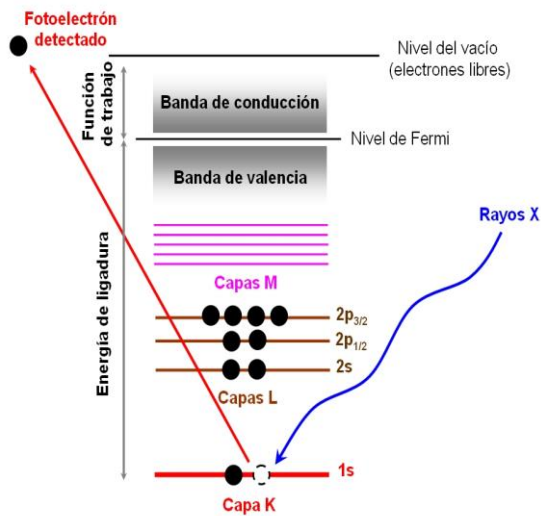


Fig. 7: Diagrama simplificado de energía que ilustra el concepto de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X.

3.6 Microscopía electrónica

3.6.1 Microscopía electrónica de barrido (EDX)

El microscopio electrónico de barrido, frecuentemente conocido por su acrónimo en inglés (SEM, Scanning Electron Microscope), es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de características microestructurales de objetos sólidos. EL SEM, entrega información morfológica del material analizado.

Algunas de sus características importantes son: alta resolución (de 20 a 50 Å), la apariencia tridimensional de las imágenes captadas, gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

En general, los SEM cuentan con capacidad analítica mediante el agregado de un detector de rayos X dispersivo en energías (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) (Kang *et al.*, 2013). A tal técnica de detección se lo denomina, también, análisis EDS o EDAX. Es un procedimiento utilizado para identificar la composición elemental de la muestra, en un área de interés de la misma. El sistema de análisis EDAX funciona como una característica integrada de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

La interacción de un haz de electrones con un objetivo (la muestra) produce una variedad de emisiones, incluidos los rayos X. Se utiliza un detector de energía dispersiva (EDS) para separar los rayos X característicos de diferentes elementos en un espectro de energía, y el software del sistema EDS se utiliza para analizar el

espectro de energía, con el fin de determinar la abundancia de elementos específicos. El EDS se puede usar para encontrar la composición química de los materiales hasta un tamaño de punto de algunas micras, y para crear mapas de composición de elementos sobre un área de trama mucho más amplia.

En conjunto, estas capacidades proporcionan información de composición fundamental para una amplia variedad de materiales (EDX., 2017).

3.6.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se utiliza electrones energéticos para proporcionar información morfológica, composicional cristalográfica en las muestras y para identificar imperfecciones en la estructura atómica de los materiales mediante el análisis de superficies microscópicas (Skoog, 1998).

Una porción muy delgada del material a probar se expone a un haz de electrones. Cuando los electrones interactúan con una estructura de material consistente, una fracción constante de electrones es transmitida de vuelta, desde la muestra a un detector. Una vez que se encuentra una imperfección estructural, la fracción de electrones transmitidos cambia, dando como resultado un cambio de contraste. El contraste de difracción es útil para identificar estructuras grandes y características cristalográficas. El contraste de fase se utiliza para imágenes de alta magnificación de columnas atómicas. El principio básico de TEM se ilustra en la Figura 8. En este trabajo se realizaron observaciones visuales de mayor magnificación usando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) JEOL

1200. Todas las muestras fueron cuidadosamente preparadas para una mejor inspección de la estructura del nivel atómico.

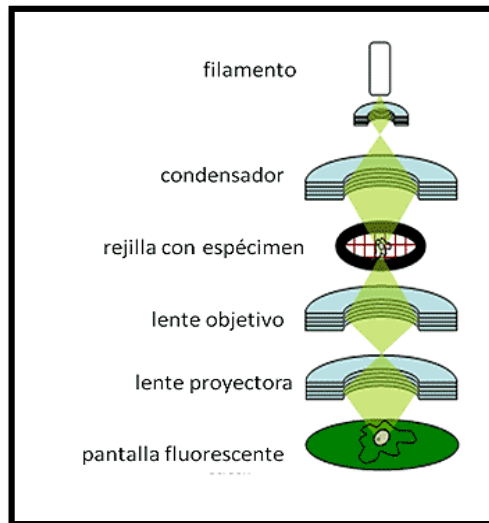


Fig. 8: Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de transmisión (TEM) (Microscopio Electrónico de Transmisión, 2017).

3.7 Medidas electroquímicas

3.7.1 Conceptos Básicos Electroquímicos

La capacidad de una batería es la cantidad de electricidad que se puede almacenar para luego descargar, medida en amperios-hora (Ah). El valor de la capacidad (C) se calcula según la corriente (en mA) que suministra un gramo de material en una hora (mA·h/g).

La capacidad de carga gravimétrica teórica Q de un material catódico se calcula con la ecuación de Faraday

$$Q = \frac{nF}{M} \quad (6)$$

donde n es el número de iones de litio que cada celda unitaria es capaz de liberar e insertar a su estructura, F es la constante de Faraday (cantidad de carga eléctrica en un mol de electrones) y M es la masa molar del material catódico.

$$Q = n \frac{96\,485.3365 \frac{C}{mol}}{(M \frac{g}{mol})} \quad (7)$$

para tener las unidades de mA·h/g, se introducen las unidades correspondientes (1A = 1 000 mA y 1h = 3600 s). Con esto se obtiene que la capacidad de carga gravimétrica teórica es

$$Q = n \frac{26\,801.4 \frac{mA \cdot h}{g}}{M} \quad (8)$$

La capacidad de carga teórica del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (con una masa molar de $M = 161,808 \text{ g/mol}$) se calcula inicialmente en 332 mA·h/g, bajo la hipótesis de que se pueden liberar dos iones de Li^+ ($n = 2$), al pasar de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$. Sin embargo, muchos resultados experimentales indican valores cercanos a 166 mA·h/g (Yan *et al.*, 2016b), lo que deja en evidencia que en la mayoría de los casos sólo un ión de litio es removido estructuralmente durante la oxidación del Fe^{2+} en Fe^{3+} .

3.7.2 Tasa C (C-Rate)

Las baterías tienen asociada una cantidad conocida como la tasa C (*C-rate*), es la unidad en la cual el tiempo de carga y descarga es medido. Una tasa de C/1 corresponde a la corriente requerida para descargar por completo un electrodo en 1 h. A C/2, la corriente es la mitad y el tiempo se duplica, y a C/10 la corriente es una décima y el tiempo es 10 veces. (Bueno, P.R & Gabrielli, C, 2009). C denota la capacidad de carga teórica o la capacidad nominal de la batería.

3.7.3 Carga y descarga

Las curvas de carga/descarga, son los gráficos utilizados para definir el funcionamiento y prestaciones de una batería. Los ciclos de carga/descarga definirán la vida útil de las baterías. A medida que una batería es descargada y cargada, su capacidad sufre alteraciones, de manera que, tras un cierto número de ciclos, la batería pierde calidad y no consigue completar con éxito las reacciones químicas. En el estado cargado de una batería de Li-ion, Li está concentrado en el ánodo y agotado en el cátodo. Los potenciales electroquímicos estándar de Li en este par de electrodos determinarían el voltaje a circuito abierto, que es un valor termodinámico.

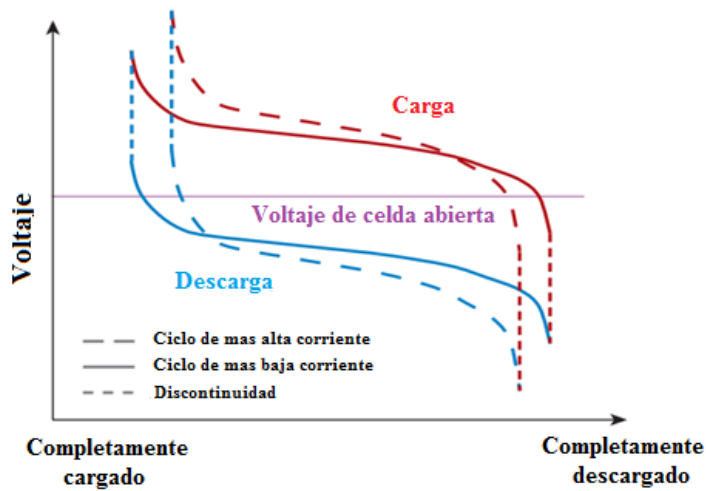


Fig. 9: Curvas de carga y descarga de una batería a corriente constante (Hayner *et al.*, 2012).

Estando la batería completamente cargada, en el perfil de descarga se observa que, comenzando a alta tensión (Figura 9), a medida que se agota la carga, la tensión disminuye. Las líneas punteadas indican un ciclo de alta corriente; las líneas continuas un ciclo de baja corriente. En general, el voltaje es menor que el voltaje del circuito abierto durante la descarga y mayor durante la carga debido a las pérdidas relacionadas con diversos procesos a distintas velocidades. La diferencia entre la carga (entrada de energía) y de descarga (salida de energía) es mayor a mayores corrientes, lo que indica poca eficiencia de almacenamiento de energía (Hayner *et al.*, 2012). La carga en exceso también puede ser perjudicial para su vida útil.

3.7.4 Voltamperometría Cíclica

La voltamperometría cíclica (CV) es una técnica electroquímica que puede dar información sobre el comportamiento electroquímico de un material, es decir, reacciones de reducción y oxidación; su relación entre sí (es decir, si son reversibles o no), y sus energías de activación. La voltamperometría cíclica (CV) es un tipo de medición electroquímica potenciodinámica, en la que se aplica una tensión a un electrodo de trabajo y la corriente que fluye en este electrodo se representa frente a la tensión aplicada, para dar un voltamperograma cíclico. La CV se implementa escaneando consistentemente a través de un rango de potencial especificado y midiendo la corriente resultante usando un instrumento llamado potenciostato. En una celda de litio, el potencial es medido frente al electrodo de referencia Li^+/Li , que también funciona como el contraelectrodo en una celda de dos electrodos. La corriente producida está relacionada con la cantidad de material activo presente en el electrodo de trabajo, y, por lo tanto, se presenta a menudo como mA/mg.

La voltamperometría cíclica puede utilizarse para la caracterización y estudios de mecanismos de reacciones redox en electrodos en células electroquímicas. El potencial se mide entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo, y la corriente se mide entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Estos datos se trazan entonces como corriente (i) frente a potencial (E). El potencial del electrodo es una rampa lineal desde un potencial inicial (E_i) más negativo que puede ser luego en reversa hasta un valor de potencial E_f (potencial de corte) en sentido de reducción. La exploración directa produce un pico de

corriente para cualquier analito que pueda reducirse a través del rango de exploración de potencial. La corriente aumentará a medida que el potencial alcance la reducción del analito, pero luego cae a medida que la concentración del analito se agota cerca de la superficie del electrodo (Ecuación 9). A medida que se invierte el potencial aplicado, alcanzará un potencial que reoxidará el producto formado en la primera reacción de reducción y producirá una corriente de polaridad inversa a partir de la exploración hacia delante. Este pico de oxidación tendrá normalmente una forma similar al pico de reducción. La corriente de pico, i_p , se describe por la ecuación de Randles-Sevcik (Bard, A.J & Faulkner, L., 2001):

$$i_p = (2.69 \times 10^{-5}) n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (9)$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos en la reacción, A es el área del electrodo, C es la concentración del analito, D es el coeficiente de difusión y v es la velocidad de exploración del potencial aplicado.

3.7.5 Impedancia electroquímica

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) es una poderosa herramienta para examinar una secuencia compleja de procesos electroquímicos acoplados, tales como transferencia de electrones, transporte de masas y reacciones químicas involucradas (Bard, A.J & Faulkner, L.R, 2001).

La respuesta de impedancia incluye (a) resistencia del electrólito (R_s), (b) resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), (c) capacitancia de doble capa (C_{dl}) en la interfase electrodo / electrolito, y (d) impedancia de Warburg. La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en la interfase entre el electrolito y el electrodo

constituye una barrera principal a la cinética química en las células de iones de litio, lo que indica reacciones electroquímicas lentas. La difusión también puede crear una impedancia, llamada impedancia de Warburg (Z_w), que depende de la frecuencia de la perturbación potencial. La impedancia de Warburg es pequeña a altas frecuencias, ya que los reactivos no difunden muy lejos, mientras que se incrementa a bajas frecuencias ya que los reactantes tienen tiempo para moverse más lejos. Los condensadores, en circuitos equivalentes, en espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) a menudo no se comportan de manera ideal. En cambio, actúan como un elemento de fase constante (CPE), probablemente debido a la rugosidad de la superficie; un condensador "con fugas", distribución de corriente no uniforme, etc. La Figura 10, muestra un diagrama típico de Nyquist en baterías de iones de litio. El diámetro del semicírculo, en la región de frecuencia media, se podría designar como R_{ct} , y Z_w aparece como una línea diagonal con una pendiente de 45° .

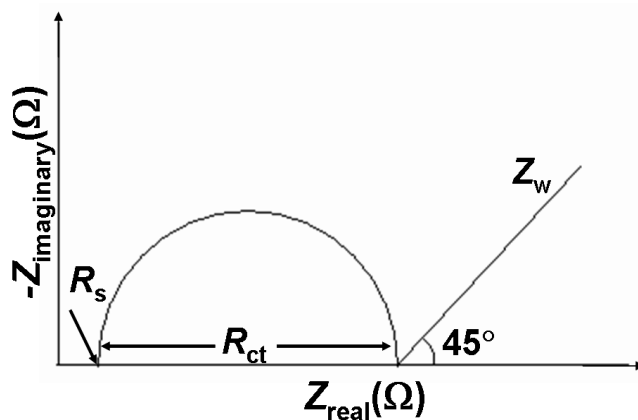

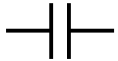



Fig. 10: Gráfico de Nyquist para baterías de ión litio.

Una ventaja importante de la técnica EIS es la posibilidad de utilizar señales de amplitud muy pequeñas sin alterar significativamente las propiedades que se están midiendo.

Los datos de impedancia se pueden extraer físicamente como propiedades significativas del sistema electroquímico mediante el uso de modelos de circuitos equivalentes. Un modelo de circuito equivalente es un circuito eléctrico compuesto por resistencias ideales (R), condensadores (C) e inductores (L). En el análogo del circuito equivalente (Figura 11), las resistencias (R) representan la resistencia a granel de un material al transporte de carga, tal como la resistencia del electrolito al transporte de iones y la resistencia al proceso de transferencia de carga en la superficie del electrodo. Los condensadores e inductores están asociados con regiones de polarización de carga espacial, como una doble capa electroquímica y procesos de adsorción/desorción sobre un electrodo, respectivamente (Electrochemical Impedance Spectroscopy). La Tabla 3, enumera los elementos del circuito, la ecuación de su relación corriente versus tensión y su impedancia.

Tabla 3. Las relaciones definitorias y la impedancia para elementos eléctricos a granel ideales

		Defining Relation	Impedance
Resistor		$V = I \times R$	$Z_R = R$
Capacitor		$I = C \frac{dV}{dt}$	$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$
Inductor		$V = L \frac{dI}{dt}$	$Z_L = j\omega L$

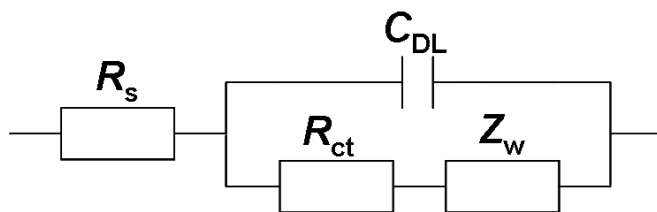


Fig.11. Circuito equivalente para el diagrama de Nyquist de la Figura 10.

El EIS puede realizarse en modo potencioestático (voltaje constante) o galvanostáticas (corriente constante), dependiendo del tipo de análisis.

Capítulo 4
Parte Experimental

En esta Tesis nos referimos a los compositos con carbono del ortosilicato de litio y hierro, que se obtienen por vía molienda mecánica de alta energía y posterior tratamiento térmico, mediante la composición nominal: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

4.1. Materiales y productos químicos para la Síntesis de los Ortosilicatos

$\text{LiFeSiO}_4/\text{C}$

Se puede apreciar, en la Tabla 4, la lista de los reactivos químicos utilizados en la síntesis de los ortosilicatos, en la elaboración de los electrodos, y en el ensamblaje de la batería.

Tabla 4. Los productos químicos y materiales utilizados durante los experimentos

Materiales / productos químicos	Fórmula Química	Pureza (%)	Proveedor
1-Metil-2-pirrolidona	C_5H_9NO	99.5	Sigma-Aldrich
Gas Argón UHP	Ar		Acetioxigeno,S.A
Carbono Super P Negro	C	99	
Ácido cítrico anhidro	$C_6H_8O_7$	99.5	Scharlab
Carbonato de dimetilo	$(CH_3O)_2CO$	99	Sigma-Aldrich
Carbonato de metilo	$C_4H_8O_3$	99	Sigma-Aldrich
Carbonato de etileno	$C_3H_4O_3$	98	Sigma-Aldrich
Oxalato de hierro(II) dihidrato	$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$	99	Sigma-Aldrich
Hexafluorofosfato de litio	$LiPF_6$	99.9	Sigma-Aldrich
Litio metálico	Li	99.9	Sigma-Aldrich
Metasilicato de litio	Li_2SiO_3	99.5	GFS Chemicals
Acetato de Magnesio Tetrahidratado	$Mg(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	98	GFS Chemicals
Metanol	CH_3OH	99.8	Scharlab
Acetato de níquel (II) tetrahidratado	$Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$	98	Sigma-Aldrich
Fluoruro de polivinilideno	$(-CH_2CF_2-)_x[-CF_2CF(CF_3)-]_y$		Sigma-Aldrich

4.2 Procedimientos

Los experimentos, en este trabajo, los podemos clasificar en tres clases:

1. síntesis de los ortosilicatos (molienda mecánica, tratamiento térmico),
2. caracterizaciones estructurales y morfológicas,
3. caracterizaciones electroquímicas que incluyen el montaje de la batería (preparación del electrodo, preparación del electrolito y ensamble de la batería) y sus caracterizaciones electroquímicas por diversas técnicas.

4.2.1 Molienda Mecánica

Los ortosilicatos dopados y codopados con Ni y Mg, fueron sintetizados mediante una reacción en estado sólido, asistida por un molino planetario de bolas, utilizando los siguientes precursores: metasilicato de litio Li_2SiO_3 (99.5%), oxalato de hierro dihidratado $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.0%), acetato de magnesio tetra hidratado $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%) y acetato de níquel tetra hidratado $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.0%).

La cantidad de cada precursor, según el nivel de dopaje se resume en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5. Masa de los materiales precursores para la síntesis de los ortosilicatos

Compuesto	Cantidad (g)			
	Li₂SiO₃	FeC₂O₄·2H₂O	Mg(C₂H₃O₂)₂·4H₂O	Ni(C₂H₃O₂)₂· 4H₂O
Li₂FeSiO₄	2.5020	5.0033	-	-
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄	2.5118	4.9224	0.1198	-
Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄	2.5011	4.9015	-	0.1384
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO₄	2.5064	4.9119	0.0598	0.0693

La mezcla y homogenización de los precursores se obtuvo al moler los polvos en un molino planetario, modelo "Pulverisette 5" de dos jarros, durante 36 horas, a 300 rpm en modo reversa. Después de cada hora de molienda, se detenía el proceso por media hora, para evitar sobrecalentamientos.

Se utilizó tarros de 80 mL y bolas de 5 mm, ambos de acero templado. Todas las moliendas se hicieron a una razón 1:17 (1 g de mezcla por 17 g de bolas).

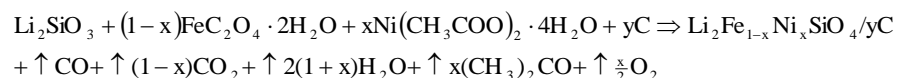
El material que se obtuvo de la molienda fue recubierto con carbono, utilizando como fuente el ácido cítrico (C₆H₈O₇). Este ácido cítrico, calculado nominalmente en 7% en peso, fue mezclado con 5 mL de alcohol metílico (99.9 % CH₃OH), agregándose moderadamente a la mezcla de los precursores (previamente molida) y se dejó secar el alcohol, en un desecador, por aproximadamente 12 horas.

4.2.2 Tratamiento Térmico.

Después del secado, se procedió a preparar pastillas del material de 10 mm, a una presión de 3 toneladas. El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno tubular de cuarzo (ALARGE FURNACE QSV-VTF-1400T), bajo corriente de Argón UHP.

La temperatura del horno fue elevada desde temperatura ambiente (25 °C aproximadamente), se mantuvo durante 2 horas a 410°, a la que se llegó siguiendo una tasa constante de 10°C/min. Seguidamente se llevó a 710 °C a una tasa constante de 5 °C/min. A esta temperatura se mantuvo por diez (10) horas. Luego, la temperatura del horno se hizo descender a una tasa de -10°C/min, hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La reacción química global se puede describir como:



4.3 Caracterización

4.3.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron utilizando un difractómetro de polvo PANalytical X'Pert con una configuración Bragg-Brentano, usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). El refinamiento Rietveld de los patrones XRD se realizó con el software GSAS (Larson & Von Dreele, 2004) implementado

con la interfaz EXPGUI, usando una función de perfil Pseudo Voigt (0.75 0.25 Lorentzian y Gaussian).

El diagnóstico de las fases presentes y la generación de los respectivos archivos de información cristalográfica (CIF) fue realizado con el programa X'PertHighScore Plus(R) de PANalytical B.V. Versión 2.2e (2.2.5) (2009). Los archivos de información cristalográfica (CIF) para los grupos espaciales $P2_1/n$ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ fueron generados con el software GSAS a partir de los resultados estructurales reportados por Sirisopanaporn *et al.* 2011, para el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Estos valores se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Coordenadas atómicas y fracción de ocupación para la fase monoclinica $P2_1/n$ (Sirisopanaporn *et al.*, 2011).

Sitio	Ocupación	X	Y	Z
Li1	1	0.663(6)	0.785(2)	0.6694
Li2	1	0.5855	0.1939	0.0845
Fe	1	0.28695	0.79806	0.54424
Si	1	0.03429	0.8141	0.80168
O1	1	0.8622	0.6953	0.8225
O2	1	0.4202	0.2053	0.8862
O3	1	0.6872	0.7812	0.4342
O4	1	0.9652	0.8632	0.2141

$a = 8.231(2) \text{ \AA}$, $b = 5.0216(1) \text{ \AA}$, $c = 8.2316(2) \text{ \AA}$, $\beta = 99.27(1)^\circ$

El tamaño del cristal se pudo calcular a partir del ensanchamiento de los picos de acuerdo con la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (10)$$

en donde L es el tamaño del cristalito; λ - 1.5418 Å; y B es el ancho angular (en radianes)

4.3.2 Espectroscopía Mössbauer (EM)

Las medidas Mössbauer fueron registradas a temperatura ambiente (295 K) en una geometría de transmisión. Se usó una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh, con una actividad nominal de 5 mCi. El equipo, de 256 canales, fue calibrado en base a los parámetros del hierro metálico α -Fe. Los ajustes se hicieron con el software Recoil V 1.05, con la función de líneas Lorentzianas y en unos pocos casos se hizo el análisis basado en líneas de Voigt.

Las muestras se trituraron cuidadosamente en un mortero de ágata, se pesaron 52.8 mg y se mezclaron con sacarosa para evitar efectos de textura antes de ensamblar los "absorbentes delgados" de espesor ideal. Se prepararon pastillas de 13 mm con presión moderada.

4.3.3 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier

En este trabajo, los análisis de espectroscopía se llevaron a cabo utilizando un modelo FTIR Frontier de Perkin Elmer con accesorio ATR acoplado, con un rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , a una resolución de 2 cm^{-1} .

Se colocó el polvo directamente sobre el cristal ATR. Un ATR opera midiendo los cambios que ocurren en un haz infrarrojo, internamente reflejado cuando el haz entra en contacto con una muestra.

4.3.4 Espectroscopía Raman

En este caso, se obtuvo información utilizando un Microscopio Raman DXR, Thermo Fisher Scientific. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente con un láser He Ne 532 nm (potencia de 0.1- 10 mW), utilizando un software OMNIC. Los espectros Raman se recogieron secuencialmente en un modo multipunto para cada muestra.

4.3.5 Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Las mediciones XPS se registraron con un espectrómetro modelo K-Alpha+ marca Thermo Scientific que se encuentra equipado con un detector hemisférico y una fuente monocromática de Al K α (1486.6 eV). La presión en la cámara de análisis, durante las mediciones, se registró en el orden de 10^{-7} mBar. El análisis químico elemental de superficie se obtuvo a través del registro de los espectros panorámicos, o comúnmente llamados generales, en un rango de -10 a 1350 eV, y un paso de energía de 100 eV. El registro de los espectros de C 1s, O 1s, Li 1s, Si 2p, Ni 2p y Fe 2p se adquirieron a 60 eV como paso de energía, en un área de análisis de 400 μ m en diámetro. Como energía de referencia se utilizó C 1s con 285 eV, y todos los espectros se compensaron a este valor. El ajuste de las curvas se realizó con el software del equipo Advantage, versión v5.976. El fondo se sustrajo con una línea base tipo Shirley.

4.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los estudios microscópicos utilizando SEM se llevaron a cabo con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido Phenom ProX con un detector de

electrones retrodispersados (BSE) de alta sensibilidad, a un voltaje de aceleración de 15.0 kV. Los análisis EDS se realizaron en varios puntos elegidos al azar.

4.3.7 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las micrografías de las muestras se obtuvieron con un microscopio JEOL JEM 2010 a una energía de 60 kV para las imágenes TEM y 200 kV para las imágenes de HR-TEM; en ambos casos se utilizó una resolución de 1 Å y una cámara SC200D Orius 2K x 2K.

4.4 Caracterizaciones Electroquímicas

4.4.1 Construcción de la Batería

En la preparación del electrodo, los polvos del LFS (80%), sintetizados, se mezclaron mecánicamente con aglutinante (5% PVDF) y “Carbon black”, (Super P 15%). Se puede apreciar en la Tabla 7, las masas utilizadas para la preparación de los diferentes electrodos.

El proceso fue seguido por dispersión en 1-Metil-2-pirrolidona. La suspensión se extendió sobre sustratos de lámina de aluminio para materiales de cátodo, con el fin de obtener una capa uniforme de, aproximadamente, 10 micras. Seguidamente, se transfirió a un horno al vacío, a 120°C, durante 24 horas.

Tabla 7. Masas de los materiales utilizados para preparar el electrodo.

Materia Prima	Cantidad (g)			
	Muestra	Carbon black	PVDF	Electrodo
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	0.30006	0.05607	0.01810	0.01392
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4$	0.30024	0.05610	0.01875	0.00603
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4$	0.30078	0.05614	0.01876	0.00536
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SO}_4$	0.30000	0.05621	0.01876	0.00735

La lámina seca se comprimió con una prensa rodante, a 30 micras, y se recortó como círculo de 1.8 cm de diámetro, para obtener el cátodo. Las baterías se ensamblaron en celdas ECC-Combi de EI-Cell (Figura 12), con litio metálico como ánodo, separador de fibra de vidrio y una solución 1M LiPF_6 en carbonato de dimetilo, carbonato de metilo, carbonato de etileno (1:1 v/v), como electrolito. La celda se ensambló colocando, primero, el separador sobre el cátodo, luego se impregnó el separador con 150 μL de electrolito y, finalmente, se colocó el litio metálico. El conjunto se voltea y se ubica dentro de la celda EI-Cell.

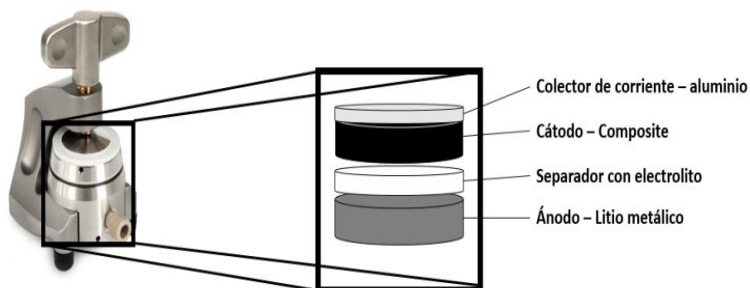


Fig. 12. Esquema de una celda EI-Cell Combi estándar.

El ensamble de la celda se llevó a cabo en una cámara de guantes con atmósfera de argón, en la cual la concentración de oxígeno y agua eran menores a 0.5 ppm.

La caracterización electroquímica consistió en una serie de pruebas, partiendo de la medición del OCV (potencial a circuito abierto) durante 30 minutos, seguido por una voltamperometría cíclica (CV), ciclado galvanostático con potencial limitado (GCPL) y, finalmente, mediciones de impedancia electroquímica. La manipulación de los datos en las pruebas electroquímicas se realizó con el software EC-Lab V10.44.

4.4.2. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica se realizó con el potencióstato VMP3 de BioLogic a una velocidad de barrido de 0.100 mV/s, con el potencial inicial igual al potencial a circuito abierto (OCV) de la celda y con potenciales de retorno $E_1=4.000$ V y $E_2=1.500$ V.

4.4.3 Carga Galvanostáticas

Se realizaron ensayos de carga y descarga galvanostática de las celdas, usando diferentes valores de C-rate, en un potenciostato VMP3 de BioLogic, usando una corriente teórica de $320 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. (Dominko, 2007).

A partir de la capacidad teórica de los materiales preparados, se midió la tasa de corriente de descarga y se determinó el rendimiento anódico o catódico de los materiales preparados, evaluados en el rango de tensión de 1.5 V a 4.0 V.

En la Tabla 8, se puede apreciar la masa de cada electrodo y las corrientes en las cuales se trabajó para cada batería, dependiendo de su materia prima.

Tabla 8. Corrientes utilizadas para cada LFS.

Material Catódico	Masa de electrodo	Corriente μA
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	0.011136	356.3
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	0.004824	102.9
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	0.004288	137.2
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SO}_4/\text{C}$	0.005880	188.1

El estudio se llevó a cabo a una tasa de C/10, respectivamente, para las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4$, $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SO}_4$ y para $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4$ una tasa de C/15.

4.4.4 Impedancia Electroquímica

Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron utilizando una estación de trabajo electroquímico CH Instruments 660A. Una tensión alterna de 20 mV de amplitud se aplicó a la célula en un rango de frecuencia de 1 kHz a 5 MHz. Los datos recogidos se trazaron haciendo uso de un circuito equivalente, y se analizaron mediante el software Zview ver. 2.8. Los parámetros del circuito equivalente (Figura 13) se ajustaron dinámicamente utilizando métodos apropiados para cada muestra.

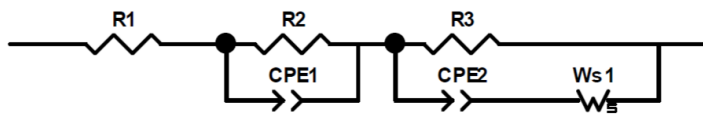


Fig. 13. Circuito equivalente usado en este trabajo.

CAPÍTULO 5
RESULTADOS

5.1 Evolución de fases durante la molienda y sinterización

5.1.1 Molienda mecánica

El patrón de XRD de los polvos que se obtienen de la molienda mecánica se presenta en la Figura 14 (c). El mismo evidencia una transformación de los precursores Li_2SiO_3 y $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, cuyos difractogramas se observan en las Figuras 14 (a) y (b). El patrón XRD de la muestra de los polvos de la molienda mecánica se interpreta como una mezcla de oxalato ferroso anhidro FeC_2O_4 (Brown, 1966; Hermanek, 2007), Li_2SiO_3 y una fase que denominamos nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 , que se corresponde con los datos de Mössbauer que presentamos más adelante. Aunque es muy difícil distinguir experimentalmente entre una fase amorfa de Fe_2O_3 y polimorfos nanocristalinos que exhiben un tamaño de partícula muy pequeño, la presencia de picos de Bragg en el patrón de XRD es un indicio importante para la identificación de Fe_2O_3 nanocristalino (Machala et al., 2007; Cao et al., 1997; Prozorov et al., 1999).

El ensanchamiento de las líneas de rayos X asignados a Fe_2O_3 nanocristalino está asociado con una reducción efectiva del tamaño de partícula durante la molienda.

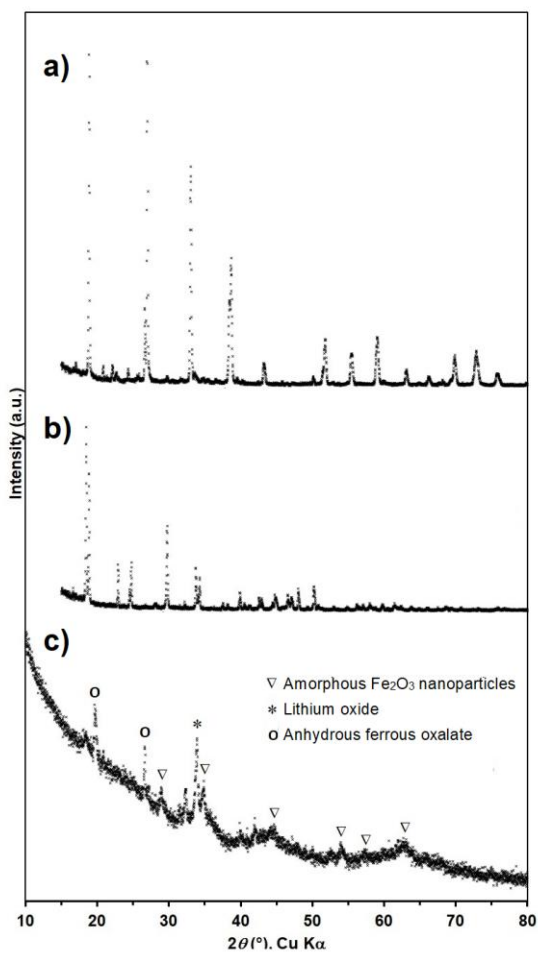


Fig. 14. Patrones de difracción de los precursores a) Li_2SiO_3 y b) $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, y c) la mezcla de polvos molidos

El espectro Mössbauer de transmisión de la muestra después de la molienda con bolas se ajustó usando un modelo de dos componentes, donde el primer doblete con un desdoblamiento cuadrupolar $QS = 2.11 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y desplazamiento de isomérico $IS = 1.23 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (ver Figura 15). Este valor de

desdoblamiento cuadrupolar es consistente con una configuración electrónica de alto spin para el catión Fe(II) y el desplazamiento isomérico está en el rango esperado para Fe(II) en entornos octaédricos o cuasioctaédricos (Drago, 1965). Este doblete se asigna al oxalato ferroso anhidro, de conformidad con los estudios sobre la descomposición térmica de $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Carić, et al., 1975; Smrčka et al., 2016). El segundo doblete, algo amplio, se ajustó utilizando sólo un único doblete con parámetro de desplazamiento isomérico $0.36 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ y desdoblamiento cuadrupolar $0.76 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, típico de iones Fe^{3+} de alto espín en coordinación octaédrica, que podría ser asignado a nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 (Smrčka, 2016; Machala et al., 2007; Milivojević et al., 2014). Cabe señalar que las líneas Mössbauer son relativamente estrechas en comparación con las de los óxidos nanocristalinos de hierro (III), en los que se obtienen líneas amplias debido a las distribuciones más amplias del tamaño de las partículas (Smrčka et al., 2016). Por otro lado, el cambio de isómero es ligeramente mayor del rango esperado de 0.24 a $0.36 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Como lo señalaron Milivojević et al. (2014) esto podría ser una indicación de la presencia de iones Fe^{2+} en las posiciones vacías en la estructura de las nanopartículas de Fe_2O_3 . Por otra parte, Mössbauer sugiere un carácter amorfo para esta fase de Fe_2O_3 . Si el tamaño de cristal es de unos 5-6 nm, XRD distinguirá los nanocristales de óxido de hierro (III), en tanto para Mössbauer se puede tener un comportamiento de amorfo. Describimos esta fase como nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 .

No se obtiene ninguna fase magnéticamente ordenada, ni hierro metálico ni óxido de hierro voluminoso. La contribución del oxalato de hierro es pequeña en comparación con la intensidad de las nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 . La

molienda provoca la deshidratación del oxalato de hierro dihidratado, seguido de la formación de nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 .

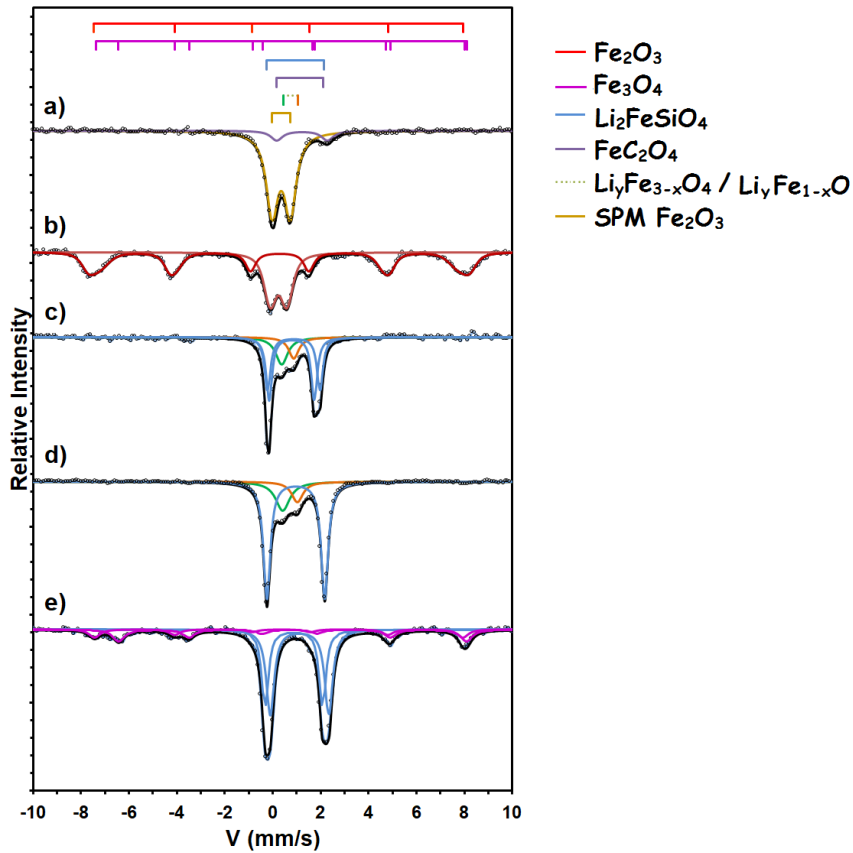


Fig. 15. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente a) polvos molidos por 36 horas y tratados térmicamente a 705 °C en atmósfera de Ar durante b) 2 horas, c) 6 horas, d) 10 horas y e) 20 horas. El recuadro inserto en b) muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos del sexteto.

La Figura 16 muestra el espectro infrarrojo FTIR-ATR de los polvos luego de la molienda mecánica de los precursores. El perfil de este espectro no guarda

relación con los de los precursores. Varias de las bandas observadas se pueden asignar al anión oxalato, ya que coinciden con datos bien conocidos sobre frecuencias vibratorias de estudios espectroscópicos de una gran variedad de oxalatos metálicos (Dinnebier et al., 2003; Begun, 1963). Los picos a 1651 cm^{-1} , 1330 cm^{-1} y 773 cm^{-1} se interpretan como resultado de modos vibracionales oxalato de hierro (II) (FeC_2O_4) en estado sólido en la que el anión oxalato se coloca en un sitio de simetría C_{2h} en la estructura cristalina. Los picos a 1651 cm^{-1} y 1330 cm^{-1} corresponden a vibraciones asimétricas $\nu_{\text{as}}(\text{CO}_2)$ el pico a 773 cm^{-1} se debe a la flexión asimétrica $\delta(\text{CO}_2)$ (Dinnebier et al., 2003). Las estructuras de los oxalatos que contienen agua son completamente diferentes de sus correspondientes compuestos anhidros. El modo de flexión del agua, $\delta(\text{H}_2\text{O})$, se superpone con la banda de IR fuerte y ancha centrada a 1651 cm^{-1} , pero la contribución de agua no se tiene en cuenta debido a la ausencia de absorción en la región de estiramiento (no mostrado en la Figura).

El resto del perfil de este espectro podría estar asociado a la presencia de óxido de hierro amorfo (Raman, 1991) y Li_2SiO_3 (Zhang, 2008; Cruz, D. & Bulbulian, S., 2005; Yang, 2013). La señal a 955 cm^{-1} se puede relacionar a vibraciones O-Si-O, en tanto que la absorción a 505 cm^{-1} puede deberse a una banda de estiramiento Fe-O y a la deformación Si-O-Li.

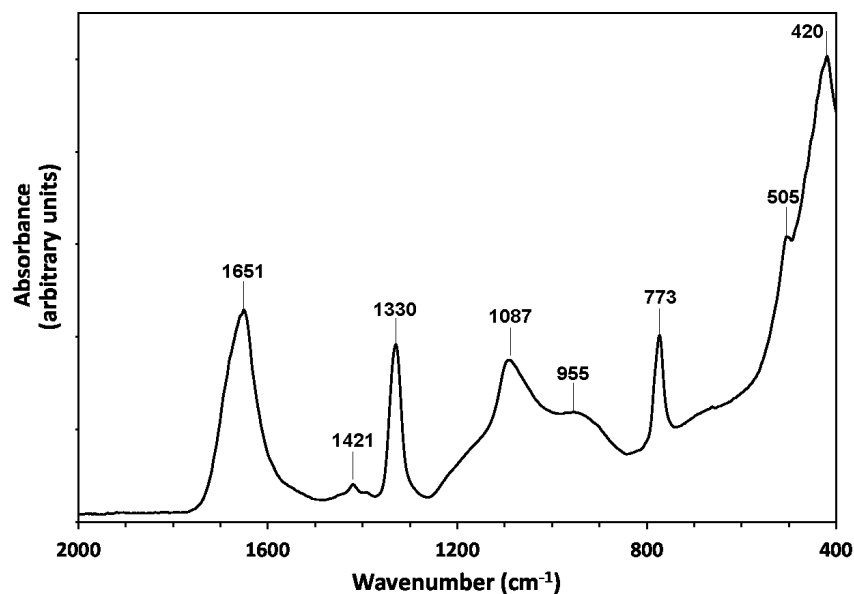


Fig. 16. Espectro FTIR-ATR del material precursor molido.

5.1.2 Tratamiento térmico

En la Figura 15 se presentan la evolución de los espectros Mössbauer a temperatura ambiente de los polvos molidos tratados térmicamente a 705 °C durante diferentes tiempos. El espectro de la muestra calentada por dos horas (ver Figura 15 b) consiste en un doblete ligeramente asimétrico y un sexteto con líneas ensanchadas. El doblete tiene parámetros hiperfinos ($\delta = 0.24 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $QS = 0.69 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$) propios de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ superparamagnética. La aparición del sexteto ensanchado con $H = 47.9 \text{ T}$, $IS = 0.28 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $QS = -0.01 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ como resultado del tratamiento térmico, es un indicativo de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ cristalina (maghemita) (Murad E. & Johnston, H., 1987). Según la bibliografía citada para $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se informa $IS = 0.32 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, $QS = 0.02 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y $H = 49.9 \text{ T}$. Se infiere que el tratamiento térmico

causa un aumento del tamaño de partícula debido a la sinterización. El valor medido del campo magnético hiperfino, ligeramente menor que el de la literatura, sugiere la persistencia de efectos de relajación por tamaño de partículas pequeños. La distribución de campos que se muestra en el inserto se corresponde con las ocupaciones de Fe en los sitios octaédrico y tetraédrico en la estructura de espinela del óxido de hierro (III).

El tratamiento térmico a 750 °C por tiempos superiores a 6 horas resulta en muestras cuyos espectros Mössbauer tienen un doblete central, claramente de Fe²⁺ de alto espín en la coordinación tetraédrica. La semejanza en la posición de las líneas espectrales del doblete sugiere similares entornos locales para el Fe. No obstante, los valores del desdoblamiento cuadrupolar son significativamente diferentes entre las muestras. Según señala Mali et al. (2011), los valores del desdoblamiento cuadrupolar pueden correlacionarse fuertemente con el grado de distorsión de los tetraedros de FeO₄ en los ortosilicatos. En la muestra calentada por 6 horas se observa una evidente asimetría. El doblete se ajusta con dos sitios cuadrupolares con valores de QS de 1.88 mm·s⁻¹ y 2.19 mm·s⁻¹. En los espectros de muestras calentadas por 10 horas, el valor del desdoblamiento cuadrupolar es de ~ 2.42 mm·s⁻¹, que coinciden con los de la estructura monoclinica *P2₁/n* del ortosilicato de hierro litio, Li₂FeSiO₄ (Jugović et al., 2014; Mali et al., 2011; Lv et al., 2011; Sirisopanaporn et al., 2010; Dominko et al., 2008). Esta es la fase principal de este trabajo y será discutida en mayor detalle más adelante junto con las contribuciones de las impurezas de Fe⁰, y otros óxidos de hierro (magnetita litiada y wustita litiada) que dan origen a una absorción en la parte central de los

espectros. Curiosamente estas impurezas no se observan en los espectros de algunas muestras calentadas por 20 horas, que a su vez exhiben una contribución menor de dos sextetos magnéticos que atribuimos a magnetita no estequiométrica, $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, tal como se puede apreciar en la Figura 15.

Según se muestra en la Figura 17, luego de 6 horas de calentamiento, los espectros FTIR-ATR de los polvos molidos tratados térmicamente a 705 °C durante 10 horas o más exhiben unos perfiles similares a los esperados según estudios previos (Jaén et al., 2015a; 2015b). Este resultado sugiere usar en el procedimiento de síntesis de los composites con carbono de los ortosilicatos de hierro y litio, un tiempo de sinterización de 6 horas o más. No obstante, el análisis por espectroscopía Mössbauer indica que el producto esperado está consolidado, en la estructura monoclinica $P2_1/n$ del ortosilicato de hierro y litio, a las 10 horas. El detalle de la interpretación de los espectros se discute más adelante.

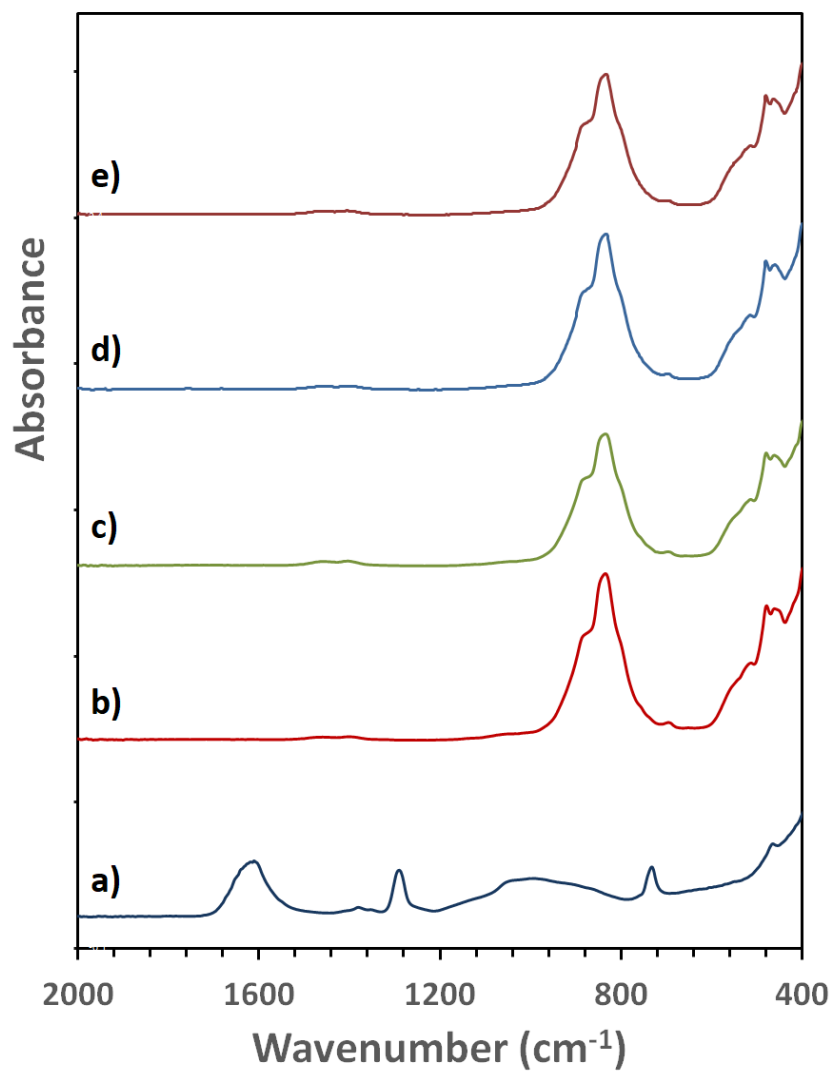


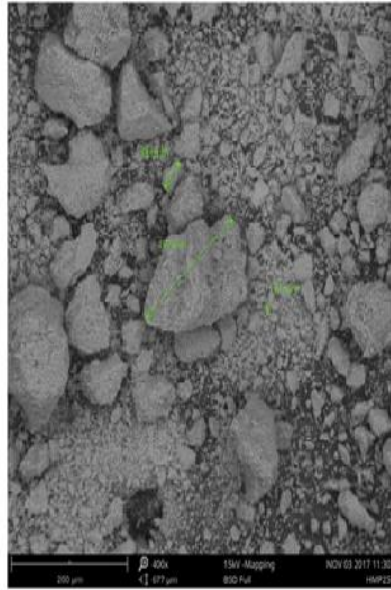
Fig. 17. Espectros FTIR-ATR de a) polvos molidos por 36 horas y tratados térmicamente a 705 °C en atmósfera de Ar durante b) 2 horas, c) 6 horas, d) 10 horas y e) 20 horas.

De estos resultados proponemos que las nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 formadas en la molienda mecánica, gradualmente comienzan a reaccionar con Li_2SiO_3 después del paso intermedio de calentamiento a $410\text{ }^\circ\text{C}$ y mientras se calientan hasta $705\text{ }^\circ\text{C}$. El producto de reacción es el ortosilicato $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Calentamientos prolongados conducen a distorsiones en el ortosilicato formado, según se observa al inspeccionar el espectro de muestras calentadas por 20 horas en donde se distinguen dos dobletes de esta fase. Las impurezas de óxidos de hierro dan lugar a $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ por el excesivo tratamiento térmico.

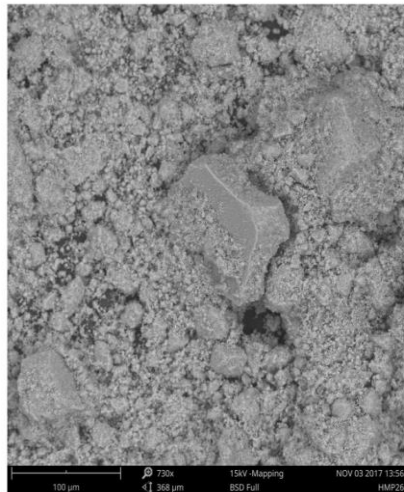
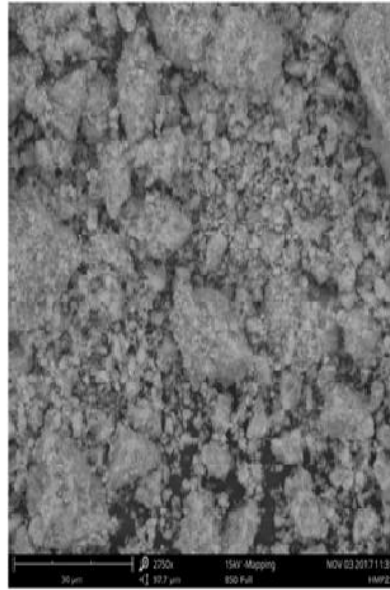
5.2 Morfología y Caracterización Estructural

5.2.1 Microscopía electrónica

Se realizaron mediciones SEM y TEM para observar las morfologías de los compositos de ortosilicatos estudiados. Como se observa en la Figura 18, no hay una diferencia significativa entre la morfología de las muestras. Las partículas de las muestras (no confundir con las partículas primarias o cristalitos) presentan formas granulares irregulares con marcada aglomeración, con una distribución de tamaño que oscila entre ~ 50 y 900 nm como se aprecia en la Figura 19, según medidas con difracción de rayos láser. Aun cuando las partículas cohesivas y frágiles se dispersan en estas mediciones, los valores de tamaño promedio están en conformidad con lo que se observa en las micrografías SEM. La presencia del dopante níquel favorece la disminución de la aglomeración. Tanto las imágenes SEM como la distribución de tamaño de partículas indican que el tamaño de partículas es marcadamente menor en $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.



(a)



(b)

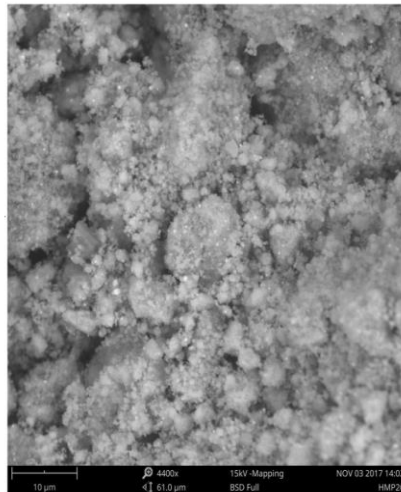
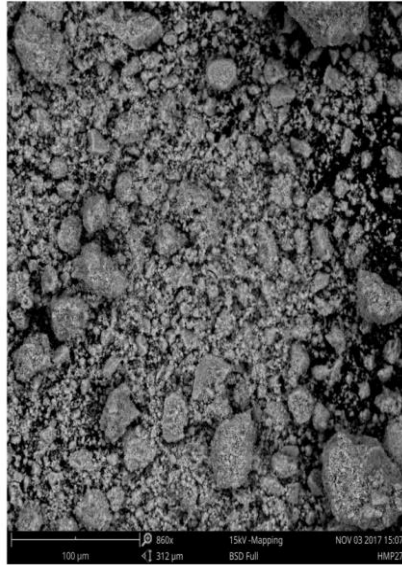
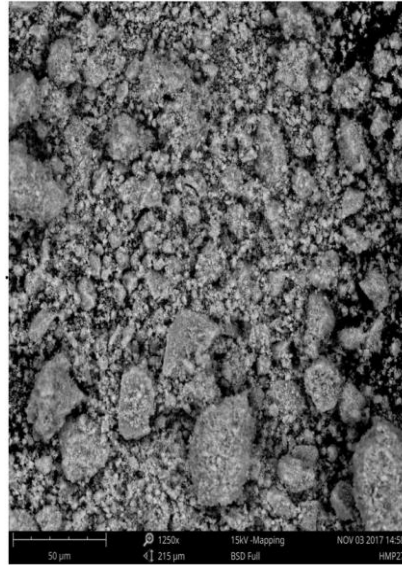


Fig. 18. Imágenes SEM de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$



(c)



(d)

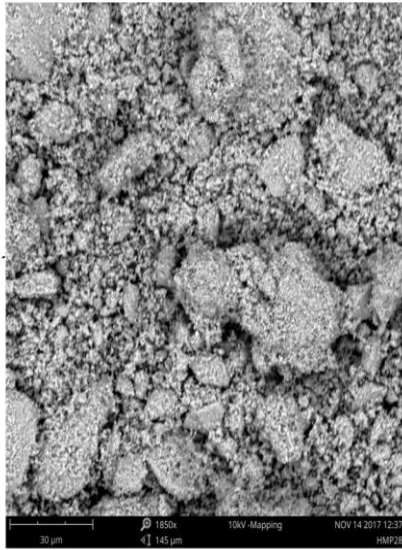


Fig. 18. Imágenes SEM de (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

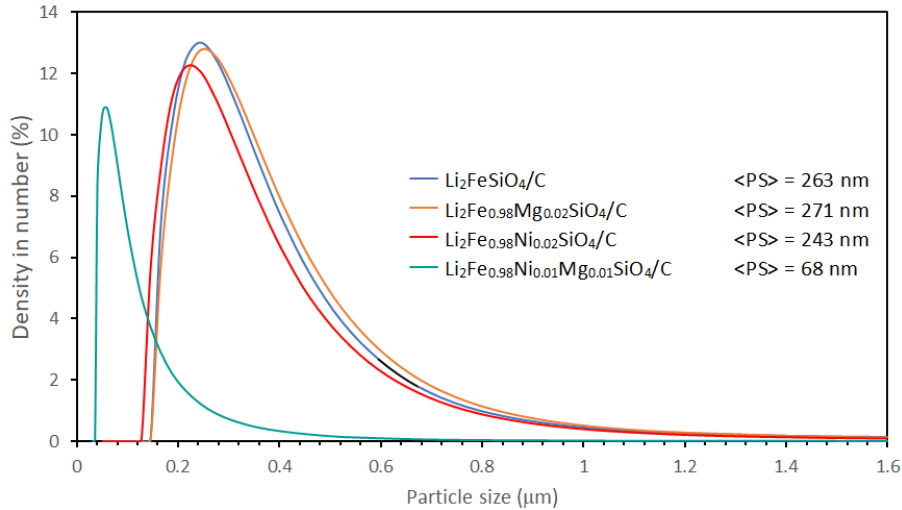


Fig. 19. Distribución de tamaño de partículas, obtenidas con difracción de rayos láser. <PS> se refiere al valor promedio del tamaño de partícula.

Se realizó un mapeo de los elementos O, Fe, Si y C de las muestras de los composites de ortosilicatos (Fig. 20 a-d). Se observa que los elementos O, Fe y Si se dispersan uniformemente en el material, es decir, muestran una distribución homogénea en todas las partículas de los ortosilicatos. Además, la distribución de carbono en la muestra codopada $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$ (Fig. 20d) es consistente con los elementos Fe, O y Si, lo que indica que en ella el carbono cubre la superficie del material en lugar de mezclarse. Curiosamente se observa en el espectro EDS que la cantidad de carbono en esta muestra es considerablemente menor. Se realizaron análisis de microsonda electrónica de las muestras. Los espectros se muestran en la figura 20, con este método no es posible la detección de litio. En todos los casos, la relación de elementos Fe / Si / O es cercana a la adecuada 1: 1: 4 teniendo en cuenta los intervalos de confianza.

El análisis elemental mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX) dados en la Tabla 9 y los análisis EDAX está, en general, en concordancia con la estequiometría esperada para los ortosilicatos.

Tabla 9. Resultados del análisis elemental con Fluorescencia de Rayos X

Muestra	Fe₂O₃ (wt %)	SiO₂ (wt%)	NiO(wt%)
Li₂FeSiO₄/C	75.4	24.4	-
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄/C	74.2	25.7	-
Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄/C	73.6	24.4	1.75
Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.01}Mg_{0.01}SiO₄/C	73.0	25.3	1.66

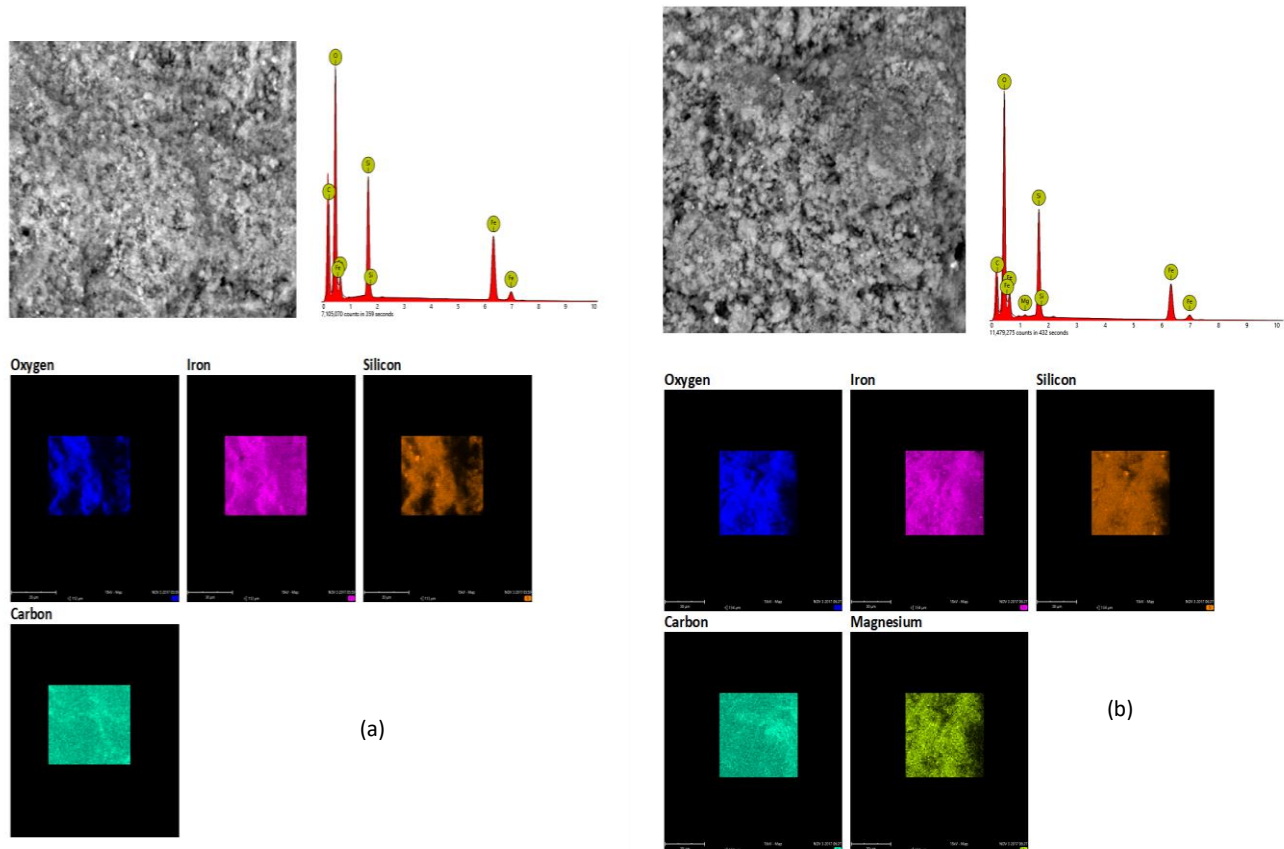


Fig. 20. Mapeo de los elementos Fe, O y Si en (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$.

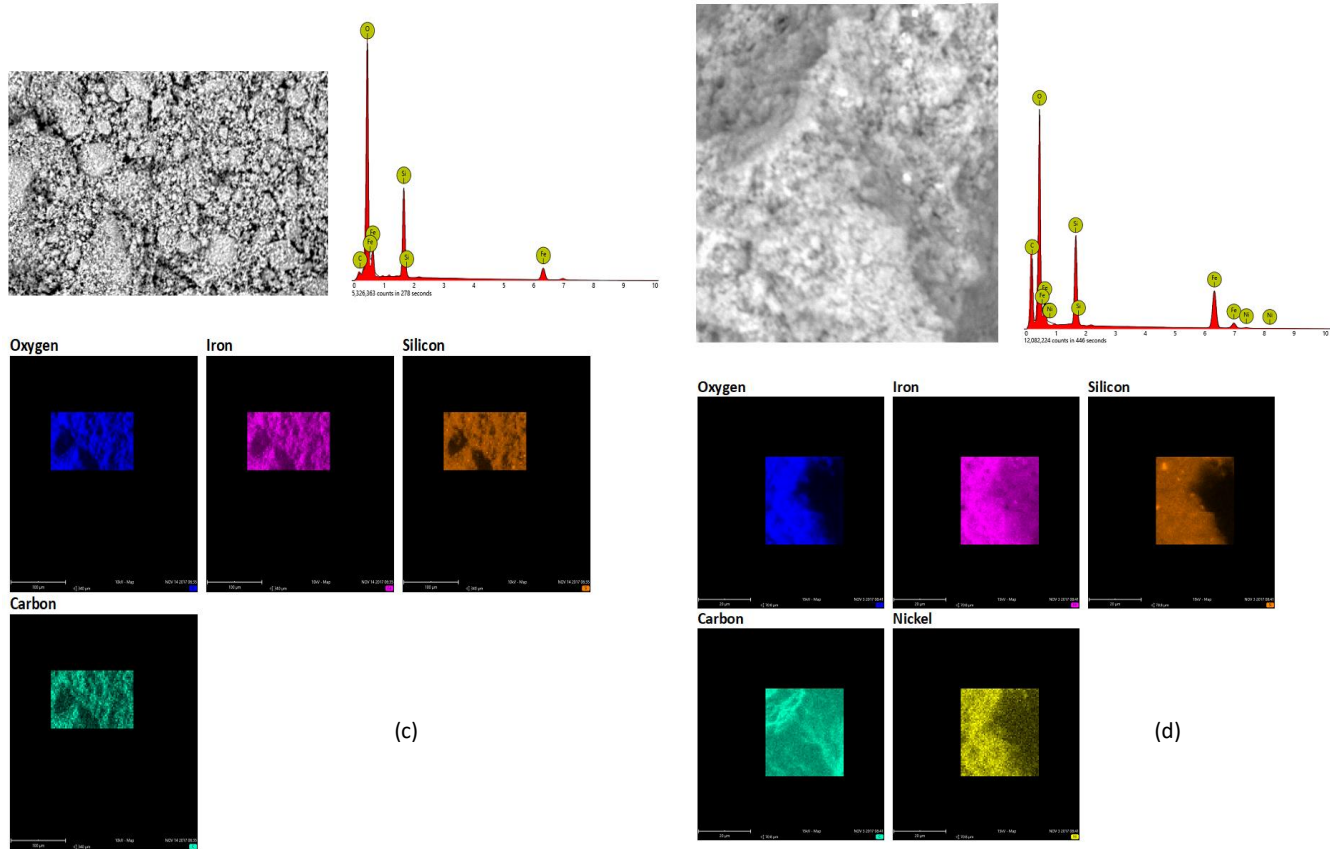


Fig. 20. Mapeo de los elementos Fe, O y Si en (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

Las imágenes TEM se muestran en la Fig. 21. Se observa que muchos nanocristales están incrustados en la capa de carbono amorfo. El tamaño nanocristalino es consistente con el valor calculado a partir de la fórmula de Scherrer según los datos de XRD. Se puede ver claramente que los nanocompositos estudiados están formados de pequeñas partículas con un tamaño en el rango de 40-100 nm. La muestra dopada con Mg exhibe un tamaño de partícula primaria y distribución más pequeños (Fig. 21b) que las de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ no dopado (Fig. 21a). Este resultado demuestra que el dopaje puede reducir el tamaño de partícula del ortosilicato. La disminución del tamaño de partícula es favorable para la difusión de iones de litio debido a la vía de difusión de iones de litio acortada.

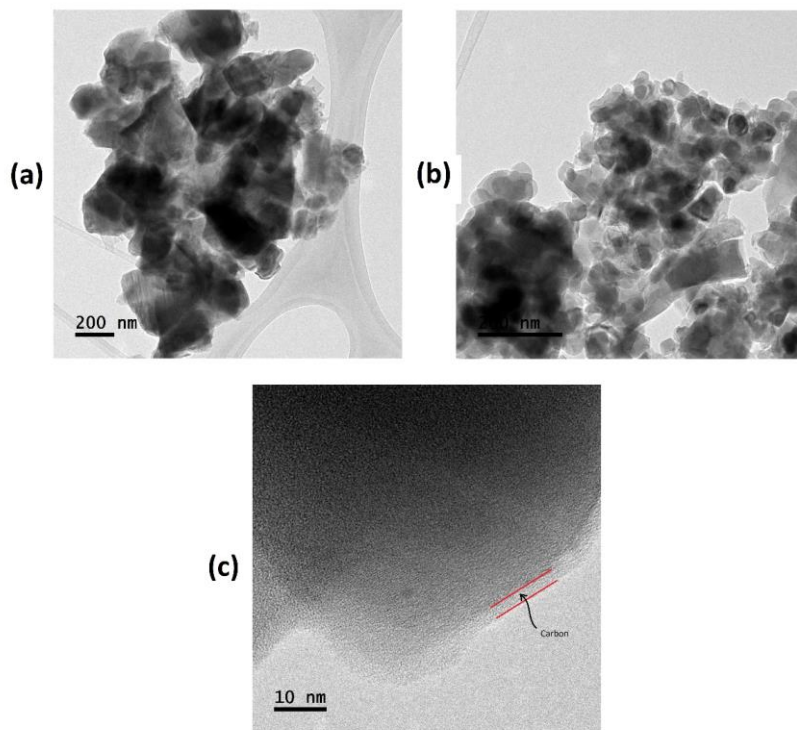


Fig. 21. Imágenes TEM de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$; (c) imagen TEM de alta resolución (HRTEM) de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

Las micrografías mostradas en la Fig. 21 se analizaron adicionalmente con el software *Image J*, que permite contar la cantidad y medir el tamaño de las partículas obtenidas. También permite medir el espaciado de las franjas reticulares que claramente se observan en la Figura 21c. Preliminarmente estimamos que este espaciado se corresponde con la distancia interplanar (102) de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

monoclínico. Tal como se espera, en concordancia con los resultados calculados a partir de los datos de DRX presentados anteriormente.

La imagen TEM de alta resolución (HRTEM) de la muestra de [Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄/C](#) (Figura 21c) revela claramente que las partículas están recubiertas con una delgada capa de carbono cerca de 3-5 nm. La capa fina de carbono en partículas, que se forma a partir de la reducción de los reactivos orgánicos durante la descomposición térmica, es favorable para el transporte de iones Li⁺.

5.2.2 Patrones de difracción

Los patrones de XRD del composito Li₂FeSiO₄/C se analizaron mediante el método de Rietveld usando la estructura monoclínica (grupo espacial *P2₁/n*). El patrón refinado se muestra en la Figura 22. Las constantes de red medidas y el volumen de celda de Li₂FeSiO₄ son $a = 8.2301(6) \text{ \AA}$, $b = 5.0097(2) \text{ \AA}$, $c = 8.2346(5) \text{ \AA}$, $\beta = 99.032(3)^\circ$ y $V = 335.305(31) \text{ \AA}^3$, consistente con los reportados en resultados previos en muestras libres de carbono (Jaén et al., 2015a; 2015b). Esta muestra, al igual que todas las recubiertas de carbono (Tabla 11) tienen mayor cantidad de fases de impurezas, principalmente Li₂SiO₃, magnetita litiada y Fe metálico.

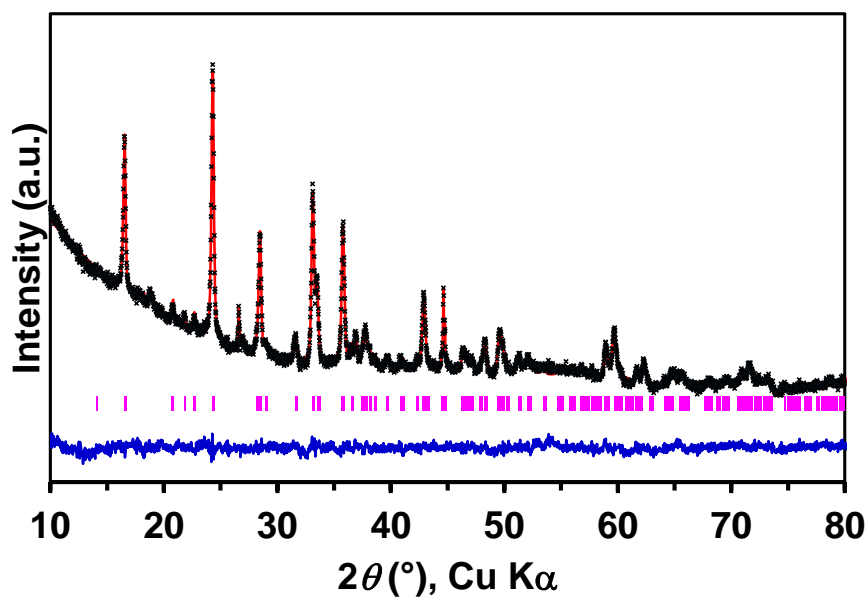
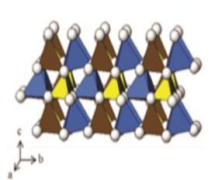
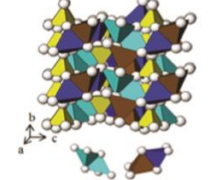
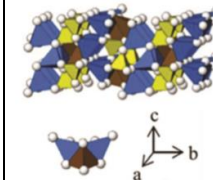


Fig. 22. Patrón DRX experimental del ortosilicato $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido a $710\text{ }^\circ\text{C}$ (marcado con x) en comparación con el perfil Rietveld refinado (línea continua) y la curva de diferencia (en azul). Se dan las posiciones de Bragg del grupo espacial monoclinico $P2_1/n$

Se ha reportado (Billaud *et al.*, 2017; Nyttén *et al.*, 2005; Nishimura *et al.*, 2008; Sirisopanaporn *et al.*, 2010) que según la temperatura de calcinación, se obtienen diferentes polimorfos. El $Pmn2_1$ (ortorrómbico a baja temperatura), $P2_1/n$ (monoclinico a 700°C) y Pmn_b ortorrómbico a 900°C). En la Tabla 10 se puede observar las estructuras polimórficas de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, con sus representaciones cristalográficas. Estructuralmente, estos compuestos difieren en el arreglo tetraédrico MO_4 : en el punto tetraédrico MO_4 del polimorfo β en la misma dirección, perpendicular a los planos de oxígeno compactos, mientras que para el tipo γ la mitad de los tetraedros MO_4 están invertidos. En la Figura 23 se comparan las

distintas orientaciones tetraédricas a lo largo de direcciones equivalentes en los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ polimórficos (Mali et al., 2011).

Tabla 10. Estructuras del polimorfismo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Nombre del polimorfo	β_{11}	γ_S	γ_{11}
Temperatura de calcinación [°C]	200	700	900
Grupo cristalográfico	$Pmn2_1$	$P2_1/n$	$Pmnb$
Representación cristalográfica			

Tomado de Billaud *et al.*, 2017; Nytén *et al.*, 2005; Nishimura *et al.*, 2008; Sirisopanaporn *et al.*, 2010

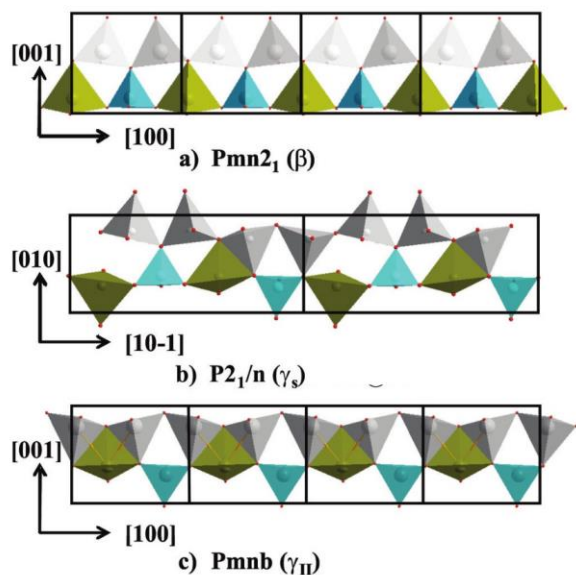


Fig. 23. Comparación entre las orientaciones tetraédricas a lo largo de direcciones equivalentes en los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Tomado de Mali et al., 2011.

Los patrones DRX de los ortosilicatos sintetizados sin y con elemento dopante indican alta cristalinidad. Se refinaron por el método de Rietveld de acuerdo con el modelo monoclinico $P2_1/n$. Los patrones refinados se muestran en la Figura 24. La información sobre las cantidades de cada fase y los parámetros de red se resume en las Tablas 11 y 12, respectivamente. Se demuestra, por medio del refinamiento, que la fase mayoritaria es la $P2_1/n$ para las diferentes muestras. Además, se observan impurezas de metasilicato de litio, óxido de hierro y litio, hierro metálico (solución sólida de Fe-Ni) y carbono. Los patrones de difracción tienen un amplio pico ensanchado de baja intensidad alrededor de 26°

que se atribuye a carbono, lo que indica una grafitización. Por otro lado, microscopía electrónica sugiere que hay carbono en el compuesto, mayormente en forma amorfa.

Tabla 11. Cantidades (% en peso) de las fases y las impurezas obtenidas en el refinamiento Rietveld de los composites de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ estudiados.

Fase	Ortosilicato			
	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4$
<i>P2₁/n</i>	78.77	70.71	82.87	66.10
Li_2SiO_3	7.59	9.09	5.92	8.71
Lithium	9.21	14.77	4.97	10.83
iron oxide				
Fe-Ni	---	---	2.75	5.33
Fe	1.15	2.54	1.22	4.98
C	3.28	2.89	1.31	4.03
χ^2	1.180	1.677	1.321	1.144
R(F ²)	0.1580	0.1480	0.1271	0.0930

Tabla 12. Parámetros de red de la fase *P2₁/n* según el refinamiento Rietveld.

Parámetro	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$
<i>a</i> /Å	8.2301	8.2408	8.2315	8.2345
<i>b</i> /Å	5.00971	5.0133	5.0072	5.0107
<i>c</i> /Å	8.2346	8.2282	8.2332	8.2344
β /°	99.032	99.036	99.053	98.998
Volumen/ Å ³	335.305	335.719	335.122	335.577

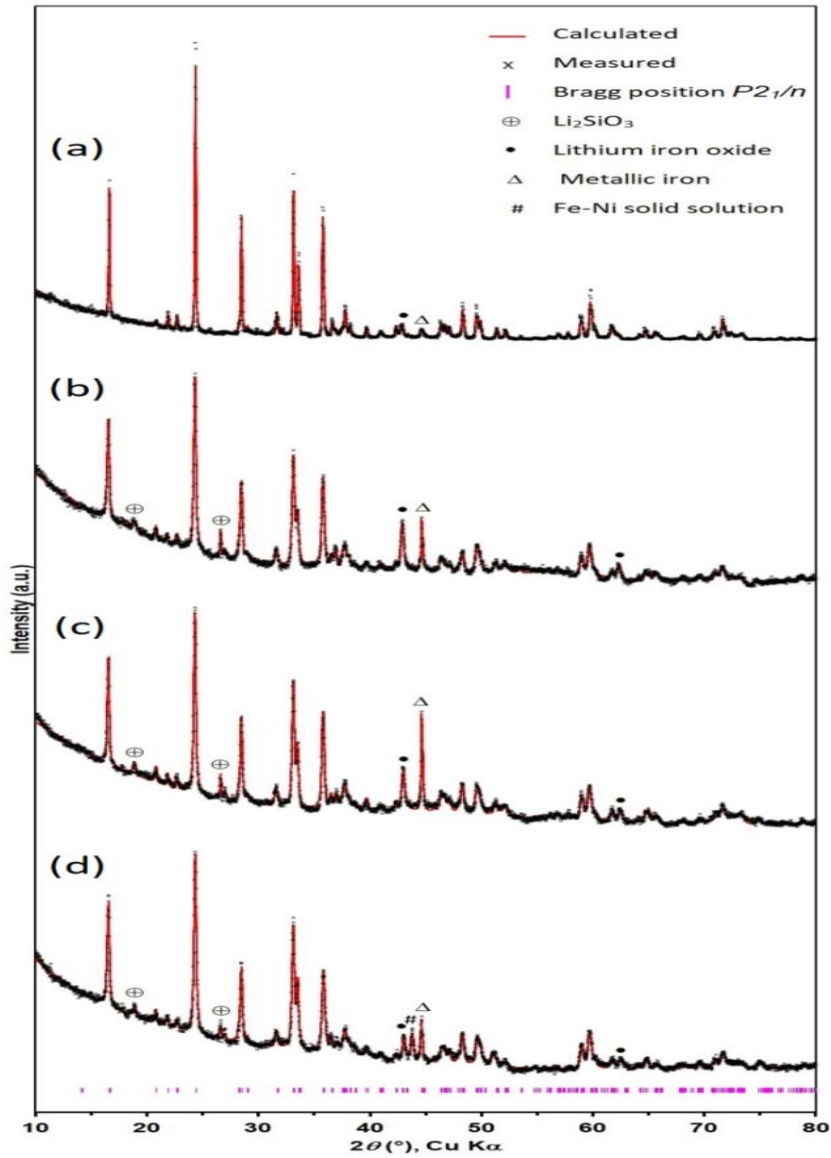


Fig. 24. Patrones de DRX y perfiles de refinamiento de Rietveld de (a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, (b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, (c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y (d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$. Las impurezas están marcadas.

Los parámetros reticulares y el volumen de celda unitaria no muestran variaciones importantes. Las diferencias están dentro del error experimental. En trabajos previos con ortosilicatos libres de carbono se observó un ligero aumento del volumen después del dopado con Mg o Ni (Jaén, 2015a; 2015b). Esto es contrario a lo esperado debido al menor radio iónico en la coordinación tetraédrica del Mg^{2+} (0.57 Å) y Ni^{2+} (0.55 Å), en comparación con la de Fe^{2+} (0.63 Å). Se ha argumentado (Jaén, 2015a) que el desorden catiónico y los defectos estructurales introducidos durante el proceso de molienda, y la delitiación del ortosilicato inducen la expansión de la red. Huang et al. (2013b) propuso que los iones Li^+ pueden ser sustituidos por iones Mg^{2+} en el polimorfo ortorrómbico, como lo evidenciaba un ligero desplazamiento hacia la izquierda de los picos de DRX del material dopado con Mg. Los resultados mostrados en la Tabla 11 indican que el dopaje con Mg^{2+} o Ni^{2+} , al igual que el codopado, no destruye la estructura de la red de Li_2FeSiO_4 , probablemente por la baja concentración del dopante.

El tamaño promedio de los cristalitos $\langle \tau \rangle$ fue calculado con la ecuación de Scherrer.

$$\langle \tau \rangle = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (11)$$

donde $\lambda = 1.5406$ Å es la longitud de onda del Cu ($K\alpha_1$), B es el ancho angular (en radianes) y θ es la posición, del pico más intenso.

Tabla 13. Tamaño de los cristalitas calculado a partir de la fórmula de Scherrer.

Muestra	$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$
$\langle\tau\rangle/\text{nm}$	64.85	40.04	46.21	49.19

Según la Tabla 13 hay una disminución significativa de los tamaños de cristalitas en estas muestras con carbono. La presencia de carbono durante el tratamiento térmico suprime el crecimiento de partículas activas (Dominko, 2008b). También se observa que el dopaje con cationes de magnesio y níquel en la red de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ provoca una disminución del tamaño de los cristalitas.

5.2.3 Espectroscopía Mössbauer

Como señalásemos en la sección anterior (5.2.2), los compuestos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ tienen un polimorfismo complejo con dos estructuras ortorrómbicas con el grupo espacial $Pmnb$ y $Pmn21$ y la estructura monoclinica con el grupo espacial $P2_1/n$. Los datos de Mössbauer disponibles en la literatura se agrupan en la Tabla 14, para decidir entre todos los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$.

Los espectros Mössbauer de las muestras de los compositos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ a temperatura ambiente se presentan en la Figura 25 y los parámetros hiperfinos obtenidos se resumen en la Tabla 15. El desplazamiento isomérico (CS) y el desdoblamiento cuadrupolar del sitio denominado QSD1 confirman que se trata del ortosilicato en la fase monoclinica $P2_1/n$, de forma similar a lo obtenido en trabajos previos en muestras sin recubrimiento de carbono (Jaén et al., 2015a; 2015b). El valor del desplazamiento isomérico (0.96 mm/s) corresponde al Fe^{2+} en un sitio tetraédrico.

Tabla 14. Parámetros Mössbauer típicos del doblete del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, reportados en la literatura (Sirisopanaporn *et al.*, 2010; Mali *et al.*, 2011; Nyten *et al.*, 2006); Dominko *et al.*, 2008).

Grupo espacial	CS/mm/s	QS/mm/s
Pmn2 ₁	0.979(3) - 0.980(4)	2.641(4) - 2.651(8)
P2 _{1/n}	0.956(2) - 0.96(1)	2.369(1) - 2.44(1)
Pmnb	0.938(1) - 0.94(1)	2.23(1) - 2.248(2)

Tabla 15. Resultados Mössbauer a temperatura ambiente de los ortosilicatos.

Muestra	Sitio	CS (mm/s)	QS / ϵ (mm/s)	H (T)	Γ (mm/s)	A (%)	χ^2_{red}
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	S 1	0.41(1)	-	-	0.43(16)	16.9	0.80
	S 2	1.03(3)	-	-	0.28(14)	8.8	
	D 2	0.99(4)	2.43(9)	-	0.169(7)	74.3	
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	S 1	1.20(7)	-	-	0.45(10)	13.7	0.97
	D 1	0.97(6)	2.40(1)	-	0.18(8)	58.0	
	D 2	0.18(5)	0.66(7)	-	0.27(5)	18.0	
	Sex 1	-0.03(5)	-	32.6(3)	0.22(7)	10.3	
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	S 1	0.40(11)	-	-	0.25(24)	8.0	0.76
	S 2	0.75(9)	-	-	0.25(10)	10.7	
	S 3	-0.09(2)	-	-	0.18(6)	11.7	
	D 1	0.96(7)	2.45(14)	-	0.19(8)	58.9	
	Sex 1	0.04(9)	-	33.0(7)	0.34(15)	10.3	
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	S 1	-0.02(1)	-	-	0.15(2)	10.3	2.26
	S 2	0.59(6)	-	-	0.25(1)	5.0	
	S 3	1.01(10)	-	-	0.19	1.8	
	D 1	0.90(7)	2.46(1)	-	0.81(6)	61.1	
	Sex 1	-0.01(4)	-	33.0(3)	0.35(6)	21.9	

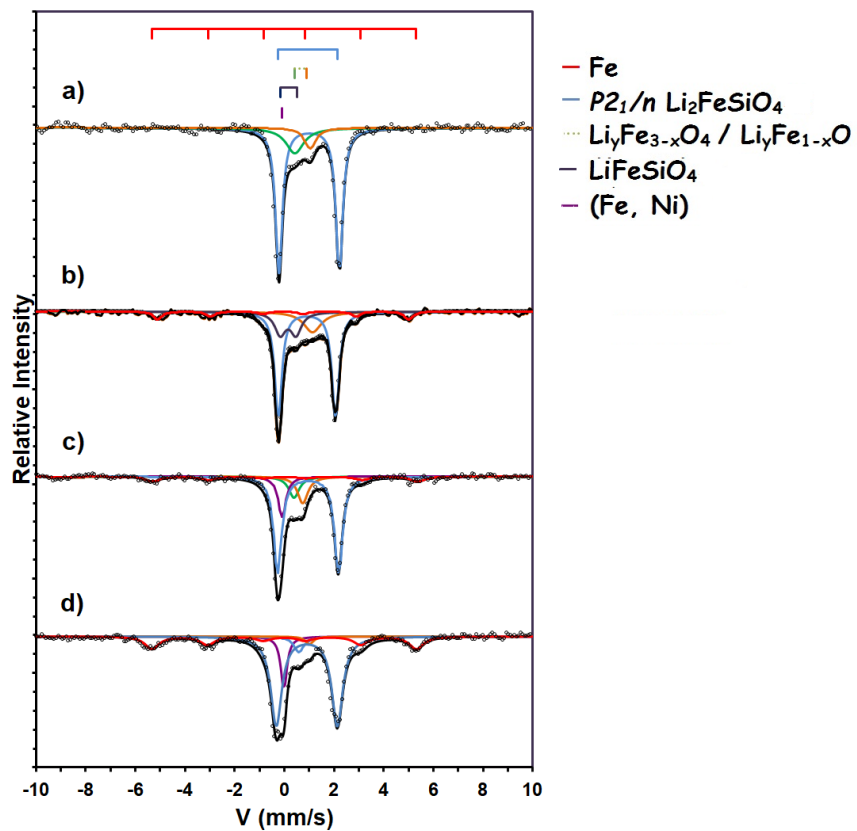


Fig. 25. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

La inspección del espectro del compuesto del ortosilicato sin dopar revela una absorción en la parte central que se ajustó como dos singletes, que se asocian con fases de Fe^{3+} . En muestras sin dopar, estas contribuciones se han relacionado con nanopartículas de óxidos de hierro litiados -incluyendo magnetita

litiada- en muestras dopadas con magnesio y níquel (Jaén et al. 2015a; 2015b). El Análisis de Rietveld es consistente con esta interpretación.

El espectro de Mössbauer también exhibe un doblete que se asocia al ortosilicato delitiado parcialmente LiFeSiO_4 (Fontcuberta et al. 1986; Lee et al. 2013). Esta fase se puede formar por oxidación del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ luego de una exposición al aire (Deng et al., 2011b; Zuo et al. 2013). Esta impureza puede ser imperceptible o apenas detectadas por DRX o en los espectros FTIR, pero ha sido reportada (Nytén et al. 2006; Gu, et al. 2012) en mediciones Mössbauer de ortosilicatos expuestos al aire.

Los datos de Mössbauer también revelan que una fase magnética es segregada en las muestras dopadas, lo que había sido previamente reportado (Jaén et al., 2015a; 2015b) para los ortosilicatos sin recubrimiento de carbono. El dopaje con Mg o Ni está acompañado por la reducción de hierro Fe^{2+} a Fe^0 BCC. En el caso de las muestras dopadas con Ni, se observa la formación de una fase FCC de Ni-Fe (solución sólida rica en Ni), que se caracteriza por el singlete de desplazamiento isomérico ~ 0 (Bennett et al., 1995; Lehlooh, A. & Mahmood, S.H., 2002; Valderruten et al., 2006).

5.2.4 Espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier

Los espectros FTIR-ATR, que se muestran en la Figura 26, tienen todos los atributos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ observados en los ortosilicatos sin recubrimiento de carbono (Jaén et al., 2015a; 2015b). Sin embargo, las frecuencias registradas de las vibraciones de estiramiento del $(\text{SiO}_4)^{4-}$ a 850, 880 y 910 cm^{-1} se desplazan

hacia valores inferiores a los observadas en la espectroscopía de transmisión IR, debido a las diferencias en los métodos infrarrojos (Udvardi et al., 2014). Los picos en el rango 510 cm^{-1} - 575 cm^{-1} se pueden atribuir a la vibración de flexión de $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Las bandas entre $530\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ se deben principalmente a las vibraciones de deformación de los enlaces de tipo terminal Si-O- (Li^+) y las vibraciones de Li-O (Yang et al., 2012).

Las bandas a 1091 cm^{-1} y 737 cm^{-1} , claramente observadas en la muestra co-dopada, se pueden atribuir a la vibración de estiramiento de O=Si-O y la vibración de estiramiento simétrica de Si-O-Si en Li_2SiO_3 , respectivamente. Esto confirma la presencia de impurezas Li_2SiO_3 .

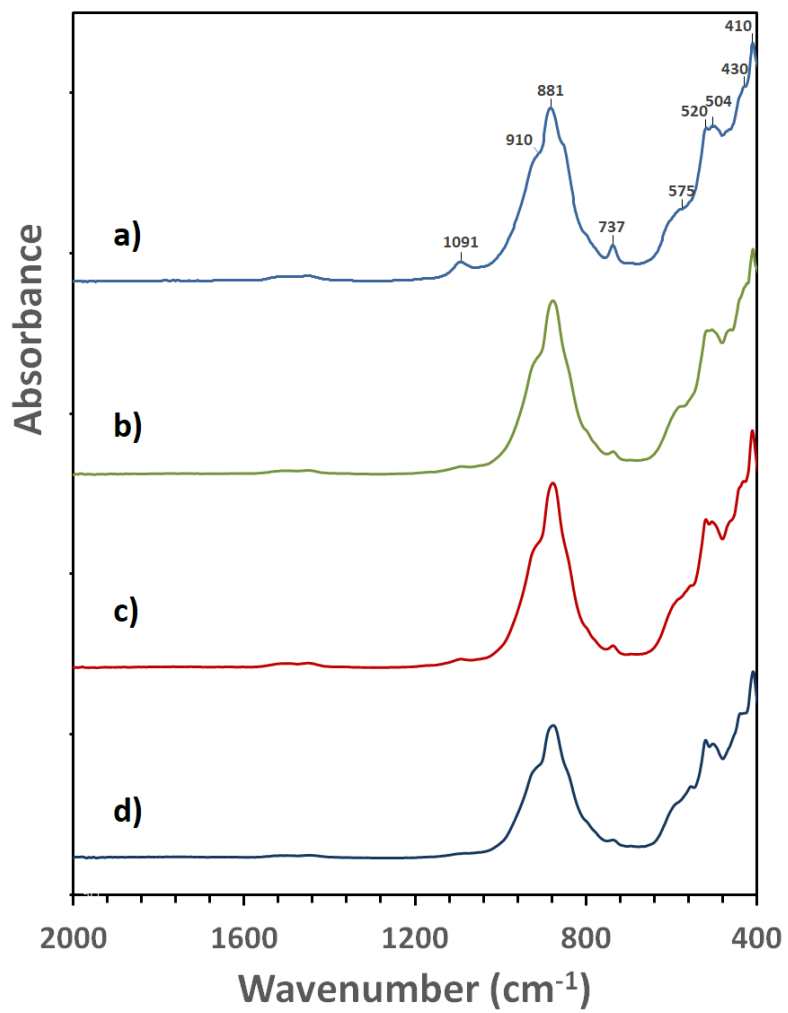


Fig. 26. Espectros FTIR-ATR del material sintetizado a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

5.2.5 Espectroscopía Raman

Como se ha mencionado en secciones anteriores, el ácido cítrico se ha utilizado como fuente de carbono durante la síntesis. Una capa de carbono debería mejorar la conductividad eléctrica. La Figura 27, muestra el espectro Raman de la muestra sin dopar. En el análisis de Raman, se debe tener en cuenta que la profundidad de penetración del carbono con la espectroscopía Raman es de aproximadamente 30 nm para este tipo de materiales compuestos (Julien et al., 2006). Por lo tanto, en los experimentos Raman se observa la cantidad total de carbono y un pequeño porcentaje de la cantidad de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. El desplazamiento Raman que aparece en el rango de $100 \sim 700 \text{ cm}^{-1}$ pertenece a ambos, vibraciones Fe-O y Si-O del ortosilicato. Dos picos distinguibles alrededor de 837 cm^{-1} y 882 cm^{-1} se atribuyen a la vibración de Si-O en la estructura de $[\text{SiO}_4]$ (Gao et al., 2014). Las muestras dopadas exhiben espectros Raman similares.

Hay dos picos anchos intensos ubicados en ~ 1350 y $\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente, tanto en el espectro del composito sin dopar $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, como en el material dopado, como se exhibe en la Figura 28, asignados a la banda D y a la banda G de carbono, respectivamente. En este caso, el tipo banda G (carbono sp^2) denota la presencia del carbono de grafito, mientras que la banda D (carbono de tipo sp^3) se atribuye a trastornos o defectos en la estructura de grafito. La relación de intensidad de la banda D y G (I_D/I_G) se usa para evaluar las estructuras cristalinas ordenadas y desordenadas de los materiales de carbono.

Las dos bandas anchas intensas ubicadas a $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ y 1590 cm^{-1} se asignan a las bandas D (tipo sp^3) y G (tipo sp^2). Una relación de intensidad más baja de la relación I_D/I_G denotan un mayor grado de ordenamiento. La banda D y la banda G de carbono en nuestros experimentos revelan que la capa de carbono era amorfa en todas las muestras. Este resultado está en contradicción con los de XRD, en el que aparece un pequeño pico de grafito a $\sim 26.6^\circ$. Se puede argumentar que ha ocurrido algo de cristalización, pero aún no lo suficiente como para producir un carbono grafitico. La intensidad de la banda D/G es indicativa de la conductividad electrónica. Cuanto mayor es la relación de intensidad de la banda D/G, menor es la conductividad electrónica del carbono. Las muestras dopadas con magnesio deberían tener conductividades electrónicas más bajas.

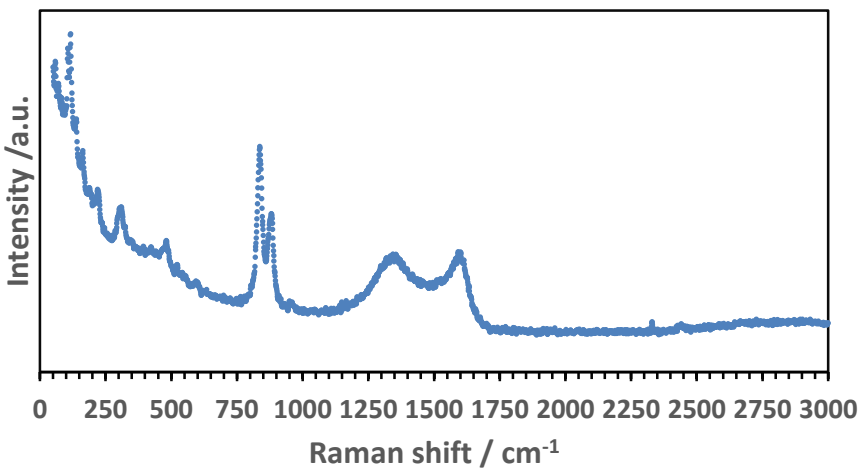


Fig. 27. Espectro Raman del compuesto de carbono del ortosilicato sin dopar.

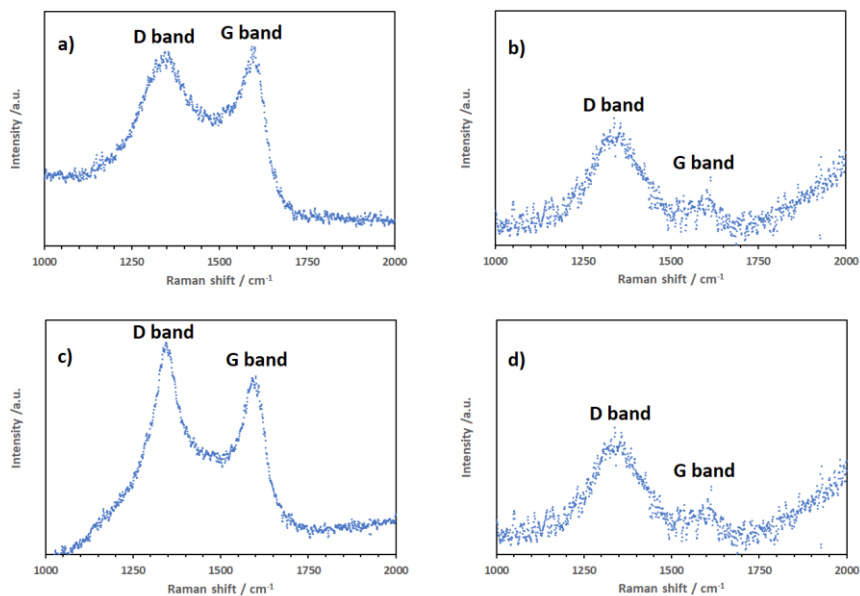


Fig. 28. Espectros Raman de a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$ en región de interés para carbono.

5.2.6 Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

Los espectros de fotoelectrones de rayos X (XPS) obtenidos para los compositos de carbono de los ortosilicatos se muestra en la Figura 29, que evidencian la presencia de los elementos C, Li, Fe, Si, O, Mg y Ni. El pico de Mg 2p en $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$ aparece como una señal débil debido a una concentración muy baja de Mg. Por la misma razón, Ni 2p_{3/2} también da una señal débil en las muestras $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$. Según se puede ver en la Tabla 16, las relaciones

molares obtenidas para los elementos de silicio y hierro estaban cerca de sus relaciones correspondientes para los ortosilicatos, lo que implica conformidad con las fórmulas esperadas dentro del error experimental.

En la Tabla 17 se resumen las energías de enlace (BE) de los picos principales observados en los espectros XPS. Como se muestra en la Figura 30 (e), el espectro de C 1s estaba constituido por varios picos. Vale la pena recordar que un espectro podría ser deconvolucionado en varios picos a partir de una simulación numérica gaussiana, y cada pico representaría una señal del elemento en diferentes entornos químicos. Un gran pico asimétrico alrededor de 284 eV que se origina del recubrimiento de carbono en las partículas de los composites y el pequeño pico a ~ 289 eV que se consideró una señal para el grupo carbonato. Es evidente por la forma de los picos que pueden atribuirse al hierro, que el espectro de Fe $2p_{3/2}$ contenía picos de multipletes (Figura 30d) que corresponden, al menos, en una señal de Fe^{2+} a baja energía de enlace, y una señal de Fe^{3+} a mayor energía de enlace y un pico de satélite a aproximadamente 713 eV. No se observa señal a 706.7 eV para energía de unión Fe $2p_{3/2}$ de hierro metálico Fe^0 . Lo anterior significa que el hierro en la superficie está oxidado. Por otro lado, en el espectro Li 1s (Figura 30c), la forma del pico indica que el Li de la superficie existe en varios estados, como el ortosilicato Fe^{2+} y Li_2CO_3 . En este punto, no se debe excluir una contribución del compuesto parcialmente delititado. Es muy probable que el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} por la exposición al aire.

También se puede observar que el dopado de baja concentración de los ortosilicatos prácticamente no tiene efecto sobre los entornos químicos de los Fe y Li, de acuerdo con los resultados de XRD y Mössbauer.

Tabla 16. Informe de cuantificación XPS de los principales elementos en los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados.*

Muestras	Li 1s	Concentración (at.%)			
		Fe 2p	Si 2p	O 1s	C 1S
Li₂FeSiO₄/C	62.4	4.4	5.8	23.1	2.9
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄/C	61.3	3.4	6.4	24.5	4.4
Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄/C	60.6	3.6	5.8	22.5	7.5
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO₄/C	67.1	3.4	4.8	19.8	5.0

*No se incluye magnesio y níquel

Tabla 17. Principales energías de enlace según resultados XPS para los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados.

Muestras	Li 1s	Energía de Enlace (eV)			
		Fe 2p _{3/2}	Si 2p	O 1s	C 1S
Li₂FeSiO₄/C	55.1	710.8	101.2	530.8	284.9
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄/C	56.2	711.4	102.2	531.5	285.9
Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄/C	55.3	710.7	101.3	530.9	285.0
Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO₄/C	56.1	711.9	102.2	531.4	285.4

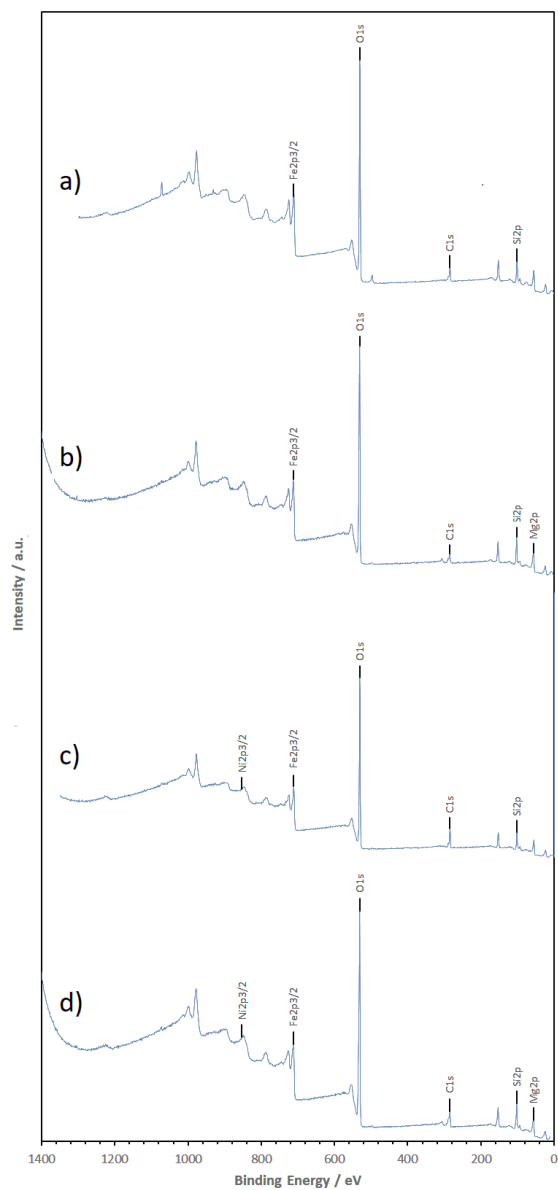


Fig. 29 Espectros XPS del material sintetizado a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, b) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$, c) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ y d) $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$.

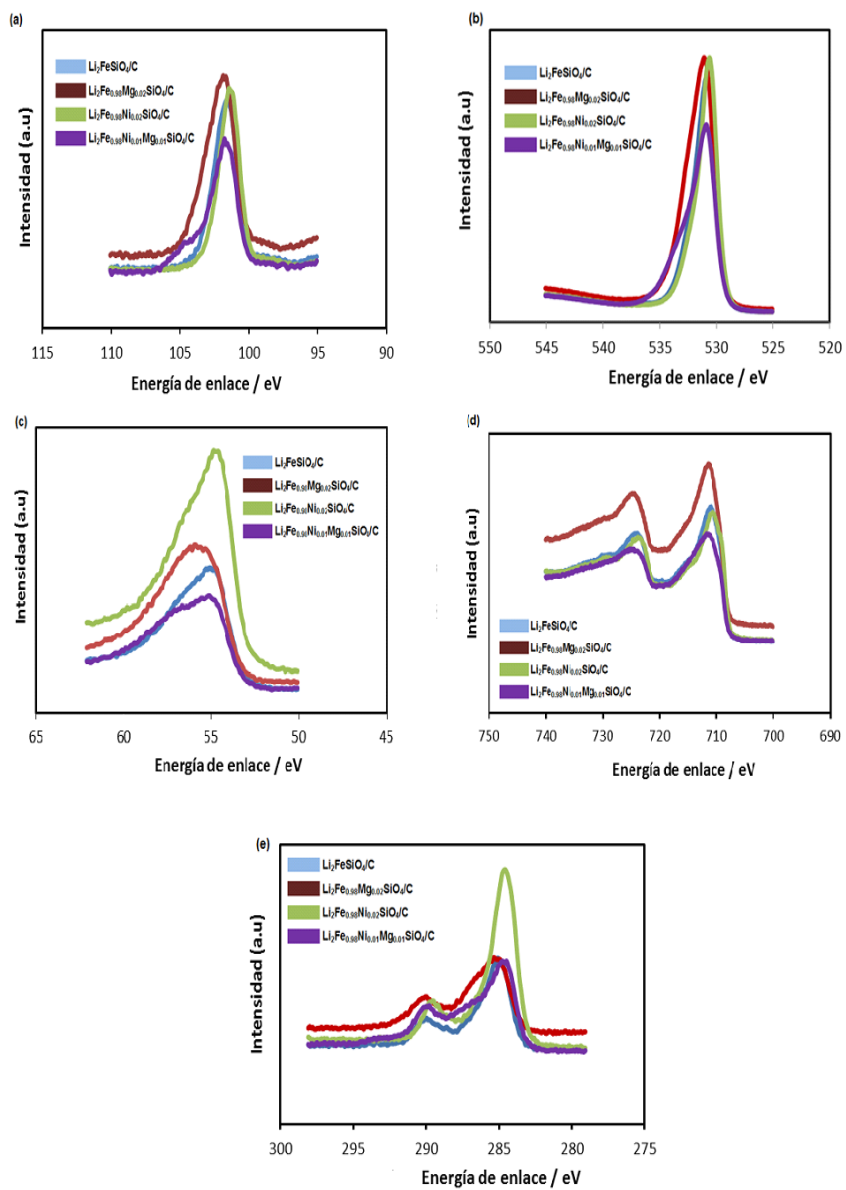


Fig. 30 Espectros XPS de alta resolución de los composites de carbono de los ortosilicatos preparados. a) Si 2p, b) O 1s, c) Li 1s, d) Fe 2p, e) C 1s

5.3 Medidas electroquímicas

5.3.1 Voltamperometría Cíclica

Como se muestra en la Figura 31, el primer pico anódico en los ortosilicatos dopados y sin dopar, están alrededor de 2.98 - 3.00 V (vs. Li⁺/Li), que corresponde a la oxidación del Fe²⁺ a Fe³⁺. Un segundo pico anódico que se observa claramente en la Figura 31 d, durante el 6to ciclo de carga, ocurre a 4.1 – 4.3 V (vs. Li⁺/Li) y debería corresponder principalmente a la oxidación de Fe³⁺ a Fe⁴⁺. Proponemos se trata de la oxidación de una impureza como la wüstita, magnetita litiada y otros (Chen et al., 2013a). Se espera la segunda oxidación para hierro en los ortosilicatos a voltajes superiores a 4.5 V (vs. Li⁺/Li). En cualquier caso, la mayor proporción del compuesto Li₂FeSiO₄ debe ser crítica en la capacidad y estabilidad del electrodo.

El proceso de reducción se observa con picos definidos a ~2.4 V (vs. Li⁺/Li). Durante la exploración catódica, aparece un pico ancho a ~ 2.65 V (vs. Li⁺/Li) en las muestras dopadas con Ni. La reversibilidad es mejor en estas muestras.

Llama la atención la baja intensidad de los picos, de manera particular en la muestra sin dopar. El desempeño electroquímico está muy por debajo de lo esperado y la capacidad electroquímica se desvanece muy rápidamente.

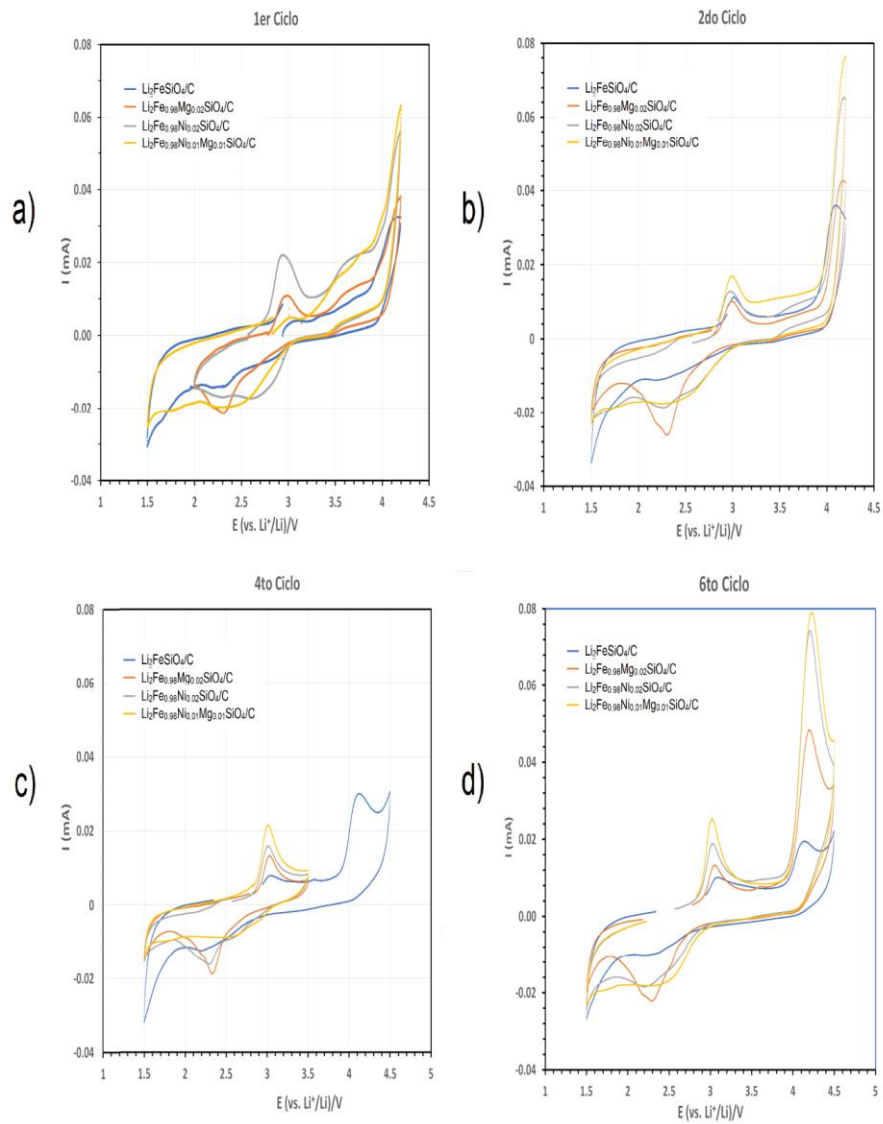


Fig. 31 Voltamperogramas cíclicos de los composites con carbono de los ortosilicatos estudiados, registrados a 0.1 mV/s entre 2.5-4.5 V.

5.3.2 Carga y descarga electroquímica

La primera y la segunda curvas de carga-descarga de los cátodos se investigan a una velocidad de 0.1 C entre 1.5 V - 4.5 V (vs. Li / Li⁺) y se muestran en la Fig. 32. En todos los casos, el perfil del segundo ciclo de carga en los compuestos es diferente, mientras que para la primera y segunda descarga los perfiles son casi similares. Por lo general, este fenómeno se atribuye a la reorganización estructural que implica el intercambio de iones de hierro y litio, y no hay cambio significativo la subsiguiente descarga, lo que indica que la estructura del Li₂FeSiO₄ es estable después de la reorganización de la estructura en el primer proceso de carga. Aunque la muestra Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄/C tiene un comportamiento extraño, ya que tiene voltajes bastante bajos en el primer ciclo en comparación con el segundo, exhibe claramente dos mesetas de voltaje; la primera que aparece a ~ 3.2 V corresponde a la pareja redox Fe²⁺/Fe³⁺ y el segundo a ~ 4.3 V se puede atribuir a la pareja redox Fe³⁺ / Fe⁴⁺.

Los compositos de carbono de los ortosilicatos ofrecen capacidades de descarga modestas a una tasa de C/10, en el siguiente orden Li₂Fe_{0.098}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO₄/C (~36 mAh·g⁻¹) < Li₂Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO₄/C (~45 mAh·g⁻¹ a C/15) < Li₂FeSiO₄/C (~96 mAh·g⁻¹) < Li₂Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO₄/C (~105 mAh·g⁻¹). Los valores de la literatura son mucho más altos para compuestos similares presentados en la Tabla 18. Se propone que la formación de impurezas y la mayor aglomeración de las partículas aumentan la resistencia a los iones Li⁺ y disminuyen la movilidad de electrones, afectando el rendimiento del ciclo de carga-descarga.

Los perfiles de carga / descarga obtenidos para los primeros diez ciclos son muy similares, sugiriendo estabilidad, pero el rendimiento cíclico debe ser examinado más a fondo.

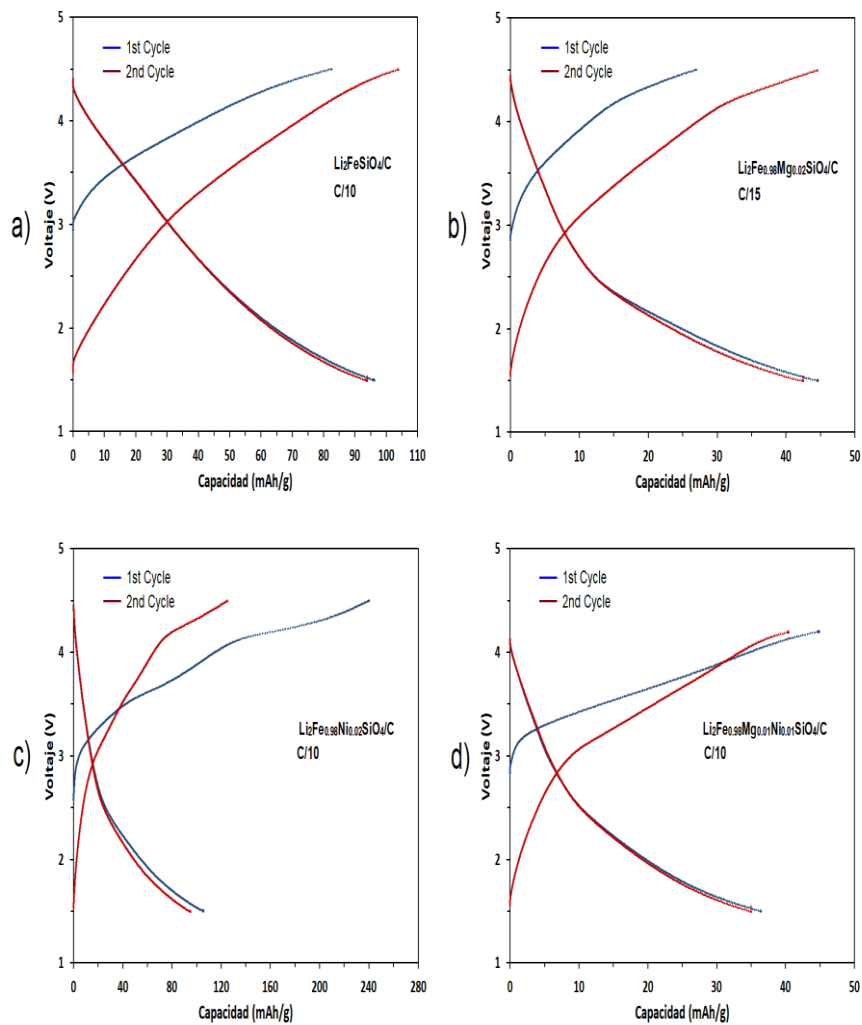


Fig. 32 Carga-descarga de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados a una tasa de 0.1 C.

Tabla 18. Desempeño electroquímico para ortosilicatos estudiados y seleccionados de la literatura.

Muestra	Método de síntesis	Grupo espacial	Capacidad de Descarga (mAh·g ⁻¹)	Velocidad	Referencia
Li ₂ FeSiO ₄ /C	Estado sólido	P2 ₁ /n	96	C/10 RT	Este trabajo
Li ₂ Fe _{0.98} Mg _{0.02} SiO ₄ /C	Estado sólido	P2 ₁ /n	45	C/10 RT	Este trabajo
Li ₂ Fe _{0.98} Ni _{0.02} SiO ₄ /C	Estado sólido	P2 ₁ /n	105	C/10 RT	Este trabajo
Li ₂ Fe _{0.98} Mg _{0.01} Ni _{0.01} SiO ₄ /C	Estado sólido	P2 ₁ /n	36	C/10 RT	Este trabajo
Li ₂ FeSiO ₄ /C	Estado sólido	NA	109	C/16 RT	Gao <i>et al.</i> 2013
Li ₂ SiO ₄ /C	Estado sólido asistido por reflujo	P2 ₁	197.5	C/10 RT	Zhang <i>et al.</i> 2014
Li ₂ (Fe,Cd)SiO ₄ /C	Estado sólido asistido por reflujo	P2 ₁	191.3	C/10 RT	Zhang <i>et al.</i> 2014
Li ₂ (Fe,V)SiO ₄ /C	Sol-gel y estado sólido	P2 ₁ /n	130.8	C/16 RT	Yang <i>et al.</i> 2013
Li ₂ FeSiO ₄ /C	Molienda húmeda con bolas	Pmn2 ₁	119.5	C/20 60	Hu <i>et al.</i> 2009
Li ₂ (Fe,V)SiO ₄ /C	Estado sólido asistido por reflujo	P2 ₁	133.7-220.4	C/10	Zhang <i>et al.</i> 2015
Li _{1.97} Mg _{0.03} FeSiO ₄ /C	Estado sólido	Pmn2 ₁	139/144	C/10 RT	Huang <i>et al.</i> 2013b
Li _{1.97} Mg _{0.03} FeSiO ₄ /C	Estado sólido	Pmn2 ₁	84/97	5 C RT	Huang <i>et al.</i> 2013b
Li ₂ FeSiO ₄ /C	Estado sólido	Pmn2 ₁	125	C/25 RT	Nytén <i>et al.</i> 2006
Li ₂ (Fe,Ni)SiO ₄	Estado sólido	Pmn2 ₁	160.1	C/16 RT	Li <i>et al.</i> 2009
Li ₂ FeSiO ₄	Sol-gel	P2 ₁ /n	128	0.1 C	Deng <i>et al.</i> 2011a
Li ₂ Fe _{0.97} Zn _{0.03} SiO ₄	Sol-gel	P2 ₁ /n	133	0.1 C	Deng <i>et al.</i> 2011a
Li ₂ Fe _{0.97} Cu _{0.03} SiO ₄	Sol-gel	P2 ₁ /n	104	0.1 C	Deng <i>et al.</i> 2011a
Li ₂ Fe _{0.97} Ni _{0.03} SiO ₄	Sol-gel	P2 ₁ /n	86	0.1 C	Deng <i>et al.</i> 2011a
Li ₂ Ni _{0.4} Fe _{0.6} SiO ₄	Sol-gel	P2 ₁ /n	164	0.1 C	Shenouda <i>et al.</i> 2017

Tabla con formato

$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	Solvotérmica	$P2_1$	278	C/30	Kumar <i>et al.</i> 2017
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	Hidrotérmica	$P2_1/n$	190	0.1C	Qu <i>et al.</i> 2016
$\text{Li}_{1.97}\text{Mg}_{0.03}\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Estado sólido	$Pmn2_1$	139	C/10 RT	Huang <i>et al.</i> 2013
$\text{Li}_{1.97}\text{Mg}_{0.03}\text{FeSiO}_4/\text{C}$	sol-gel	$P2_1$	153.2	0.1 C	Zhang <i>et al.</i> 2010
$\text{Li}_{1.97}\text{Mg}_{0.03}\text{FeSiO}_4/\text{C}$	sol-gel	$P2_1$	151.1	0.1 C	Zhang <i>et al.</i> 2010
$\text{Li}_{1.97}\text{Mg}_{0.03}\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Estado sólido	$Pmn2_1$	144	5 C RT	Huang <i>et al.</i> 2013b
$\text{Li}_2(\text{Fe},\text{Ni})\text{SiO}_4$	Estado sólido	$Pmn2_1$	144.9-160.1	C/16 RT	Li <i>et al.</i> 2009
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Estado sólido	$Pmn2_1$	48.2	ND	Mokhtar <i>et al.</i> 2014
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	Estado sólido	$Pmn2_1$	65.4	ND	Mokhtar <i>et al.</i> 2014

5.3.3 Impedancia electroquímica

Las respuestas de impedancia de las diferentes celdas con electrodos de los compositos de ortosilicatos se observan en la Figura 33. Todos los espectros EIS consistieron en un semicírculo deprimido, en las regiones de alta a mediana frecuencia y una línea inclinada en la región de baja frecuencia. El intercepto a lo largo del eje real Z' en la región de alta frecuencia se relaciona con la resistencia óhmica (R_e), que indica la resistencia del electrolito y el material del electrodo. El diámetro del semicírculo en el eje Z' es aproximadamente igual a la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), que denota la cinética electroquímica de las reacciones en la célula. La línea inclinada se vincula al proceso de difusión de Li^+ en las partículas activas del cátodo, proceso denominado "difusión de Warburg". Cuando el ángulo de la línea inclinada es diferente de 45° es conveniente usar elementos de fase constante (Constant Phase Element -CPE) en el modelado de los circuitos equivalentes y en el ajuste de datos de espectroscopía de impedancia electroquímica, ya que probablemente haya otros mecanismos que sólo la difusión. Utilizamos un modelo con el circuito equivalente mostrado en el inserto de la Figura 33, con conexiones en serie de dos circuitos paralelos RC en serie con la resistencia de la solución (R_e). Cuanto mayor es el valor de la resistencia de transferencia de carga R_{ct} , más lenta es la cinética de las reacciones de las celdas.

La Fig. 33 (b) y (d) muestra el comportamiento de Z' como función de $\omega(2\pi f)$, frecuencia angular en la región de baja frecuencia. Idealmente este

comportamiento está dado por $Z' = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2}$. σ_w es el denominado coeficiente de Warburg, pendiente de la línea de un ajuste lineal.

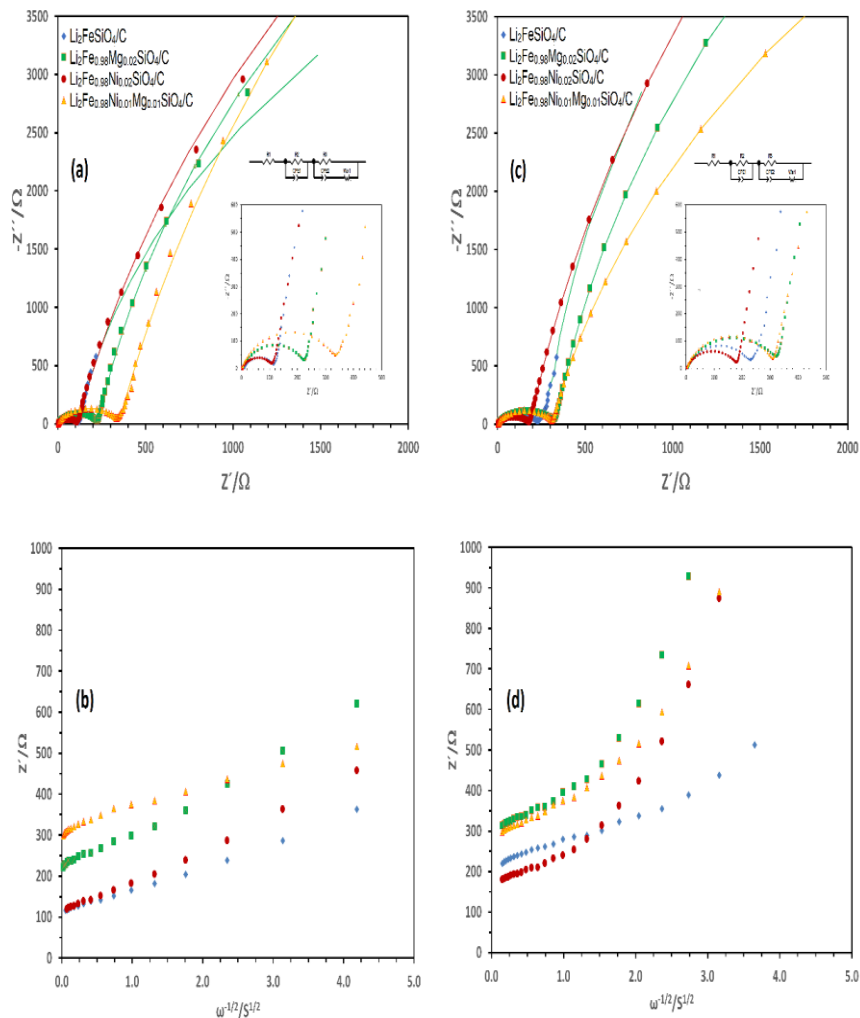


Fig. 33 Respuestas de impedancia electroquímica de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados, los gráficos de Nyquist correspondientes, relación entre Z' y $\omega^{-1/2}$ en la región de baja frecuencia. (a), (b) Antes de la prueba cíclica y (c), (d) después de 7 ciclos a una velocidad de 0.1 C.

La Fig. 33 (b) y (d) muestra el comportamiento de Z' como función de $\omega(2\pi f)$, frecuencia angular en la región de baja frecuencia. Idealmente este comportamiento está dado por $Z' = R_e + R_{ct} + \sigma_W \omega^{-\frac{1}{2}}$. σ_W es el denominado coeficiente de Warburg, pendiente de la línea de un ajuste lineal. Este resultado se puede usar para determinar el coeficiente aparente de la difusión de Li^+ $D_{\text{Li}}^{\text{ap}}$, a partir de la ecuación

$$D_{\text{Li}}^{\text{ap}} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^2 F^4 C_{\text{Li}}^2 \sigma_W^2} \quad (12)$$

donde A es el área de contacto entre el electrodo y el electrolito (A se estimó que era el área de superficie del electrodo, 2.545 cm^2), n es el número de electrones por molécula durante la oxidación, F es la constante de Faraday y C_{Li} es la concentración de Li^+ en el electrodo ($0.0198 \text{ mol cm}^{-3}$ para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$). Los valores correspondientes de $D_{\text{Li}}^{\text{ap}}$, se presentan en la Tabla 19.

Todos los valores de R_e fueron insignificantes en comparación con los valores de R_{ct} y muy similares entre sí, debido a la semejanza en los parámetros de electrolito y en los procedimientos de fabricación de la batería en los que el abundante electrolito llena todo el volumen de la moneda. Se observa que las celdas $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ tienen menor R_{ct} antes de ciclar, en comparación con las otras celdas. El menor valor de R_{ct} en estas muestras sugieren una más rápida cinética de reacción electroquímica entre el electrodo y el electrolito para la transferencia de carga. Después de 7 ciclos, la muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ es la de menor resistencia a la transferencia de carga R_{ct} . Tal comportamiento puede estar relacionado con la naturaleza de las impurezas, una

distribución de partículas más homogénea y un tamaño de partícula más pequeño, lo que resulta en una mejor difusión de iones de Li, lo que ayuda al cátodo $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ a lograr un mejor rendimiento de carga y descarga electroquímica. La naturaleza de las impurezas en las muestras dopadas con magnesio y la baja cristalinidad del carbono tienen un efecto negativo en la transferencia de carga.

Tabla 19. Resultados de las medidas de impedancia de los compositos con carbono de los ortosilicatos estudiados.

Muestras	R_e (Ω)	R_{ct} (Ω)	σ_w ($\Omega \text{ s}^{-1/2}$)	D_{Li}^{ap} ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
Antes de la prueba cíclica				
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	4.2	109.3	68.68	1.14E-16
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	3.5	226.3	132.15	3.12E-17
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	2.8	109.3	103.89	5.00E-17
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	2.3	346.2	66.12	1.23E-16
Después de 7 ciclos a 0.1 C				
$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$	1.7	229.7	83.47	7.73E-17
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	4.5	327.5	356.81	4.27E-18
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$	2.7	182.3	232.83	9.95E-18
$\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$	1.9	290.2	197.77	1.38E-17

Se observa que antes del ciclado, los compuestos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Mg}_{0.01}\text{Ni}_{0.01}\text{SiO}_4/\text{C}$ tienen el mayor valor de coeficiente de difusión. Después de completar 7 ciclos a 0.1 C, nuevamente $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ tiene el mayor valor de coeficiente de difusión. Este resultado se puede explicar teniendo en cuenta los resultados de Raman, TEM, XRD y XPS de acuerdo con los cuales se forma un revestimiento tipo capa de carbono sobre el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Como puede inferirse por la relación de intensidad Raman de las bandas D/G, la difusión debe

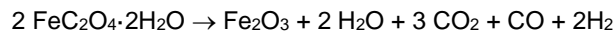
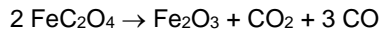
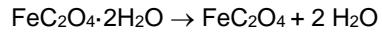
ser más alta para el composito $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. Cuanto menor es la relación de intensidad de la banda D/G, mayor es la conductividad electrónica del carbono. Por lo general, se considera que las características cinéticas electroquímicas del Li están controladas principalmente por el proceso de difusión de Li^+ . Los resultados verificaron que en nuestras muestras la capacidad de difusión del ion de litio en $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ no mejora con el dopado con Mg o Ni. Por lo tanto, se entiende que la conductividad electrónica juega un papel dominante en la determinación de las características cinéticas electroquímicas para nuestras muestras de ortosilicato.

CAPÍTULO 6
DISCUSIONES

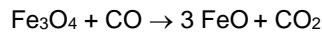
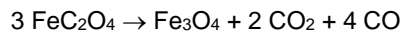
En este trabajo se describe la obtención de ortosilicatos de hierro y litio mediante la reacción en estado sólido, promovida por molienda de alta energía con bolas, y su posterior tratamiento térmico. La molienda produce una mezcla íntima y amorfización de los reactivos precursores. La aleación mecánica puede proporcionar los medios para aumentar sustancialmente la cinética de las reacciones de reducción. Esto se debe a que la soldadura en frío repetida y la fracturación de las partículas de polvo aumentan el área de contacto entre las partículas de polvo reactivo, al poner en contacto repetidamente superficies frescas, debido a una reducción en el tamaño de partícula durante la molienda. El área superficial y de contacto de los reactivos puede aumentarse mediante una trituración y prensado prolongados para preparar sustancias reactivas, de partículas finas, que tienen un área superficial específica alta y una alta actividad superficial. Los precursores transformados pueden tener una reactividad muy alta. Además, la energía se convierte, parcialmente, en calor; por lo que la temperatura en el punto de impacto puede aumentar las reacciones que se producen a bajas temperaturas en un molino planetario, en comparación con el calentamiento convencional a alta temperatura.

La molienda provoca la deshidratación del oxalato de hierro dihidratado y simultáneamente, se autogenera una atmósfera que conducen a la formación de nanopartículas amorfas de Fe_2O_3 , de forma similar a lo que sucede durante la descomposición térmica del oxalato (Gusev et al., 1985; Rao et al., 1974). Es

interesante observar que del estado divalente puro de Fe^{2+} en FeC_2O_4 pasa al estado trivalente Fe^{3+} en la molienda mecánica, en una atmósfera de argón. Las transformaciones se pueden describir mediante las ecuaciones



También se induce la formación de otros óxidos:

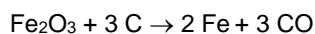


Las nanopartículas de Fe_2O_3 son amorfas y comienzan a reaccionar con Li_2SiO_3 después del paso intermedio a 410 °C y mientras se calientan hasta 710 °C. El producto de reacción es el ortosilicato $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. Tanto los materiales prístinos como dopados consisten en el polimorfo monoclinico (grupo espacial: $P2_1/n$) según lo verificado por espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X y FTIR. El dopado con Mg^{2+} o Ni^{2+} no afecta las características estructurales ni tampoco significativamente los parámetros reticulares, lo que indica que el agente dopante entra en la estructura de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ sin destruir su estructura reticular.

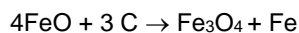
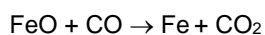
Durante el tratamiento térmico se usó ácido cítrico como fuente de recubrimiento de carbono necesario para un transporte rápido de electrones e iones de litio, por lo que se obtiene un compuesto con carbono del ortosilicato, $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

Se obtienen algunas pequeñas cantidades de impurezas electroquímicas deletéreas de Fe^{3+} , como óxidos de hierro y litio o magnetita litiada, también Li_2SiO_3 y hierro metálico. Algunas impurezas pueden ser parcialmente reversibles a la intercalación de litio (LiFeO_4) o inactivas, como el precursor de la síntesis Li_2SO_3 .

El hierro metálico es producido por la reducción carbotérmica de óxido de hierro, debido a la atmósfera fuertemente reductora generada por la liberación de CO y H_2 durante la carbonización de los reactivos orgánicos, particularmente ácido cítrico, en nuestro caso.

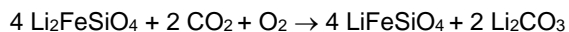


Procesos alternos para la formación de hierro metálico son:



Es difícil controlar la pureza, no obstante, la optimización de las condiciones de reacción por remoción de estos gases puede conducir a la síntesis simple de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ puro (Fujita, 2017). La reducción carbotérmica no ocurre durante la molienda, pero tiene lugar durante el posterior tratamiento térmico. Cuando los elementos dopantes se agregan al sólido, la cantidad de defectos puntuales aumenta con la promoción de sitios químicamente activos. Esto favorece las reacciones de reducción carbotérmica, aumentando la formación de hierro metálico.

Las observaciones en las superficies de los materiales estudiados muestran una acumulación de Li_2SO_3 , probablemente como resultado de la delitiación del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ por una reacción con el aire.



Se forman aglomerados de partículas, en un amplio rango de tamaño, en las que el carbono cubre la superficie de los nanocristalitos (40-100 nm) y se mezcla en el material. La presencia del dopante níquel favorece la disminución de la aglomeración. El dopaje puede reducir el tamaño de partículas primarias del ortosilicato. La disminución del tamaño de los cristalitos es favorable para la difusión de iones de litio debido a la vía de difusión de iones de litio acortada. La capa fina de carbono en las partículas se forma a partir de la reducción de los reactivos orgánicos durante la descomposición térmica.

Los compositos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ dopados con Mg^{2+} y/o Ni^{2+} se sintetizaron con éxito mediante una reacción en estado sólido por molienda de alta energía asistida con tratamiento térmico. Aunque los patrones XRD, espectros Mössbauer, espectros de ATR-IR y Raman claramente indican la presencia de impurezas tipo Fe^0 , solución sólida Fe-Ni, óxidos de hierro litiados, e incluso el material precursor Li_2SiO_3 . El dopado en los compositos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ no cambia la estructura monoclinica ni el estado de oxidación del Fe en el ortosilicato. Los nanocompositos estudiados están compuestos de nanocristalitos con un tamaño en el rango de 40-100 nm que forman agregados micrométricos, tal como se observa en las micrografías SEM. TEM pone en evidencia que las partículas están recubiertas con una delgada capa de carbono de cerca de 3-5 nm. XPS indica que

en la superficie existen varias especies químicas además del ortosilicato Fe^{2+} , tales como Li_2CO_3 y el ortosilicato parcialmente delititado. El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} por la exposición al aire.

Finalmente, los compositos con carbono de los ortosilicatos de hierro y litio, sin dopar y dopados con iones de Mg^{2+} , no muestran un buen desempeño electroquímico. Se proponen tres razones como explicación:

1. La formación de impurezas,
2. la gran aglomeración de las partículas,
3. la oxidación de la superficie de las partículas por exposición al aire.

La muestra $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ tiene la menor resistencia a la transferencia de carga en comparación con otras muestras dopadas, lo que también es consistente con el mayor rendimiento electroquímico (carga-descarga) exhibido por esta muestra en comparación con otras muestras estudiadas en este trabajo. $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ tiene un mejor transporte electrónico que las muestras de Mg dopado. La polarización de las partículas de compositos de ortosilicato se redujo significativamente debido a la mayor conductividad de los electrodos $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$. En base a los análisis anteriores, se concluyó que el 2% de dopado de níquel mostró un efecto positivo en el rendimiento electroquímico del material del cátodo. Por tanto, el dopaje con níquel es una forma eficiente de mejorar la conductividad electrónica del ion Li^+ del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ para convertirlo potencialmente en un material de cátodo de alta capacidad.

El enfoque descrito en este trabajo es fácil, barato y de sencilla aplicación, lo que permitiría eventualmente, luego de resolver los inconvenientes presentados, explorar su uso en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía.

CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de nanocompositos con carbono de ortosilicatos de hierro y litio, prístinos y dopados con iones de Mg^{2+} y Ni^{2+} por molienda mecánica y tratamiento térmico. No obstante, no solo se obtiene la fase de interés, sino también diferentes impurezas tales como Fe^0 , solución sólida Fe-Ni, óxidos de hierro litados, e incluso el material precursor Li_2SiO_3 .

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) y Mössbauer, confirmaron la obtención de la estructura monoclinica $P2_1/n$. La adición de los dopantes Mg^{2+} y Ni^{2+} no cambia la estructura del Li_2FeSiO_4 , pero sí induce cambios en los parámetros de red. Estos cationes ocupan los sitios de Fe en el enrejado de $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$, $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ y $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.01}Mg_{0.01}SiO_4/C$. Las partículas están recubiertas con una delgada capa de carbono de cerca de 3-5 nm cuya superficie se oxida por la exposición al aire.

Se obtuvo, a una tasa de C/10, el siguiente orden de capacidades de descarga: $Li_2Fe_{0.998}Mg_{0.01}Ni_{0.01}SiO_4/C$ ($\sim 36 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Mg_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 45 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ a C/15) < Li_2FeSiO_4/C ($\sim 96 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) < $Li_2Fe_{0.98}Ni_{0.02}SiO_4/C$ ($\sim 105 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), lo cual indica que el $Li_2Fe_{1-x}Ni_xSiO_4/C$ tiene el mejor rendimiento electroquímico. Los bajos valores de R_s y R_{ct} indicaron reacciones electroquímicas rápidas, con el consiguiente mejor desempeño electroquímico de la muestra dopada con níquel. El Li_2FeSiO_4/C dopado con níquel es un candidato prometedor para el uso en baterías secundarias de litio.

El enfoque descrito en este trabajo para la síntesis del material catódico $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.98}\text{X}_{0.02}\text{SiO}_4/\text{C}$ ($\text{X} = \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$) es fácil, barato y de sencilla aplicación, lo que permite el uso de los nanocompositos con carbono de ortosilicatos de hierro y litio dopados con iones de Ni^{2+} en la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía.

REFERENCIAS

Referencias

- Arroyo de Dompablo, M. E., Armand, M., Tarascon, J. M., Amador, U. (2006). On-demand design of polyoxianionic cathode materials based on electronegativity correlations: an exploration of the Li_2MSiO_4 system (M= Fe, Mn, Co, Ni). *Electrochem. Commun* 8, 1292-1298.
- Atkins, P. (2002). Physical Chemistry, 7th ed., New York: Oxford University Press Inc.
- Bard, A.J & Faulkner, L.R. (2001). Electrochemical Methods, 2nd ed., New York: John Wiley and Sons Inc., 45.
- Bai, J., Gong, Z., Lv, D., Li, Y., Zou, H., Yang, Y. (2012). Nanostructured $0.8\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/0.4\text{Li}_2\text{SiO}_3/\text{C}$ composite cathode material with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 22, 12128-12132.
- Begun, K.M & Fletcher, W.H. (1963). Vibrational spectra of aqueous oxalate ion. *Spectrochim. Acta* 19, 1343-1349.
- Bennett, L.H., Takacs, L., Swartzendruber, L.J., Weissmüller, J., Bendersky, L.A., Shapiro, A.J. (1995). Magnetic properties of mechanically alloyed Fe-Ni-Ag. *Scripta Metall. Mater* 33, 1717-1724.
- Billaud, J., Eames, C., Tapia, Ruiz N., Matthew R., Andrew J. N., Armstrong, M., Saiful I., Peter G. B. (2017). Evidence of Enhanced Ion Transport in Li-Rich Silicate Intercalation Materials. *Adv. Energy Mater* 7(11), 1601043.
- Bocchi, N., Ferracin, L.C., Biaggio, S.R. (2000). Pilhas e baterias: funcionamento e impacto ambiental. *Quím. nova esc.* 11, 3-9.
- Boulineau, A., Sirisopanaporn, C., Dominko, R., Armstrong, A. R., Bruce, P. G., Masquelier, C. (2010). Polymorphism and structural defects in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Dalton Trans.* 39, 6310-6316.
- Bramnik, N., Nikolowski, K., Trots, D., Ehrenberg, H. (2008). Thermal stability of LiCoPO_4 cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11(6), A89-A93.
- Brown R. A & Bevan, S. C. (1966). The thermal decomposition of ferrous oxalate hydrate. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 387-391.
- Bueno, P.R & Gabrielli, C. (2009). Electrochemistry, Nanomaterials, and Nanostructures, in: E.R. Leite (Ed.) Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Production and Storage, Springer Science + Business Media, New York, 81.

- Cao, R.X., Prozorov, Yu. Koltypin, Kataby, G., Felner, I., Gedanken, A. (1997). Synthesis of pure amorphous Fe_2O_3 . *J. Mater. Res* 12(2), 402-406.
- Carić, S., Marinkov, J., Slivka., A. (1975). Mössbauer Study of the Thermal Decomposition of $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Phys. Stat. Sol.* 31(1), 263–268.
- Cerón Loayza. (2001). Estudio mineralógico de suelos agrícolas por Espectroscopia Mössbauer. Perú - Chinchero (Cusco : Distrito).
- Chen, Y., Zhao, Y., An, X., Liu, J., Dong, Y., Ling, C. (2009). Preparation and electrochemical performance studies on Cr-doped $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as cathode materials for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta* 54, 5844–5850.
- Cheng, F.J., Liang, Z., Tao, J., Chen, J. (2011). Functional Materials for Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.* 23, 1695-1715.
- Chen, Z., Qiu, S., Cao, Y., Qian, J., Ai, X., Xie, K., Hong, X., Yang, H. (2013). Hierarchical porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite with 2 Li storage capacity and long cycle stability for advanced Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 1, 4988–4992.
- Chen, W., Lan, M., Zhu, D., Wang, C., Xue, S., Yang, C., Li, Z., Zhang, J., Mi, L. (2013). Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ for lithium-ion batteries. *RSC Adv.* 3, 408–412.
- Chung, S.Y., Bloking J.T., Chiang Y.M. (2002). Electronically conductive phospho olivines as lithium storage electrodes, *Nat. Mater* 1, 123–128.
- Cranshaw T.E. (1974). Mössbauer Spectroscopy. *J. Physics. E* 7, 497–505.
- Cruz, D. & Bulbulian, S. (2005). Synthesis of Li_4SiO_4 by a Modified Combustion Method. *J. Am. Ceram. Soc.* 88(7), 1720-1724.
- Cullity B.D. & Stock S.R. (2001). “Elements of X-Ray Diffraction” *Third Edition*. New York: Prentice-Hall.
- Dahbi, M., Urbonaitė, S., Gustafsson, T. (2012). Combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 205, 456–462.
- Deng, C., Zhang, S., Yang, S.Y. (2009). Effect of Mn substitution on the structural, morphological and electrochemical behaviors of $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4$ synthesized via citric acid assisted sol–gel method. *J. Alloys Compd.* 487, L18-L23.
- Deng, C., Zhang, S., Fu, B. L., Yang, S.Y., Ma, L. (2010). Characterization of $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ and $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials synthesized via a citric acid assisted sol–gel method. *Mater. Chem. Phys* 120(1), 14-17.

Deng, C., Zhang, S., Yang, S. Y., Fu, B. L., Ma, L. (2011). Synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{SiO}_4$ ($\text{M}=\text{Zn}^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+}) cathode materials for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 196, 386-392.

Deng, C., Zhang, S., Gao, Y., Wu, B., Ma, L., Sun, Y.H., Fu, B.L., Wu, Q., Liu, F.L. (2011). Regeneration and characterization of air-exposed $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Electrochim. Acta* 56(21), 7327–7333.

Devaraju, M.K., Tomai, T., Honma, I. (2013). Supercritical hydrothermal synthesis of rod like $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ particles for cathode application in lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 109, 75 – 81.

Dinnebier, R., Vensky, S., Panthöfer, M., Jansen, M. (2003). Molecular Structures of Alkali Oxalates: First Proof of a Staggered Oxalate Anion in the Solid State. *Inorg. Chem* 42(5), 1499–1507.

Dominko, R. (2007). $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ as a potential Li-battery cathode material. *J. Power Sources* 174(2), 457-461.

Dominko, R., Conte, D.E., Hanzel, Gaberscek, M., Jamnik, J. (2008). Impact of synthesis conditions on the structure and performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *J. Power Sources* 178(2), 842-47.

Dominko, R. (2008). Li_2MSiO_4 ($\text{M} = \text{Fe}$ and/or Mn) cathode materials. *J. Power Sources* 184(2), 462–468.

Drago, R.S. (1965). *Physical Methods in Inorganic Chemistry*, Reinhold Publ.: New York.

Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Powerful and Cost Effective Tool for Fuel Cell Diagnostics. Scribner Associates, Inc. Recuperado de: [http://www.scribner.com/files/tech-papers/Scribner Associates - Electrochemical Impedance Spectroscopy for Fuel Cell Research.pdf](http://www.scribner.com/files/tech-papers/Scribner%20Associates%20-%20Electrochemical%20Impedance%20Spectroscopy%20for%20Fuel%20Cell%20Research.pdf)

Ensling, D., Stjerdahl, M., Nyten, A., Gustafsson, T., Thomas, J. (2009). A comparative XPS surface study of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cycled with LiTFSI and LiPF_6 -based electrolytes. *J. Mater. Chem* 19, 82–88.

EDX (Energy Dispersive X-ray analysis). Recuperado en diciembre 12, 2017, de la Word Wide Web:<https://nanotechssp.files.wordpress.com/2011/12/edx1.docx>

Ferrari, S., Bini, M., Capsoni, D., Spreafico, C., Tealdi, C., Mustarelli, P. (2013). Insight into cation disorder of $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{SiO}_4$. *J. Solid State Chem.* 200, 70–75.

Fontcuberta, J., Rodríguez, J., Pernet, M. L., Goodenough, J.B. (1986). Structural and magnetic characterization of the lithiated iron oxide $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$. *J. App. Phys.* 59(6), 1918-1926.

Fuentes, L. (2004). Introducción al Método de Rietveld. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C.

Fujita, Y., Iwase, H., Shida, K., Liao, J., Fukui, T., Matsuda, M. (2017). Synthesis of high-performance $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite powder by spray-freezing/freeze-drying a solution with two carbon sources. *J. Power Sources* 361, 115-121.

Gao, K., Zhang, J., Li, S. (2013). Morphology and electrical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ prepared by a vacuum solid-state reaction. *Mater. Chem. Phys.* 139, 550-556.

Gao H., Hu, Z., Zhang, K., Cheng, F., Tao, Z., Chen, J. (2014). Hydrothermal synthesis of spindle-like $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4\text{-C}$ composite as cathode materials for lithium-ion batteries. *J. Energy. Chem*, 23(3), 274–281.

Gu, M., Belharouak, I., Zheng, J., Wu, H., Xiao, J., Genc, A., Amine, K., Thevuthasan, S., Baer, D.R., Zhang, J. G., Browning, N. D., Liu, J., Wang, C. (2012). Formation of the spinel phase in the layered composite cathode used in Li-ion batteries. *ACS Nano* 7(1), 760-767.

Gusev E.A., Dalidovich, S.V., Shandakov, V.A., Vechev, A.A.(1985). Thermal decomposition of copper(II), nickel (II), cobalt (II), and iron (II) oxalates in self-generated atmospheres. *Thermochim. Acta*, 89, 391-394.

Hao, H., Wang, J., Liu, J., Huang, T., Yu, A. (2012). Synthesis, characterization and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode materials doped by vanadium at Fe/Si sites for lithium ion batteries. *J. Power Sources* 210, 397–401.

Hayner, C., Zhao, X., Kung, H. (2012). Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng* 3, 445–471.

Hermanek, M., Zboril, R., Medrik, I., Pechousek, J., Gregor, C. (2007). Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 129(35), 10931-10936.

Huang, Y., Xu, Y., Yang, X. (2013). Enhanced electrochemical performances of LiFePO_4/C by co-doping with magnesium and fluorine. *Electrochim. Acta* 113, 156-163.

Huang, X., Chen, H., Li, H., Yang, Q., Zhou, S., Chen, Y., Liu, B., Yang, J. (2013). Electrochemical Performance of Mg-doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ as Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Appl. Mech. Mater.* 310, 90-94.

Jaén, J., Jiménez, M., Flores, E., Muñoz, A., Tabares, J., Pérez, G. A. (2015). Structural study on nickel doped $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Hyperfine Interact.* 232, 127-140.

- Jaén, J., Iglesias, J., Muñoz, A., Tabares, J., Pérez. (2015). Characterization of Magnesium Doped Lithium Iron Silicate. *Croat. Chem. Acta* 88(4), 487–493.
- Jugović, D., Milović, M., Ivanovski, V.N., Avdeev, M., Dominko., R.B. Jokić, B., Uskokovi, D. (2014). Structural study of monoclinic $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Power Sources* 265, 75-80.
- Julien, CM., Zaghbi, K., Mauger, A., Massot, M., Ait-Salah, A., Selmane, M., Gendron, F. (2006). Characterization of the carbon-coating onto LiFePO_4 particles used in lithium batteries. *J. Appl. Phys* 100,063511.
- Kang, K. W., Echarri, J. M., Llorente, C. L. (2013). Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del LIMF. Recuperado de http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/38238/Documento_completo.pdf?sequence=1
- Kim, D. H & Kim, J. (2006). Synthesis of LiFePO_4 Nanoparticles in Polyol Medium and Their Electrochemical Properties. *Electrochem. Solid-StateLett.* 9, A439–A442.
- Kim, J., Seo, D.H., Kim, S.W., Park, Y.U., Kang, K. (2010). Mn based olivine electrode material with high power and energy. *Chem. Commun.* 46(8),1305-1307.
- Kim, J., Park, Y., Seo, D., Kim, J., Kim, S., Kang, K. (2011). Mg and Fe Codoped Mn based olivine cathode material for high power capability. *J. Electrochem. Soc* 158(3), A250-A254.
- Larson & Von Dreele. (2004). General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report. LAUR, 86-748.
- Lee, J.W., Park, M.S., Anass, B., Park, J.H., Paik, M.S., Doo, S.G. (2010). Electrochemical lithiation and delithiation of LiMnPO_4 : Effect of cation substitution. *Electrochim. Acta* 55(13), 4162-4169.
- Lee, I.K., Kim, S.J., Kouh, T., Kim, C.S. (2013). Mössbauer analysis of silicate $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ and delithiated $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$ ($x = 0.66$) compounds. *J. Appl. Phys* 113, 17E306.
- Lehlooh, A. & Mahmood, S.H. (2002). Mössbauer spectroscopy study of iron nickel alloys. *Hyperfine Interact.* 139(1), 387–392.
- Li, L.M., Guo, H.J., Li, X.H., Wang, Z.X., Peng, W.J., Xiang, K.X., Cao, X. (2009). Effects of roasting temperature and modification on properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode. *J. Power Sources* 189(1), 45–50 .
- Li, Y.S., Cheng, X., Zhang, Z. (2012). Achieving high capacity by vanadium substitution into $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *J. Electrochem. Soc.* 159(2), A69–A74.
- Lu, Z.H., MacNeil, D., Dahn, J.R. (2001). Layered Cathode Materials $\text{Li}[\text{NixLi}(1/3 - 2x/3)\text{Mn}(2/3 - x/3)]\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem Solid-StateLett.* 4, A191-A194.

Ly, D., Wen, W., Huang, X., Bai, J., Mi, J., Wu, S., Yang, Y. (2011). A novel $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite: Synthesis, characterization and high storage capacity. *J. Mater. Chem.* 21, 9506-9512.

Machala, L., Zboril, R., Gedanken, A. (2007). Amorphous Iron(III) Oxides. *J. Phys. Chem* 111, 4003-4018

Mali, G., Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Hanzel, D., & Dominko, R. (2011). $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ Polymorphs Probed by 6Li MAS NMR and 57Fe Mössbauer Spectroscopy. *Chem. Mater* 23, 2735–2744.

Microscopio Electrónico de Transmisión. Recuperado en octubre 10, 2017, de la Word Wide Web:
http://www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo5_3.htm

Milivojević, D., Babić-Stojić, V., Jokanović, Z., Jagličić, D., Makovec, N., Jović. (2014). Magnetic properties of ultrasmall iron-oxide nanoparticles. *J. Alloys. Compd.* 595, 153-157.

Murad, E. & Johnston, H. (1987). Iron oxides and oxyhydroxides, in: G.J. Long (Ed.). *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, vol. 2, Plenum Pub Co, New York-London 507-582.

Ni, J. & Gao, L. (2011). Effect of copper doping on LiMnPO_4 prepared via hydrothermal route. *J. Power Sources* 196, 6498–6501.

Nishimura, S. I., Hayase, S., Kanno, R., Yashima, M., Nakayama, N., Yamada, A. (2008). Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *J. Am. Chem. Soc.* 130, 13212–13213

Nita, N., Wu, F., Tae Lee, J., Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today* 18(5), 252-264.

Nytén, A., Abouimraneb, A., Armand, M., Gustafssona, T., Thomasa, J. O. (2005). Electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a new Li-battery cathode material. *Electrochem. Commun* 7(2), 156-160.

Nytén, A. 2006. Low-Cost Iron-Based Cathode Materials for Large-Scale Battery Applications. Sweden: PhD thesis, Uppsala University.

Nytén A., Stjerndahl, M., Rensmo, H., Siegbahn, H., Armand, M., Gustafsson, T., Edströma, K., Thomas, J. (2006). Surface characterization and stability phenomena in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ studied by PES/XPS. *J. Mater. Chem* 16, 3483-3488.

Padhi, A., Nanjundaswamy, K., Goodenough, J. (1997). Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries . *J. Electrochem. Soc.* 144, 1188–1194.

Pesquero, N.C., Bueno, P. R., Varela, J. A., Longo E. (2008). Materiais cerâmicos de inserção aplicados a baterias de íons lítio. *Associação Brasileira de Cerâmica* 54, 233-244.

Poulomi & Suneel . (2015). Nanostructured anode materials for lithium ion batteries *J. Mater.Chem.* 3, 2454-2484.

Prozorov, R., Yeshurun, Y., Prozorov T., Gedanken, A. (1999). Magnetic irreversibility and relaxation in assembly of ferromagnetic nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 59(10), 6956-6965.

Qiu, H., Zhu, K., Li, H., Li, T., Zhang, T., Yue, H., Wei, Y., Du, F., Wang, C., Chen, G., Zhang, D. (2015). Mesoporous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ @ ordered mesoporous carbon composites cathode material for lithium - ion batteries. *Carbon* 87, 365–373.

Qu, L., Fang, S., Yang, L., Hirano, S. (2012). $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized by template-assisted sol-gel process with Fe_2O_3 microsphere. *J. Power Sources* 217, 243–247.

Raman, A., Kuban, B., Razvan, A. (1991). The Application of Infrared Spectroscopy to the Study of Atmospheric Rust Systems-I. Standard Spectra and Illustrative Applications to Identify Rust Phases in Natural Atmospheric Corrosion Products. *Corros. Sci.* 32(12), 1295-1306.

Ramar, V. & Balaya P. (2013). Enhancing the electrochemical kinetics of high voltage olivine LiMnPO_4 by isovalent co-doping. *Phys. Chem* 15(40)17240-17249.

Rao, V., Shashimohan, A. L., Biswas, A. B. (1974). Studies on the formation of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemite) by thermal decomposition of ferrous oxalate dehydrate. *J. Mat. Sci.* 9(3), 430-433

Rougier, A., Gravereau, P., Delmas, C. (1996). Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc* 144, 1168-1175.

Sands, D. (1993). Introducción a la cristalografía. Editorial Reverté. Barcelona.

Seo, D., Gwon, H., Kim, S., Kim, J., Kang, K. (2010). Multicomponent olivine cathode for lithium rechargeable batteries: a first-principles study. *Chem Mater* 22(2), 518-523.

Sirisopanaporn, C., Boulineau, A., Hanzel, D., Dominko, R., Budic, B., Armstrong, A.R., Bruce, P.G., Masquelier, C. (2010). Crystal structure of a new polymorph of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$. *Inorg.Chem.* 49, 7446–7451.

Shao & Taniguchi. (2012). Synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathodes for lithium batteries by a novel synthesis route and their electrochemical properties. *J. Power Sources* 199, 278–286.

Shi H., Li, J., Yang, M., Zhao, X. (2017). Improved electrochemical properties of flower-like Co architectures as anode materials for alkaline secondary batteries. *Funct. Mater. Lett.* 29, 1750076-1750079.

Skoog, D., Holler, F., Nieman, T. (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5th ed., Harcourt Brace & Company.

Smrčka, D., Procházka, V., Novák, P., Kašík, J., Vlastimil, V. (2016). Iron oxalate decomposition process by means of Mössbauer spectroscopy and nuclear forward scattering. *AIP. Conf. Proc.* 1781-1789.

Snyder, R.L. (1992). The Use of Reference Intensity Ratios in X-Ray Quantitative Analysis, *Pow. Diff.*, 186–193.

Tarascon & Armand. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414, 359-367.

Udvardi, B., János, I., Kovács, K.P., Földvári, M., Fűri, J., Budai, F., Falus, G., Fancsik, T., Szabó, C., Szalai, Z., Mihály, J. (2014). Application of attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy in the mineralogical study of a landslide area, Hungary, *Sedimentary Geology* 313, 1–14.

Valderruten, J., Pérez, G., Greneche, J. (2006). Estudio de aleaciones Fe-Ni producidas por aleamiento mecánico. *Rev. Colomb. Fis.*, 38, 97-100.

Vyacheslav, L. (2016). Synthesis of Li-ion battery cathode materials by flame spray pyrolysis. Norwegian University of Science and Technology.

Wang, W., Liang, H., Zhang, L., Savilov, S. V., Ni, J., Li, L. (2017). Carbon nanotube directed three-dimensional porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ composite for lithium batteries. *Nano Res.*, 10, 229–237.

Whittingham M. (1976). Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science* 192, 1126-1127.

Whittingham, M. (2004). Lithium Batteries and Cathode Materials. *Chem. Rev.* 104(10), 4271-4302.

Winter M., Besenhard, J., Spahr, M., Novák, P. (1999). Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv Mater* 10, 725-763.

Yan, Z., Cai, S., Zhou, X., Zhao, Y., Miao, L. (2012). Sol-gel synthesis of nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{c}$ as cathode material for lithium ion battery. *J. Electrochem. Soc.* 159, A894–A898.

Yang, A., Wang, H., Li, W., Shi, J. (2012). Synthesis of Lithium Metasilicate Powders at Low Temperature via Mechanical Milling. *J. Am. Ceram. Soc* 95, 1818–1821.

- Yan, Z., Cai, S., Miao, L., Zhou, X., & Zhao, Y. (2012). Synthesis and characterization of in situ carbon-coated $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium ion battery. *J. Alloy. Compd.*, 511, 101–106.
- Yang, H., Zhang, Y., Cheng, X. (2013). Effect of Vanadium Substitution on Structure of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Composites. *J. Electrochem.* 19(6), 565-570.
- Yang, J., Kang, X., Hu, L., Gong, X., Mu, S. (2014). Nanocrystalline $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ synthesized by carbon frameworks as an advanced cathode material for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 2, 6870–6878.
- Yan, Y., Ren B., Xu, Y., Wang, J., Yang, R., Zhong, L., Zhao, N., Wu, H. (2016). Preparation and Electrochemical Properties of Coral-like $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Cathode Material by Two-Step Precipitation. *Journal of electronic materials.* 45, 4943-4951.
- Yang, J., Zhenga, J., Kang, X., Tenga, G., Hu, L., Tan, R., Wanga, K., Songa, X., Xu, M., Mu, S., Pan, F. (2016). Tuning structural stability and lithium-storage properties by d-orbital hybridization substitution in full tetrahedron $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ nanocrystal. *Nano Energy* 20, 117–125.
- Yi, J., Hou, M., Bao, H., Wang, C., Wang, J., Xia, Y. (2014). In-situ generation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite as cathode material for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* 133, 564–569.
- Zaghib, K., Julien, C.M., Prakash, J. (2003). New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion: Proceedings of the International Symposium, *The Electrochemical Society* 317.
- Zaghib, K., Salah, A., Ravet, N., Mauger, A., Gendron, F., Julien, C. (2006). Structural, magnetic and electrochemical properties of lithium iron orthosilicate. *J. Power Sources*, 160, 1381–1386.
- Zhang, B., Nieuwoudt, M., Eastal, A. (2008). Sol Gel Route to Nanocrystalline Lithium Metasilicate Particles. *J. Am. Ceram. Soc.* 91(6) 1927–1932.
- Zhang, S., Deng, C., Yang, S. (2009). Preparation of Nano- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem Solid-State Lett* 12, A136-A139.
- Zhang, S., Deng, C., Fu, B.L., Yang, L.M. (2010). Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ for lithium ion batteries. *J. Electroanal. Chem* 644, 150-154.
- Zhang, S., Deng, C., Fu, B.L., Yang, S.Y., Ma, L. (2010). Effects of Cr doping on the electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55, 8482-8489.
- Zhang, L.L., Duan, S., Yang, X., Peng, G., Liang, G., Huang, Y., Jiang, Y., Ni, S., Li, M. (2013). Reduced graphene oxide modified $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite with enhanced electrochemical performance as cathode material for lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 12304–12309.

Zhao, Y., Li, J., Wang, N., Wu, C., Ding, Y., Guan, L. (2012). In situ generation of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ coating on MWNT as a high rate cathode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 22, 18797–18800.

Zhengliang, G. & Yong, Y. (2011). Recent advances in the research of polyanion-type cathode materials for Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 4, 3223-3242.

Zuo, P., Wang, T., Cheng, G., Du, C., Ma, Y. Cheng, X.; Yin, G. (2013). Improved electrochemical performance of nano-crystalline $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material prepared by the optimization of sintering temperature. *Solid State Electrochem.* 17, 1955-1959.