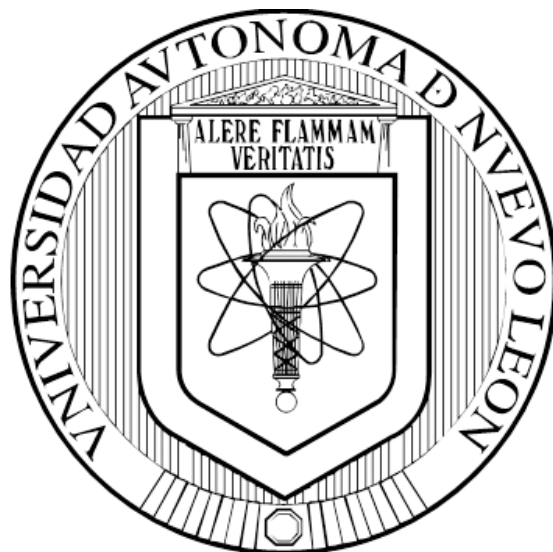


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

***DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{-xFexO}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), CON POTENCIAL
APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS ION-LITIO***

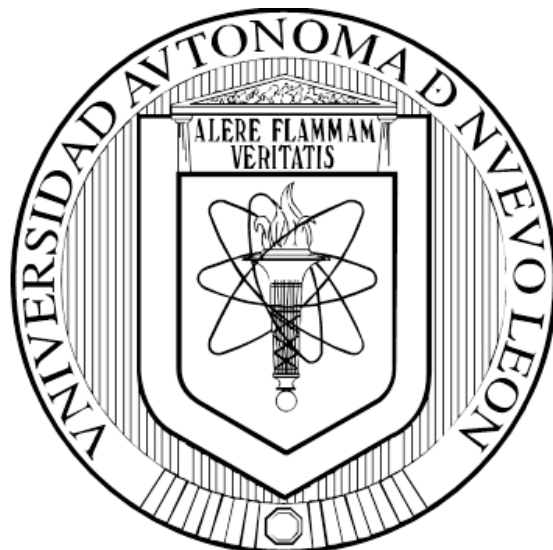
POR

RUBÍ AGLAÉ HERNÁNDEZ CARRILLO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE MATERIALES**

JUNIO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{-xFexO}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS ION-LITIO

POR

RUBÍ AGLAÉ HERNÁNDEZ CARRILLO

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE MATERIALES

JUNIO, 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

***DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO
ÁNODO EN BATERÍAS ION-LITIO***

Los miembros del comité de revisión, aprobamos la tesis realizada por la alumna Rubí Aglaé Hernández Carrillo, matrícula 1243654, como opción al grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Comité de revisión de tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes
DIRECTOR

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
CO-DIRECTORA

Dra. Yolanda Peña Méndez

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Dr. Luis Carlos Torres Gonzalez

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

Monterrey, Nuevo León, Junio 2016

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

***DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO
ÁNODO EN BATERÍAS ION-LITIO***

Los miembros del comité aprobamos la tesis realizada por la alumna Rubí Aglaé Hernández Carrillo, matrícula 1243654, como opción al grado de Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

Comité de aprobación de tesis

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz

Dr. Luis Carlos Torres Gonzalez

Dr. Rodrigo Mayén Mondragón

Dr. Azael Martínez de la Cruz

Dra. María Aracely Hernández Ramírez
Subdirectora de Posgrado en Ciencias

Monterrey, Nuevo León, Junio 2016

RESUMEN

Rubí Aglaé Hernández Carrillo
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: junio, 2016

Título del estudio: *DESARROLLO DE $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ÁNODO EN BATERÍAS ION-LITIO*

Número de páginas: 118

Candidato para el grado de Doctor en Ciencias con orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Materiales para almacenamiento y conversión de energía

Propósito y método del estudio: La creciente demanda de productos electrónicos portátiles y su miniaturización, requiere el uso de sistemas de almacenamiento de energía cada vez más pequeños y ligeros, con alta densidad de energía y potencia. Para lograrlo, la síntesis de nuevos materiales constituye el primer eslabón de una larga cadena que culmina con la obtención de un dispositivo con las características deseadas. En este trabajo se muestra el estudio sobre el desarrollo de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), que recientemente se perfila como un buen candidato para sustituir los ánodos de carbono utilizados en baterías de ion litio. La síntesis de estos materiales se realizó por medio de las técnicas de electrohilado y solvotermal. La caracterización morfológica y estructural se llevó a cabo por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM); la composición química y cristalográfica se determinó por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDXS), Difracción de Rayos X (XRD) y Difracción de Electrones de Área Selecta (SAED); la caracterización electroquímica de los materiales se realizó a partir del ensamble de baterías de litio tipo botón, por medio de las técnicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), ciclado carga-descarga galvanostático y Valoración Galvanostática Intermitente (GITT).

Contribuciones y conclusiones: Se logró sintetizar redes compuestas por nanofibras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2)/C por la técnica de electrohilado, así como microesferas vía síntesis solvotermal. El dopaje con hierro favorece los procesos de transferencia de carga en los materiales, además de que aporta mayor estabilidad estructural. El coeficiente de difusión de Li^+ en los materiales es de $\sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Firma del asesor: _____

AGRADECIMIENTOS

Estas líneas van dedicadas a todas aquellas personas que, de una manera u otra, han hecho posible la culminación de esta tesis doctoral.

Primeramente me gustaría mencionar que la realización de este proyecto de investigación fue gracias al apoyo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) mediante la concesión de la beca No. 44113, así como la beca mixta para la movilidad nacional, que me fue otorgada.

Mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, Dr. Eduardo Sánchez Cervantes. Gracias por haberme aceptado en su grupo de investigación y haber depositado su confianza en mí para la elaboración de este proyecto. Gracias por la paciencia y palabras de aliento que siempre me motivaron a trabajar arduamente sin importar los obstáculos que se puedan presentar en el camino. Gracias por ser un ejemplo de dedicación y profesionalismo.

A mi co-directora de tesis, Dra. Lorena Leticia Garza Tovar, gracias por creer en mis habilidades, por sus sugerencias y apoyo durante el tiempo que duró este proyecto.

Gracias a mi comité tutorial por estar siempre pendientes de mi avance y por sus invaluable aportaciones a esta investigación: Dra. Yolanda Peña Méndez, Dr. Edgar Jocsan Ruiz Ruiz, Dr. Rodrigo Mayén Mondragón, Dr. Azael Martínez de la Cruz y de manera especial al Dr. Luis Carlos Torres González por sus contribuciones permanentes en mi aprendizaje y formación como científica.

A mis compañeros del Laboratorio de Materiales II: Dra. Salomé de la Parra, L.Q.I Ricardo Briones, M.C. Nayely Pineda, Dr. Víctor Gallegos, Dr. Salvador Ibarra y a todos los estudiantes de licenciatura que hicieron más ameno mi paso por este lugar. Especialmente quiero agradecer a la Dra. Nora Aleyda García Gómez, quien más que una compañera se convirtió en una gran amiga y un ejemplo a seguir, gracias por todos tus consejos, por enseñarme que para alcanzar el éxito en la vida hay que trabajar arduamente y siempre hacer las cosas teniendo fe.

Al Dr. Ignacio González por sus atenciones y facilidades brindadas durante la estancia de investigación en la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa. Gracias por adoptarme como un miembro más de su equipo de trabajo, por sus sabios consejos científicos y por compartir conmigo su gran experiencia y saber. También gracias al Dr. Jorge Vázquez por interesarse en este proyecto e involucrarse de forma directa en él. De igual manera gracias al Dr. Guadalupe Ramos por su apoyo en el montaje de los experimentos de caracterización electroquímica, sin los cuales este proyecto estaría inconcluso, por su amistad y consejos recibidos

durante el tiempo que convivimos. A las doctoras Issis Romero y Dora Nava gracias por acogerme e integrarme a sus investigaciones, por su confianza y amistad. Igualmente mi agradecimiento a todos los miembros del laboratorio de electroquímica de la UAM-I: Ana Palacios, Alfonso Mayrén, Gregorio Guzmán, Ilda Santos, Juan Manuel Alvarado, Obdulia, Isaac, etc., quienes en tres meses se convirtieron en mis compañeros y amigos, a todos y cada uno de ustedes, les deseo mucho éxito en sus investigaciones y que su camino siempre esté lleno de triunfos.

También quiero agradecer a todas aquellas personas que de manera desinteresada se involucraron en la realización de esta tesis: Dr. Airel Núñez (UAEM) quien me acompañó desde el inicio y compartió conmigo su tiempo y conocimientos, Dr. Domingo Ixcóatl García (FIME, CIIDIT-UANL) por su apoyo y enseñanzas sobre microscopía electrónica, M.Ing. Juan Carlos Cardoso (UIS) por su amistad y palabras de aliento aún en la distancia, Mtro. Carlos Mesa quien con su amplia experiencia profesional me ayudó a retomar la confianza en mí, Mtro. José Campos Álvarez (IER-UNAM) por su apoyo en las mediciones de propiedades eléctricas, Dra. Ana Karina Cuentas (IER-UNAM), Dr. Próspero Acevedo (IER-UNAM), Dr. Antonio López (FCQ-UANL), Dr. Juan Manuel Alfaro (FCQ-UANL), Dr. Tomás Hernández (FCQ-UANL), a cada uno de ustedes gracias por su colaboración.

Gracias a todos mis amigos por acompañarme y ser testigos de un logro más en mi carrera, gracias por todos los momentos divertidos que compartimos juntos.

A David Oziel Méndez Guerrero por formar parte de mi vida y apoyarme en todos los proyectos que he emprendido. Gracias por tu infinito amor, por los momentos felices que paso a tu lado, por todas las veces que me has escuchado, consolado, animado, aconsejado y sobre todo amado, por no permitir que me rindiera nunca, transmitiéndome tu paciencia y bondad.

Mi mayor agradecimiento va dirigido a mi familia. En primer lugar a mis padres: María Nancy Carrillo Palomo y Francisco Javier Hernández Flores, sin los cuales nunca habría llegado a ser la persona que hoy soy. Gracias por ofrecerme su apoyo incondicional, pues gracias a él y a sus enseñanzas mis pasos han sido certeros. Gracias a mis hermanos: Edwin Javier Hernández Carrillo y Jesús Francisco Hernández Carrillo, por acompañarme en cada sueño que me he propuesto y hemos logrado.

Finalmente, pero no por ello menos importante, gracias a Dios, por siempre llevarme de su mano, por reconfortar mi corazón y aclarar mi mente en los momentos más difíciles. Gracias por rodearme de todas aquellas personas que me han apoyado y acompañado durante mi paso por este mundo.

ÍNDICE GENERAL

Capítulo	Página
Capítulo I. Introducción y antecedentes	1
1.1 Introducción	1
1.1.1 Sistemas de almacenamiento y conversión de energía	2
1.1.2 Baterías	5
1.1.3 Baterías de ion-litio	9
1.1.4 Materiales anódicos para baterías de ion-litio	11
1.1.4.1 Titanato de litio	12
1.2 Antecedentes	16
1.3 Justificación	22
1.4 Hipótesis	23
1.5 Objetivos	23
1.5.1 Objetivo General	23
1.5.2 Objetivos Específicos	24

Capítulo	Página
Capítulo II. Materiales y métodos	25
2.1 Síntesis nanofibras electrohiladas de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)/C	26
2.1.1 Electrohilado	27
2.1.2 Condiciones experimentales	27
2.1.2.1 Equipo de electrohilado	27
2.1.2.2 Disoluciones precursoras	28
2.1.2.3 Proceso de electrohilado	29
2.2 Preparación de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) por solvotermal.	30
2.2.1 Método solvotermal	30
2.2.2 Condiciones experimentales	31
2.2.2.1 Reactor solvotermal	27
2.2.2.2 Condiciones de reacción	28
2.3 Técnicas de caracterización	33
2.3.1 Métodos de análisis térmicos	33
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	35
2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)	36
2.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	37
2.3.5 Espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDXS).	39

Capítulo	Página
2.3.6 Difracción de electrones	39
2.3.5 Caracterización electroquímica. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	41
2.3.6 Ensayos en baterías	43
2.3.6.1 Parámetros tecnológicos a evaluar en baterías	43
2.3.6.2 Ensamble de las baterías	44
2.3.6.3 Cronopotenciometría	46
2.3.6.4 Titulación galvanostática intermitente (GITT)	48
Capítulo III. Resultados y Discusión	51
3.1 Síntesis y caracterización química, morfológica y estructural	52
3.1.1 Caracterización estructural y morfológica de nanofibras electrohiladas de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}/\text{C}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)	52
3.1.2 Caracterización estructural y morfológica de microestructuras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) obtenidas por método solvotermal	68
3.2 Caracterización electroquímica por Espectroscopia de Impedancia	76
3.3 Desempeño de los materiales como ánodos en baterías de ion litio	86
Capítulo IV. Conclusiones	100
Capítulo V. Referencias	104
Anexo A. Propiedades Eléctricas de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)	118

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1. Diagrama de Ragone para dispositivos de almacenamiento y conversión de energía	5
2. Partes de la celda electroquímica que componen las baterías	6
3. Diagrama de energía específica (Wh/kg) vs energía específica (Wh/l) para diferentes tipos de baterías recargables	8
4. Funcionamiento de una batería de ion-litio	11
5. Reacción de inserción de iones litio en la estructura de titanato de litio tipo espinela durante el proceso de carga	14
6. Curva de carga-descarga para una media celda electroquímica formada por ánodo de Li^0 y cátodo de titanato de litio	15
7. Cambio en la estructura de bandas de un semiconductor según el tipo de dopaje (p o n)	19
8. Diagrama que describe el proceso de electrohilado	27
9. Equipo de electrohilado utilizado en este proyecto	28
10. Reactor utilizado para la síntesis solvotermal	31
11. Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial	34

Figura	Página
12. Ley de Bragg	35
13. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra y su respectivo volumen de interacción	37
14. Señales transmitidas utilizadas en la formación de imágenes en TEM	38
15. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal	41
16. Representación gráfica de mediciones de impedancia. (a) Diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.	42
17. Componentes de las baterías empleadas para las pruebas electroquímicas	46
18. Diagrama potencial-composición (E vs x)	48
19. Representación de la técnica de valoración galvanostática intermitente (GITT)	49
20. Efecto de las variables del proceso de electrohilado en las fibras	54
21. Nanofibras tal cual fueron obtenidas tras el proceso de electrohilado (a) a-LTO/C, (b) a-LTO-FeO ₂ /C y (c) a-LTO-FeO ₂ /C	55
22. Gráfico de (a) TGA y (b) DTA para las fibras electrohiladas	57
23. Patrones de difracción de rayos X de las redes de nanofibras duales obtenidas por un proceso de electrohilado y calentadas a 475 °C en atmósfera de N ₂ . (a) LTO/C, (b) LTO-FeO ₁ /C y (c) LTO-FeO ₂ /C	58
24. Ampliación del patrón de difracción de rayos X donde se observa más a detalle el desplazamiento de la señal correspondiente al plano (111).	61
25. Micrografías obtenidas de las muestras calcinadas (a y b) LTO/C, (c y d) LTO-FeO ₁ /C y (e y f) LTO-FeO ₂ /C	62

Figura	Página
26. Micrografías de las nanofibras de LTO-FeO ₂ /C calcinadas (a) FESEM y (b y c) TEM	64
27. (a) Micrografía de TEM en modo bright field de un segmento de las nanofibras de LTO-FeO ₂ /C, (b) Patrón SAED correspondiente al material, (c) Micrografía de HR-TEM de la nanofibra, (d) y (e) HR-TEM de los nanocristales de Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ y la zona amorfa de la muestra, respectivamente.	66
28. (a) Micrografía en modo HAADF-STEM de las nanofibras de LTO-FeO ₂ /C, (b) EDXS de la composición elemental del área marcada en el recuadro rojo de la imagen.	67
29. Micrografías correspondientes a los materiales obtenidos del proceso solvotermal, antes de la calcinación. (a) LTO, (b) LTO-FeO ₁ y (c) LTO-FeO ₂	69
30. Diagrama de fases para el sistema binario Li ₂ O-TiO ₂	71
31. Difractogramas correspondientes a las muestras preparadas por solvotermal (a) LTO, (b) LTO-FeO ₁ y (c) LTO-FeO ₂	72
32. Micrografías de las muestras obtenidas por solvotermal, después de ser sometidas a tratamiento térmico, y sus respectivos espectros de EDXS. (a) LTO, (b) LTO-FeO ₁ y (c) LTO-FeO ₂	74
33. Acercamiento a las microesferas obtenidas tras la calcinación de la muestra LTO (a) 10 KX y (b) 17 KX	73
34. Diagramas de Nyquist para las celdas con electrodos de trabajo compuestos por nanofibras de (a) LTO/C y (b) LTO-FeO ₁ /C	77
35. Diagramas de bode en función del módulo de impedancia y ángulo de fase; (a) LTO/C y (b) LTO-FeO ₁ /C	79
36. Diagramas de Nyquist correspondientes a los electrodos de LTO, LTO-FeO ₁ y LTO-FeO ₂ , obtenidos utilizando diferentes amplitudes de perturbación Diagramas de Nyquist para el electrodo de LTO-FeO ₁	81

Figura	Página
37. Diagramas de Nyquist para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, obtenidos aplicando una señal AC de 10 mV	82
38. Diagramas de Bode (módulo) para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02	84
39. Diagramas de Bode (fase) para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02	85
40. Curvas de carga-descarga para el compuesto LTO/C, sintetizado por electrohilado	87
41. Micrografía obtenida por SEM de las nanofibras LTO/C después del calentamiento a 500 °C por 3 horas en atmósfera de N ₂	88
42. Voltamperogramas de las baterías con los materiales sintetizados vía solvotermal	89
43. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO sintetizado por solvotermal	91
44. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO-Fe01 sintetizado por solvotermal	91
45. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO-Fe02 sintetizado por solvotermal	92
46. Ciclo de vida de las baterías probadas a diferentes densidades de corriente desde 0.1 C hasta 5 C	95
47. Eficiencia coulombica de las baterías probadas a las diferentes condiciones de ciclado	96
48. Curvas de pulso-relajación (GITT) para las baterías compuestas por los materiales sintetizados vía solvotermal	97
49. Coeficientes de difusión del Li ⁺ en LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, calculado en el sentido de carga y descarga	93

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
I. Composición de las mezclas precursoras utilizadas en el proceso de electrohilado	29
II. Composición de las mezclas de reacción utilizadas para la síntesis por solvotermal.	32
III. Condiciones de electrohilado probadas	52
IV. Tamaño de cristalita obtenidos con la ecuación de Scherrer para los materiales sintetizados por electrohilado	60
V. Diámetro promedio de las nanofibras antes y después de calcinar	63
VI. Tamaño de partícula promedio para los compuestos sintetizados por solvotermal antes de calcinar	69
VII. Tamaño de partícula promedio para los compuestos sintetizados por solvotermal, después de calcinar	74
VIII. Resistencias obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes	78
IX. Resistencias obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes aplicando el método de mínimos cuadrados	83
X. Capacidades específicas de descarga para los materiales sintetizados vía solvotermal, a diferentes velocidades de descarga	93
XI. Capacidades específicas de descarga para LTO dopado con diferentes metales	94
XII. Coeficientes de difusión del Li^+ en LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, calculados en el sentido de carga y descarga	98

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. Introducción.

Hasta el día de hoy, es indudable que el nivel de desarrollo de la humanidad se ha incrementado de forma importante, y con ello también la demanda de energía eléctrica, pues constituye uno de los grandes soportes para el progreso y el mejoramiento de la calidad de vida. Actualmente, el 81% de la demanda energética mundial se cubre mediante fuentes de energía convencionales (combustibles fósiles) [1], cuya principal desventaja es que son recursos limitados, lo que unido al grave daño que su uso provoca al medio ambiente, hace que se promuevan cada vez más el ahorro energético y la generación de energía a partir de fuentes renovables, sin comprometer la calidad de nuestro futuro.

Entre las fuentes de energía renovables más importantes podemos ubicar a la radiación solar, la energía eólica, hidráulica, biomasa, geotérmica, etc. Sin embargo, y pese a que este tipo de energías son de bajo impacto ambiental, aún no figuran de

manera significativa en el mapa energético debido a que presentan importantes limitaciones como pueden ser: los altos costos de producción, la necesidad de encontrar sitios geográficos muy precisos para su instalación y que la producción de energía se lleva a cabo de manera intermitente, pues se ve fuertemente influenciada por alteraciones climáticas. Es por eso que el aprovechamiento eficiente de la energía producida a partir de fuentes alternativas, va unido al desarrollo de sistemas de almacenamiento energético de alto rendimiento, versátiles y de bajo costo, de manera que se logre mantener un equilibrio entre la demanda y la generación de energía.

1.1.1. Sistemas de Almacenamiento y Conversión de Energía.

Ligado a las exigencias impuestas por los problemas medioambientales existentes, el surgimiento de vehículos eléctricos y de aplicaciones que requieren un suministro de energía ininterrumpido demanda el desarrollo de sistemas de almacenamiento de energía más eficientes. En este escenario, la utilización de sistemas electroquímicos resulta una estrategia muy atractiva ya que presentan beneficios atractivos como su facilidad de transporte y regeneración [2].

Dentro de este tipo de tecnologías podemos encontrar a los capacitores electroquímicos, celdas de combustible, y baterías. La principal diferencia entre ellas, reside en los mecanismos que utilizan para almacenar la energía [3]. Los

capacitores electroquímicos son dispositivos que almacenan la energía debido a una polarización electrostática entre sus electrodos [4]. En el caso de las celdas de combustible y baterías, ambas transforman la energía química en energía eléctrica mediante reacciones redox que tienen lugar en los electrodos que las componen. No obstante, en las primeras, la producción de electricidad se dará de manera continua siempre y cuando se suministren los reactivos necesarios. Por el contrario, en las baterías, la cantidad de reactivos se encuentra restringida, de modo que la generación de energía eléctrica cesará al cabo de un tiempo una vez que se hayan consumido los materiales electroactivos contenidos en el interior del dispositivo.

Al considerar el uso de sistemas de almacenamiento de energía electroquímicos en diversas aplicaciones, se tienen que tener en cuenta las propiedades que son relevantes y diferentes para cada caso. Por una parte, la cantidad de energía y potencia disponibles por unidad de peso, conocidas como energía específica (Wh/kg) y potencia específica (W/kg), son significativas en aplicaciones en las que nos interesa que sean ligeros, por ejemplo en la propulsión de vehículos. Por otro lado, la cantidad de energía que puede ser almacenada por unidad de volumen, llamada densidad de energía, toma importancia cuando tales dispositivos están siendo considerados para proveer energía en aplicaciones electrónicas portátiles, por ejemplo: teléfonos móviles, computadoras portátiles y cámaras de vídeo. Finalmente existen otros factores como: la potencia por unidad de volumen

(densidad de potencia) que atañe a herramientas eléctricas inalámbricas, el ciclo de vida (corresponde al número de veces que un dispositivo se puede recargar de manera efectiva antes de que su rendimiento decaiga a más de la mitad del valor inicial), el costo de fabricación del dispositivo, etc.

Las características de los sistemas de almacenamiento y conversión de energía de tipo electroquímico, a menudo se ilustran gráficamente en el denominado diagrama de Ragone con la finalidad de comparar su rendimiento. Un punto en un gráfico de Ragone, representa el tiempo durante el cual la energía específica (eje Y), puede ser entregada a cierto valor de potencia específica (eje X); el tiempo (horas) resultante viene dado como la relación entre la energía y potencia específica [5]. Por ejemplo, si hablamos de celdas de combustible, estas pueden proveer grandes cantidades de energía a potencias relativamente bajas, lo que significa que el suministro de electricidad debe ser lo suficientemente constante para que se pueda operar durante minutos e incluso algunas horas. Por el contrario, en los supercapacitores, la cantidad de almacenamiento es limitada no obstante, pueden entregar la energía a potencias muy elevadas y con la rapidez suficiente para completar la transacción en cuestión de microsegundos [6]. Estos dos tipos de tecnologías estarían representados en las esquinas opuestas de la tabla de Ragone, tal como se muestra en la figura 1.

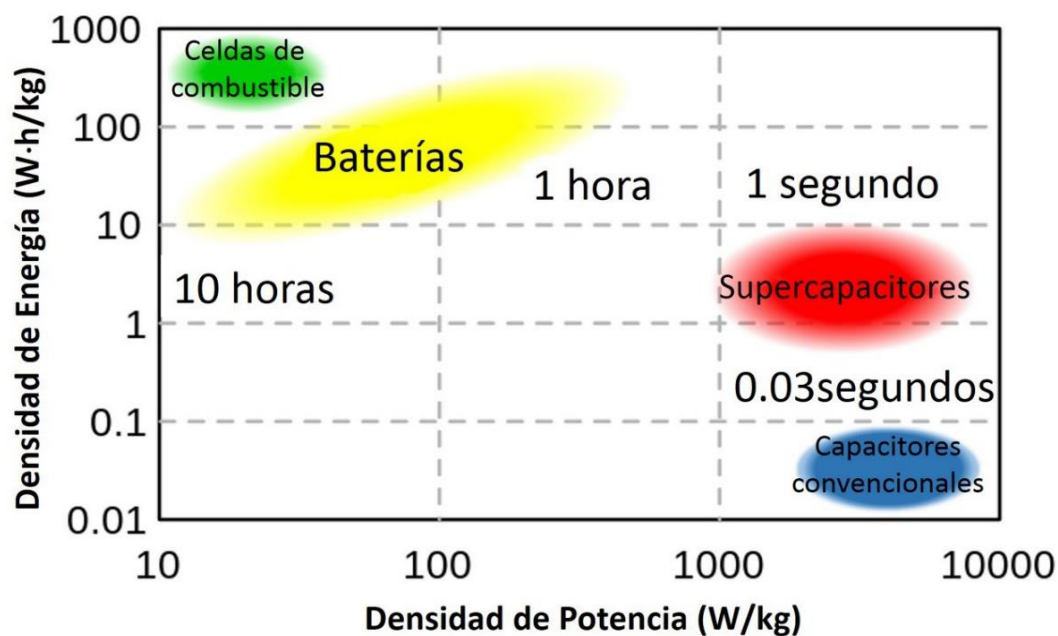


Figura 1. Diagrama de Ragone para dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

1.1.2. Baterías.

Una batería es un dispositivo capaz de proveer y almacenar energía eléctrica, de forma autónoma, como consecuencia de una diferencia de potencial entre los electrodos, generada por reacciones faradáicas [7]. Está formada por una o más unidades básicas denominadas celdas electroquímicas, mismas que pueden ser conectadas en serie o en paralelo a fin de conseguir el voltaje e intensidad de corriente adecuada para determinada aplicación.

La figura 2, muestra los elementos que componen la celda electroquímica. Desde el punto de vista del proceso de descarga, el electrodo positivo o cátodo, es el elemento compuesto por el material activo con el mayor potencial redox y es donde ocurre la reacción de reducción. El electrodo negativo o ánodo, es el elemento en el que tiene lugar el proceso de oxidación, y posee el potencial de reducción más bajo. Entre ambos electrodos se encuentra una disolución electrolítica cuya función principal es facilitar la conducción iónica, mientras que la transferencia electrónica se produce a través del circuito externo. Generalmente, el electrolito se dispone en la celda embebido en un separador, con la finalidad de evitar que el contacto directo de los electrodos ocasione cortocircuitos.

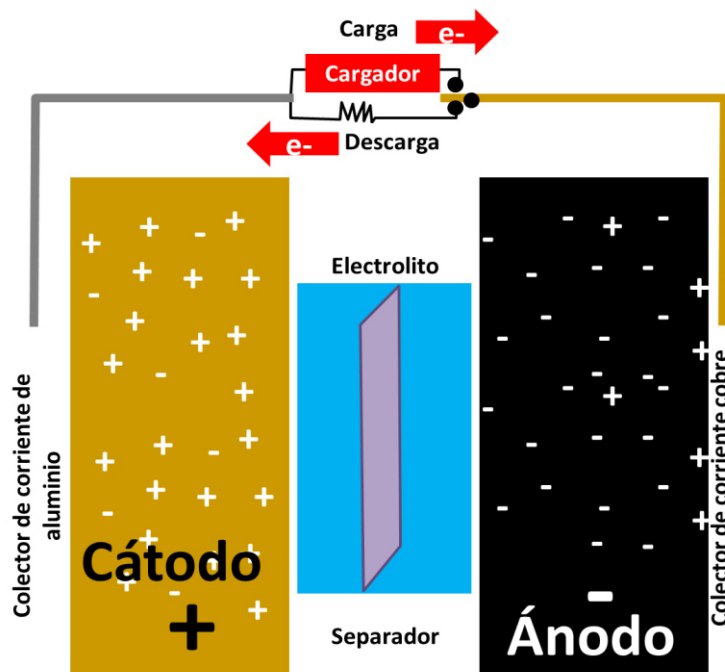


Figura 2. Partes de la celda electroquímica que componen las baterías.

Si consideramos la reversibilidad del proceso electroquímico, las baterías se pueden clasificar en primarias y secundarias. Las baterías primarias son aquellas en las que la conversión de energía química en eléctrica es irreversible, esto significa que una vez que la batería no se puede recargar, a pesar de ello son muy utilizadas pues poseen alta densidad de energía por unidad de volumen, además de un coste relativamente bajo, y pueden aplicarse en sistemas que requieren baja potencia (calculadoras, relojes, audífonos, etc.)[8]. Por otro lado, las baterías secundarias tienen la posibilidad de ser recargadas hasta su estado inicial por medio de una fuente externa de electricidad, debido a esta característica reciben el nombre de baterías recargables o acumuladores. Estas baterías se comercializan en un amplio margen de capacidades, y pueden trabajar en un extenso rango de temperaturas.

La figura 3, muestra los diferentes tipos de acumuladores comerciales más comunes [9]. El acumulador de plomo-ácido es la tecnología con mayor antigüedad en el mercado, principalmente se aplica como batería de arranque en automóviles con motor de combustión interna. Sin embargo, su elevado peso, baja energía específica (<40 Wh/Kg), reducida ciclabilidad (500-600 ciclos carga-descarga) y toxicidad del Pb, dieron pie a la aparición de otros sistemas con mejores características como las baterías de níquel-cadmio. Éstas presentan una energía específica superior (50 Wh/Kg), y son las segundas en cuanto a nivel de producción. No obstante, debido a que el cadmio también es un elemento tóxico, fueron sustituidas por las

baterías de níquel-hidruro metálico, las cuales presentan mayor energía específica (aproximadamente 90 Wh/Kg) y son menos contaminantes [10].

Hoy en día, las baterías de ion-Litio constituyen la tecnología más avanzada dentro del campo de baterías secundarias. De ahí que la investigación científica y tecnológica se ha centrado en el desarrollo de dispositivos capaces de experimentar un gran número de ciclos de carga-descarga, elevada potencia y que puedan satisfacer las demandas energéticas actuales y futuras.

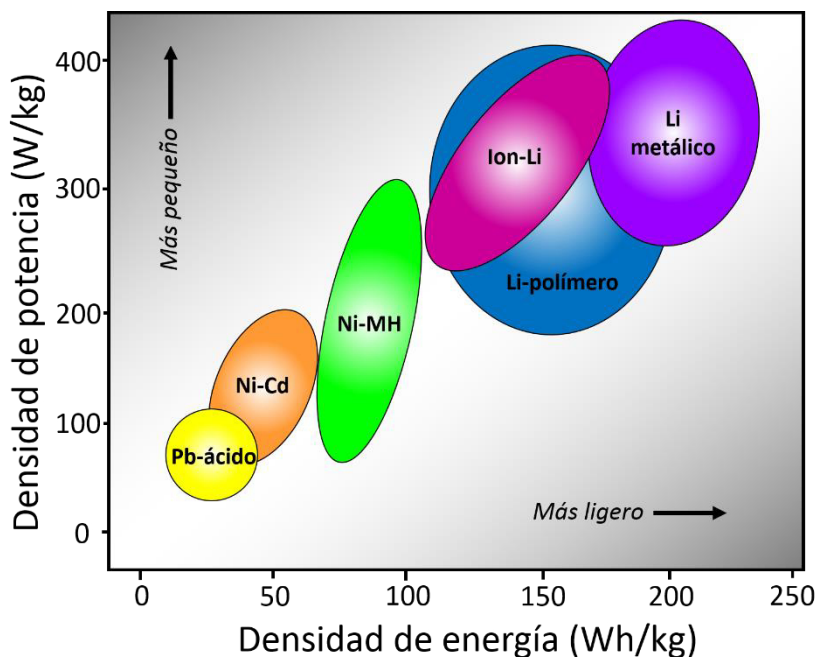


Figura 3. Diagrama de densidad de potencia (W/kg) vs densidad de energía (Wh/kg) para diferentes tipos de baterías recargables.

1.1.3. Baterías de Ion-Litio.

El desarrollo de las baterías con ánodos de litio inició en los años 50, cuando se descubrió que este metal permanecía estable en contacto con varios electrolitos no acuosos. El litio es un elemento ligero (6.94 g/mol), con un potencial estándar de reducción muy negativo (-3.045 V vs SHE) y una capacidad específica teórica de 3860 mAh/g. Estas características hacían que las baterías basadas en él, proporcionaran mayor densidad de energía con un menor peso y volumen, además de que sus componentes no representaban un problema de contaminación ambiental comparado con el Ni, Pb y Cd. Aun así, con los continuos ciclos de carga-descarga presentaba el inconveniente crecimiento de dendritas en el ánodo, las cuales penetraban el separador y al entrar en contacto con el cátodo ocasionaban cortocircuito en la celda [11]; además, la alta reactividad del litio metálico provocaba reacciones secundarias con el electrolito, lo que resultaba en importantes problemas de seguridad y una disminución del ciclo de vida de la batería [12-14].

Con la finalidad de resolver estos problemas, en 1981, se desarrolló el concepto de baterías “*Rocking-Chair*” o ion-Litio, que consiste en la utilización de compuestos de intercalación como electrodos, en lugar del litio metálico [15]. En estos dispositivos, se involucra una especie “anfitriona” que incorpora reversiblemente átomos de una

especie “huésped” dentro de su retículo cristalino, sin que se presenten cambios importantes en su estructura.

Durante el proceso de carga, la batería actúa como una celda electrolítica en la que los iones Li^+ son desinsertados del cátodo, bajo la acción de una fuente de energía externa, provocando la oxidación del material activo. Los iones litio migran a través del electrolito hacia el ánodo, donde son reducidos con la llegada de los electrones producto del proceso de oxidación. En la descarga, los iones Li^+ van en sentido contrario y la reacción inversa tiene lugar de manera espontánea, en este caso la batería se comporta como una celda galvánica. En ambos procesos la compensación de la carga ocurre a través del circuito externo [16, 17]. El vaivén de los iones de cátodo a ánodo, y viceversa, es lo que le da el nombre de “*Rocking-chair*” (silla mecedora) al proceso (Figura 4).

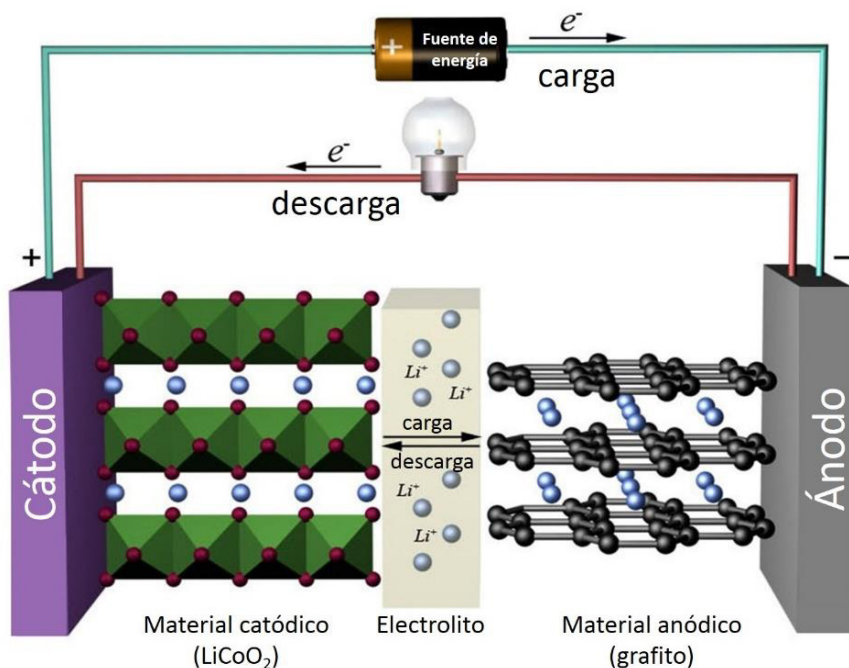


Figura 4. Funcionamiento de una batería de ion-Litio.

1.1.4. Materiales anódicos para baterías de ion-Litio.

El material que se utiliza con mayor frecuencia, como ánodo, en las baterías de ion-Litio es el grafito. Dicho compuesto posee una estructura cristalina tipo laminar, formada por capas de grafeno unidas por fuerzas de van der Waals, entre las cuales se intercalan iones de litio logrando alcanzar una capacidad específica de 372 mAh/g [18]. El rango de potencial al que ocurre la intercalación de Li^+ es menor a 100 mV vs. Li^+/Li^0 , a potenciales de reducción tan bajos la mayoría de los electrolitos utilizados son termodinámicamente inestables y, como producto de su descomposición, forman una película pasivante de electrolito sólido (SEI) sobre la

superficie del electrodo de grafito, que si bien es cierto, inhibe la exfoliación del electrodo, también consume Li^+ de manera irreversible y además favorece la deposición de litio altamente reactivo, generando serios problemas de seguridad en la celda [19].

A fin de superar las complicaciones asociadas a los electrodos de grafito, recientemente se ha intensificado la búsqueda de materiales anódicos alternativos; tal es el caso de diversos elementos metálicos capaces de formar aleaciones (Al, Si, Zn, Sn, Sb, etc.) o compuestos intermetálicos de forma reversible. Sin embargo, con la mayoría de estos materiales no es posible obtener capacidades superiores a las del grafito además las variaciones en el volumen del electrodo, producidas durante los procesos de carga y descarga, generan tensiones en el material que se convierten en fracturas y terminan con la vida útil del dispositivo [20].

1.1.4.1. Titanato de Litio.

El titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO), es un compuesto que se perfila como la mejor opción para utilizarse como ánodo en baterías ion-Litio. Su novedad radica en que permite una difusión de Li^+ más rápida, debido a que el transporte iónico ocurre en tres dimensiones [21]. A diferencia del ánodo de grafito, que se expande hasta un 10% en volumen durante la carga, el ánodo de LTO es considerado como un material

con cero estrés estructural y volumétrico, ya que no sufre variaciones importantes en sus parámetros de red durante el ciclado [22].

Este material presenta una estructura cristalina tipo espinela, con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y simetría cúbica. Los iones de litio ocupan todos los sitios tetraédricos 8a, mientras los sitios octaédricos 16d están ocupados de manera aleatoria por Li^+ y Ti^{4+} en una relación atómica de 1:5. Los iones de oxígeno se encuentran en los sitios de 32e. En notación espacial, podemos representar la espinela LTO como $\text{Li}_{(8a)}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_{(16d)}\text{O}_{4(32e)}$ [23].

Para entender la naturaleza de la intercalación de litio en el LTO, se parte de una celda electroquímica constituida por un ánodo de litio metálico y un cátodo de titanato de litio. Durante el proceso de intercalación (descarga), ocurre la migración de los Li^+ (8a) hacia los sitios octaédricos (16c) así como la inserción de tres átomos de litio por unidad fórmula en los sitios octaédricos, permitiendo obtener una capacidad teórica máxima de 175 mAh/g. Simultáneamente, ocurre la reacción de reducción del titanio presente en la estructura desde un estado de oxidación de 4+ hasta 3+, en torno a un voltaje de 1.5 V, permitiendo una transición topotáctica de la estructura tipo espinela a la estructura tipo sal de roca ($\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), tal como se muestra en la figura 5 [24]. Durante el ciclado, el parámetro de red cambia de 8.3596 a 8.3538 Å que representa menos del 0.1% [25].

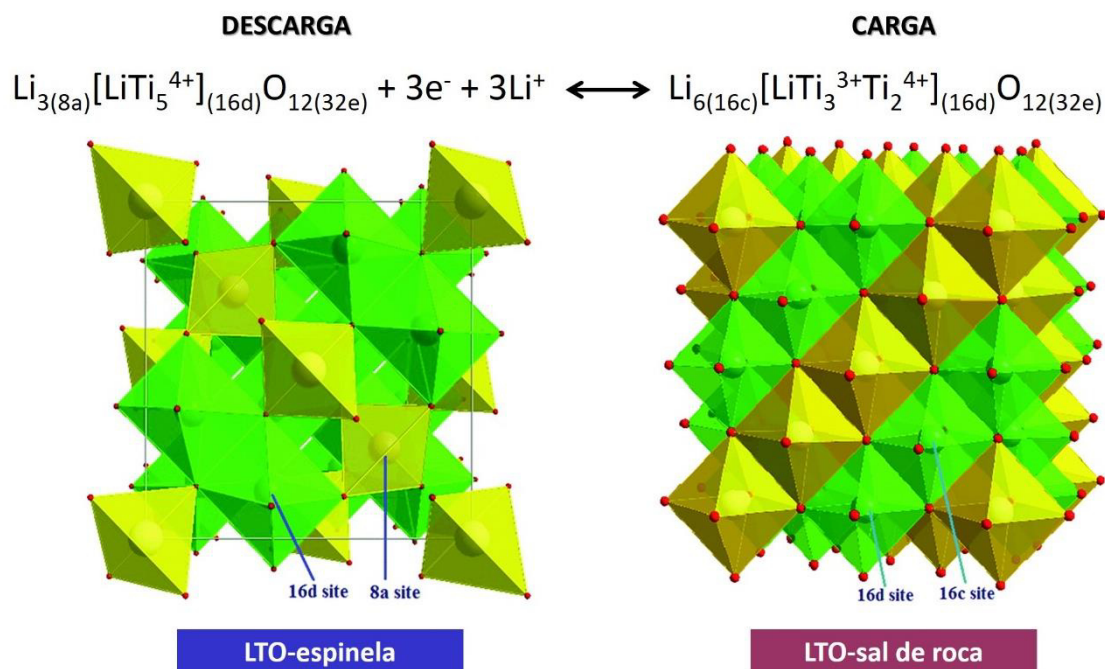


Figura 5. *Reacción de inserción de iones litio en la estructura de titanato de litio tipo espinela durante el proceso de carga.*

Las curvas de carga y descarga correspondientes al proceso antes descrito, se caracterizan por presentar dos regiones de potencial muy planas a 1.5 V respecto al par Li^+/Li^0 , el origen de ambas mesetas de potencial se atribuye a la coexistencia de dos fases de titanato de litio durante toda la reacción (figura 6). Ese potencial de trabajo está por encima del rango de potencial en el que se reducen la mayoría de los electrolitos o disolventes utilizados en baterías, por lo tanto se elimina la posibilidad de formación de películas de electrolito sólido sobre la superficie del electrodo.

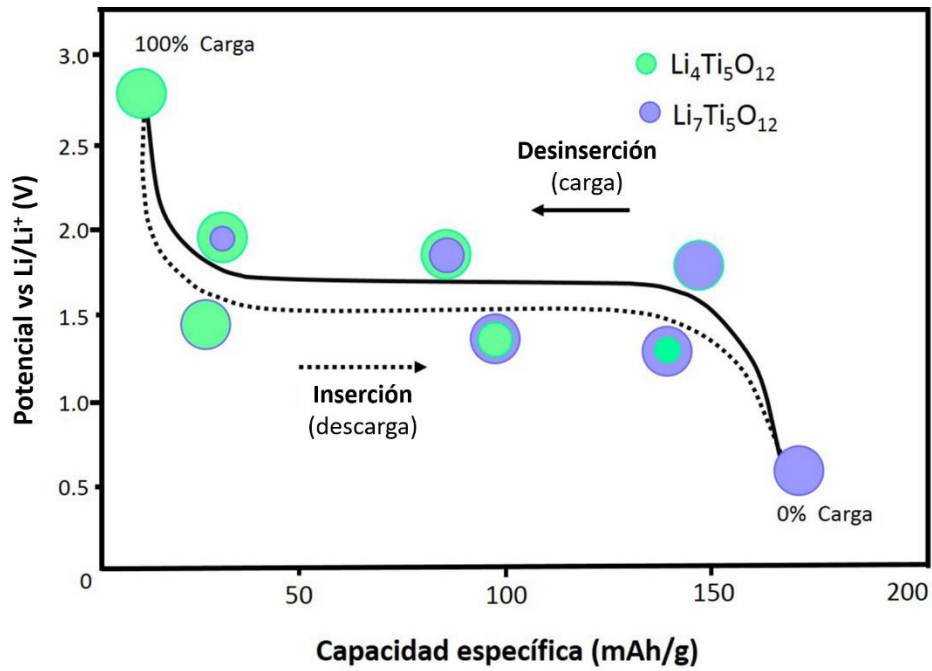


Figura 6. Curva de carga-descarga para una media celda electroquímica formada por ánodo de Li^0 y cátodo de titanato de litio

Es importante señalar que las baterías con electrodos compuestos por LTO, habitualmente muestran un desempeño pobre a altas tasas de descarga como resultado de la baja conductividad electrónica ($>10^{-9} \text{ S/cm}$) [26] y moderado coeficiente de difusión del Li^+ ($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$) [27] en el material per se. Este hecho ha despertado el interés para desarrollar estrategias que mejoren dichas propiedades, las cuales implican modificaciones tanto en la composición como en la morfología del titanato de litio, un ejemplo de ellas son:

1. El dopaje con metales nobles o nanopartículas de óxido, por medio de la sustitución de iones Ti^{4+} por M^{3+} o M^{4+} (M= Fe, Ni, Cr, Mn, Al y V).
2. La incorporación de una segunda fase con alta conductividad electrónica, por ejemplo: Ag o carbón conductor.
3. El revestimiento de la superficie con un compuesto de mayor conductividad.
4. Nuevos métodos de síntesis para reducir el tamaño de partícula.

1.2. Antecedentes.

Los primeros estudios realizados al LTO se remontan a 1984 por Edwards *et al.* [28]. Años más tarde en 1989, fue probado como cátodo por Colbow *et al.* [29], y finalmente fue comercializado por la compañía Sony, en 2005, para reemplazar los ánodos de grafito utilizados tradicionalmente en baterías de ion litio.

La capacidad de carga-descarga y el rendimiento electroquímico de la espinela LTO están fuertemente influenciados por el método y condiciones de síntesis del material. Convencionalmente la síntesis de LTO se realiza por medio de la reacción en estado sólido, sin embargo los materiales resultantes presentan falta de homogeneidad, morfología irregular y amplia distribución de tamaño de partícula. Actualmente, los electrodos nanoestructurados para baterías de iones litio están en el centro de investigación a fin de mejorar su rendimiento electroquímico, debido a que ofrecen una menor longitud de ruta para la difusión de iones de litio y mejoran

la transferencia de electrones. Además, las partículas pequeñas pueden soportar de manera muy eficaz los cambios estructurales que puedan ocurrir durante el ciclado.

La técnica de electrohilado es un enfoque reciente para la preparación de materiales electroactivos con morfología tipo nanofibra. En este proceso se forman redes, no tejidas, de fibras ultrafinas debido a la creación y alargamiento de un chorro de fluido electrificado. Las fibras resultantes poseen alta superficie específica.

Lu *et al.* [30], en 2007, emplearon el proceso de electrohilado para preparar nanofibras compuestas por TiO_2 y $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, estos materiales presentaron estabilidad estructural frente a los procesos de inserción y extracción de los iones litio. La capacidad de descarga entre los ciclos 1 y 5 osciló entre 140 y 192 mAh/g a 0.5 C, con una pérdida de capacidad menor al 1% por ciclo.

En 2012, Xiao *et al.* [31], desarrollaron fibras porosas compuestas por nanopartículas interconectadas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mediante la combinación de los procesos de sol-gel y electrohilado utilizando polivinilpirrolidona, acetato de litio y titanato de tetrabutilo. Este estudio mostró que la porosidad de las fibras proporciona una alta área de contacto entre electrodo y electrolito, que mejora el transporte de iones y electrones. Las capacidades que reportaron fueron de 175.5 y 174.5 mAh/g para la descarga y carga, respectivamente, a 0.2 C, además obtuvieron una eficiencia

coulómbica del 99%. Después de 10 ciclos la capacidad de descarga específica se mantuvo en 173.0 mAh/g a la misma velocidad de descarga.

Otro de los retos a superar, es mejorar la conductividad eléctrica del titanato de litio, para lograrlo existen diferentes estrategias como: i) el dopaje con iones metálicos, ii) la adición de una fase conductora de electrones y iii) la obtención de un material compuesto.

Generalmente, en los óxidos de metales de transición, la alta afinidad electrónica de los átomos de oxígeno atrae a los electrones de valencia de los átomos metálicos, favoreciendo la formación de una brecha de energía entre los orbitales p mayormente ocupados del oxígeno, y los orbitales d desocupados del metal. En el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, los orbitales 3-d del Ti (IV) se encuentran vacíos, esto define su carácter aislante, presenta una energía de banda prohibida de 2-3 eV [32].

En este tipo de materiales, al igual que en los semiconductores, la brecha de energía puede ser modificada mediante el dopaje con iones aliovalentes (figura 7). Por ejemplo, si se introduce un ion pentavalente en un sitio ocupado por el Ti^{4+} (dopaje tipo n), se crea una carga efectiva positiva la cual es compensada por un electrón extra que genera un nivel de energía más cercano a la banda de conducción (estados donadores). Los electrones en los estados donadores, son promovidos a la banda de

conducción con mucha menos energía que los provenientes de la banda de valencia, esto se traduce en un aumento de la conductividad electrónica comparado con el material sin dopar.

Por otra parte, en el dopaje tipo p, un ion trivalente se introduce en un sitio ocupado por el Ti^{4+} , creando una carga efectiva negativa que se compensa con una vacancia. Esta vacancia crea un nivel de energía por encima, aunque muy próximo, a la banda de valencia (estado aceptor). Cuando los electrones de la banda de valencia se promueven hacia el estado aceptor, se genera una banda de valencia parcialmente vacía, que también resulta en un incremento de la conductividad electrónica.

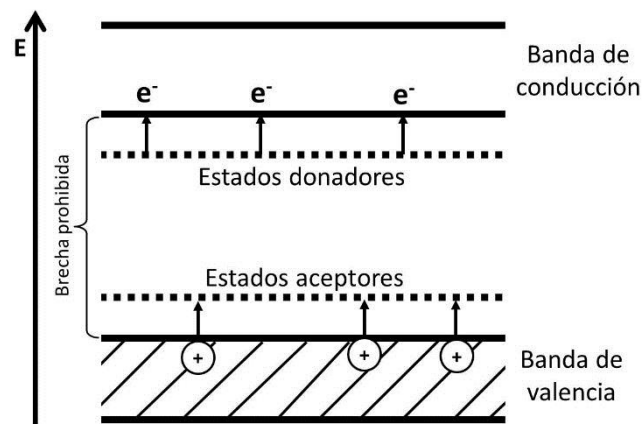


Figura 7. Cambio en la estructura de bandas de un semiconductor según el tipo de dopaje (p o n).

De acuerdo con lo anterior, existen diferentes reportes acerca del dopaje de LTO con iones diferentes iones metálicos. Che, *et al.*, realizaron el dopaje del LTO con Mg logrando incrementar la conductividad electrónica hasta 10^{-2} S/cm [33]. Por su parte

Yi, *et al.*, utilizaron Cr y V como elementos dopantes, encontraron que se aumentó la capacidad a altas tasas de descarga y lo relacionan con una mayor conductividad electrónica en comparación con el material puro [34].

En este trabajo de investigación se estudió el efecto del dopaje de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con Fe^{3+} en el rendimiento electroquímico de los ánodos, esta propiedad se relaciona con la conductividad electrónica del material. Se eligió hierro porque es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (5 %) además de que es de bajo coste comparado con otros compuestos de metales de transición.

El carbono es el material mayormente empleado para mejorar el rendimiento electroquímico de los electrodos de LTO, debido a su bajo coste y buenas propiedades conductoras. Existen dos tipos de modificaciones con carbono, la primera de ellas consiste en utilizarlo como recubrimiento sobre la superficie del electrodo y la segunda mediante la formación de un material compuesto. La adición de dicho material en los electrodos de titanato de litio, mejora el desempeño en términos de capacidad de almacenamiento del Li^+ , velocidad de descarga y retención de la capacidad [35-36]. Lo anterior se logra gracias a que el carbono actúa como un puente que interconecta eléctricamente las partículas de LTO, y por lo tanto se incrementa eficazmente la conductividad electrónica del material híbrido.

En la literatura existen numerosos reportes en los cuales se utilizaron diferentes morfologías (nanopartículas, nanotubos) o tipos (grafeno, carbono amorfo) de carbono, con el afán de incrementar la conductividad eléctrica del titanato de litio. Liu *et al.* [37], desarrollaron un material formado por $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y 0.98% en peso de carbón. Dicho material presentó mejores propiedades electroquímicas en comparación con $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro, debido al revestimiento de carbono sobre la superficie de la partícula. El material compuesto ofreció una capacidad de 173.9 mAh/g mientras que el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro presentó 165.8 mAh/g, ambos a una tasa de 0.1 C.

Huang *et al.* [38], fabricaron un electrodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mezclado con nanotubos de carbono que presentó buen rendimiento a altas tasas de descarga. Las capacidades de descarga que obtuvieron son 145 y 135 mAh/g a 5 C y 10 C, respectivamente. Además el electrodo presentó buena estabilidad electroquímica, después de 500 ciclos de carga-descarga a 5C la capacidad de descarga se mantuvo en 142 mAh/g.

Por su parte, Li *et al.* [39], reportan que la combinación de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C/nanotubos de carbón y comparan su comportamiento electroquímico que el compuesto $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C. Siendo el primero de ellos el que mostró una mayor capacidad inicial de descarga de 163 mAh/g a 0.5 C. Mientras que a 10 C, se puede alcanzar una capacidad de descarga de 143 mAh/g y 132 mAh/g después de 100 ciclos, lo anterior

corresponde al 86 % de su capacidad inicial después del mismo número de ciclos a 1 C (154 mAh/g).

Adicionalmente, el uso de partículas nanométricas de LTO como material activo en los electrodos, aporta una alta superficie de contacto electrodo-electrolito y disminuye la longitud de la ruta de difusión iónica y electrónica. La combinación de ambos factores trae consigo un incremento en el rendimiento electroquímico del electrodo a cinéticas de descarga rápidas, comparado con los obtenidos con el LTO en bulto.

1.3. Justificación

Las baterías ion litio son un tipo de tecnología que contribuirá en gran medida en nuestra forma de vida futura en términos de energía. La creciente demanda de los equipos electrónicos portátiles y su miniaturización, requiere la utilización de sistemas de almacenamiento de energía cada vez más pequeños y ligeros, con alta densidad de energía, que posean larga autonomía y rápida recarga, además de una prolongada vida útil.

Recientemente, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ se perfila como buen candidato para sustituir los ánodos de carbono actualmente utilizados, no obstante aún no se logra su comercialización de forma masiva debido a que presenta importantes áreas de oportunidad como

son: mejorar su conductividad electrónica e incrementar su rendimiento electroquímico frente a los procesos de ciclado.

En este proyecto se propone la preparación de nanofibras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)/Carbón por medio de electrohilado, así como de microestructuras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) por vía solvotermal, con el objetivo de estudiar el efecto de la sustitución de iones Ti (IV) por Fe (III) en el rendimiento electroquímico del titanato de litio sin dopar, a altas tasas de descarga.

1.4. Hipótesis

El dopaje con Fe (III) de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoestructurado, provee una mayor conductividad eléctrica y estabilidad electroquímica frente a los procesos de ciclado, comparado con los materiales sin dopar.

1.5. Objetivos

1.5.1 Objetivo General

Sintetizar micro y nanoestructuras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) mediante las técnicas de solvotermal y electrohilado, respectivamente; así como caracterizar sus propiedades físicoquímicas y evaluar el efecto del dopaje con Fe (III) en su rendimiento como ánodo en una batería de ion-litio.

1.5.2. Objetivos Específicos

1. Establecer las condiciones adecuadas para la síntesis de los materiales $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) por las técnicas de electrohilado y solvotermal, mediante la evaluación de las diferentes variables que afectan ambos procesos.
2. Identificar la estructura cristalina y parámetros cristalográficos de los compuestos preparados mediante Difracción de Rayos X en polvos (pXRD).
3. Caracterizar morfológica y estructuralmente los materiales obtenidos mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) y Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).
4. Elucidar los fenómenos electroquímicos que determinan el desempeño de las baterías (transporte iónico y electrónico, reacciones en la interfase electrodo/electrolito, etc.) por medio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).
5. Evaluar el coeficiente de difusión del Li^+ en los materiales preparados mediante Valoración Galvanostática Intermitente (GITT).
6. Investigar el comportamiento de los materiales como ánodos en baterías de ion litio, en función de los parámetros electroquímicos: capacidad reversible, ciclabilidad y eficacia del ciclado, mediante pruebas galvanostáticas.

CAPÍTULO II

MATERIALES Y MÉTODOS

Durante esta investigación se llevó a cabo la preparación de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.1$ y 0.2)/C para su aplicación como ánodo en baterías de ion-litio. La metodología experimental se dividió en tres partes. La primera etapa comprendió la síntesis de los materiales de interés por las técnicas de electrohilado y solvotermal. La segunda etapa consistió en la caracterización estructural y morfológica de los compuestos sintetizados por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM) y transmisión (TEM), además se realizó un análisis estructural más detallado por difracción de electrones de área selecta (SAED) y espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS). Adicionalmente, se analizó el efecto de la sustitución de iones Ti^{4+} por Fe^{3+} sobre las propiedades eléctricas del titanato de litio mediante espectroscopia de impedancia. En la etapa final del proyecto, se estudió a fondo el mecanismo de inserción del Li^+ en los electrodos de LTO con ayuda de experimentos electroquímicos en modo galvanostático, mediante la aplicación de una intensidad de corriente controlada, la cual fue impuesta de manera continua e intermitente.

2.1. Síntesis de nanofibras electrohiladas de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)/C.

2.1.1 Electrohilado.

La técnica de electrohilado, ha sido ampliamente estudiada en los últimos años gracias a la posibilidad de crear fibras en escala micro y nanométrica para una gran variedad de aplicaciones. Es un método versátil que permite obtener materiales con características únicas, entre las que se encuentra: mayor área superficial en relación al volumen, flexibilidad en la superficie, alta porosidad, altos puntos de coalescencia entre las fibras y elevada estabilidad mecánica [40-43]. Tal como se muestra en la figura 8, el equipo consta de una punta capilar, una bomba de infusión y una fuente de alto voltaje [44].

La técnica se basa en hacer pasar una solución viscoelástica a través de un electrodo capilar en presencia de un campo eléctrico producido por una fuente de alto voltaje. Cuando éste alcanza un valor determinado, se vence la tensión superficial de la pequeña gota que se forma en el extremo de la aguja, generándose un chorro de líquido cargado eléctricamente que se elonga y acelera hacia una región de menor potencial donde se encuentra un colector conectado a tierra. A medida que el solvente se evapora, el chorro se estrecha, produciendo fibras continuas que forman una membrana tridimensional altamente porosa.

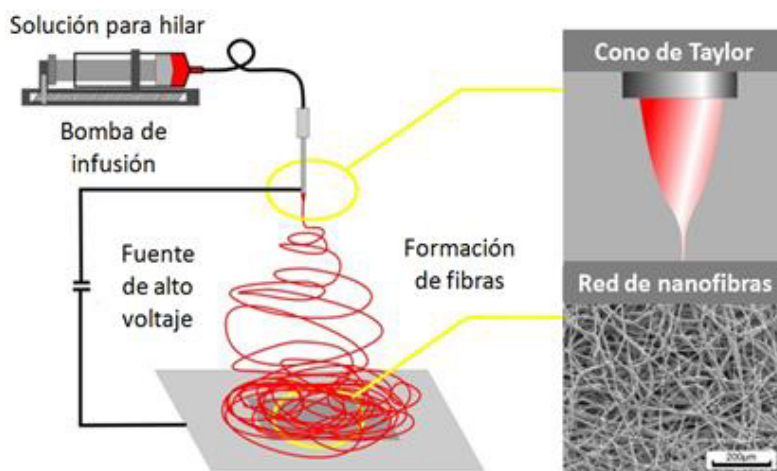


Figura 8. Diagrama que describe el proceso de electrohilado.

2.1.2. Condiciones experimentales.

2.1.2.1 Equipo de electrohilado.

El equipo utilizado en el desarrollo de este trabajo se muestra en la figura 9 y está compuesto por:

- Fuente de poder de alto voltaje ESP100P-20W/DAM, Gamma High Voltage Research Inc., con un rango de voltaje de 0 - 100 KV, corriente máxima de 200 μ A y 20 W
- Bomba de infusión para jeringa KDS100, KD Scientific, con un rango de velocidad de flujo entre 0.001 μ l/h y 2120 ml/h
- Spinneret compuesto de jeringa de inyección de plástico desechables con capacidad de 5 cc y aguja hipodérmica de acero inoxidable de 30 G, Terumo Medical Corporation

- Placa colectora de aluminio
- Caja de acrílico para aislar el sistema

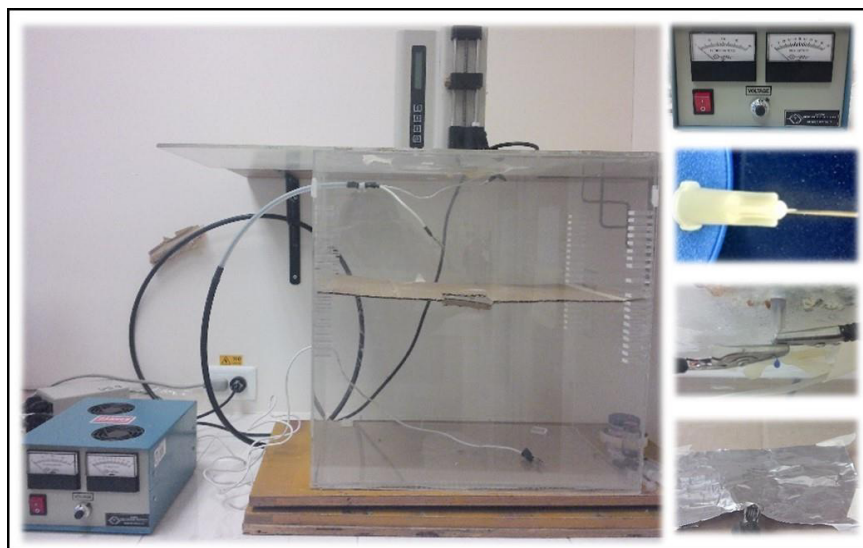


Figura 9. Equipo de electrohilado utilizado en este proyecto.

2.1.2.2. Disoluciones precursoras.

Para la obtención de los materiales de interés se partió de dos disoluciones precursoras, todos los materiales y reactivos fueron utilizados sin purificación previa. La solución precursora (A) se obtuvo mediante la disolución de polivinilpirrolidona, PVP (MW_{avg} 1,300,000; Sigma Aldrich), en N,N-dimetilformamida, DMF (Sigma Aldrich) mediante sonicación por 8 h. La disolución resultante presentó una concentración de 8 %p/p de PVP, y además de fungir como fuente de carbón para la preparación de los compósitos $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2)/C, aportó la viscosidad necesaria para el proceso de

electrohilado. La solución precursora (B) se preparó a partir de la disolución de acetilacetonato de litio, Li(acac) 97% (Sigma Aldrich) y acetilacetonato de hierro, Fe(acac)₃ 97% (Sigma Aldrich) en una mezcla de 2 ml de etanol (CTR Scientific) y 1 ml de ácido acético (CTR Scientific), mediante ultrasonido por 4 h. Una vez disueltos, la disolución se introdujo en una caja con atmósfera y humedad controladas (OMNI-LAB, VAC, Vacuum Atmospheres Co.), y se añadió gota a gota con agitación magnética isopropóxido de titanio (IV), Ti(O_iPr)₄ 97% (Sigma Aldrich). La tabla I muestra a detalle las composiciones de las disoluciones utilizadas para los distintos materiales preparados.

Tabla I. Composición de las mezclas precursoras utilizadas en el proceso de electrohilado

	Li(acac) (g)	Fe(acac) ₃ (g)	Ti(O _i Pr) ₄ (g)	EtOH (ml)	HOAc (ml)
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ /C	0.213	0	0.71	2	1
Li ₄ Ti _{4.9} Fe _{0.1} O ₁₂ /C	0.213	0.0176	0.696	2	1
Li ₄ Ti _{4.8} Fe _{0.2} O ₁₂ /C	0.213	0.0352	0.6748	2	1

Una vez obtenidas ambas disoluciones, (A) y (B), fueron mezcladas bajo agitación magnética hasta obtener una sola disolución homogénea.

2.1.2.3. Proceso de electrohilado.

Para el proceso de hilado, la mezcla a hilar se cargó en una jeringa plástica equipada con una punta de acero inoxidable de calibre 30 G, ésta última se conectó a la

terminal negativa de la fuente de poder. Como contraelectrodo y colector de las fibras se utilizó una placa de aluminio. Ambos electrodos se mantuvieron a una distancia de 25 cm y se les aplicó una diferencia de potencial de 28 KV. La rapidez de alimentación de la solución precursora se ajustó a un flujo de 0.25 ml/h. Después del proceso de hilado, las fibras obtenidas se mantuvieron en un horno de vacío a 80 °C para eliminar el solvente residual, posteriormente se calcinaron a 475 °C por 3 h en atmósfera de nitrógeno.

2.2. Preparación de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) por solvotermal.

2.2.1. Método solvotermal.

El método solvotermal se define como una tecnología para la preparación de materiales a partir de una disolución, mediante el control adecuado de variables termodinámicas como temperatura, presión y composición química [45]. La reacción se lleva a cabo en un sistema cerrado a condiciones superiores a 100 °C y 1 atmósfera de presión. Habitualmente se utiliza agua como disolvente (reacción hidrotermal), sin embargo cada vez se emplean con mayor frecuencia otros medios líquidos por lo que recibe el nombre de síntesis solvotermal [46].

Regularmente la síntesis solvotermal se realiza a presión autógena, es decir a la presión de vapor saturado de la mezcla de reacción a determinada temperatura y

composición. Esta presión viene dada por la naturaleza de las especies volátiles generadas durante el proceso y por el grado de llenado del reactor [47,48]. Este método para la preparación de materiales se aplica en la obtención de especies reactivas, polimorfos de baja temperatura, monocristales, etc [49]. El equipo requerido debe ser resistente a la corrosión que supone un solvente a alta presión y temperatura, además de ser químicamente inerte, de fácil montaje y robustez suficiente para resistir experimentos durante largos periodos de tiempo.

2.2.2. Condiciones experimentales.

La síntesis solvotermal de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$ se llevó a cabo utilizando reactores de teflón con carcasas de acero inoxidable, su diseño y dimensiones se muestran en la figura 10.

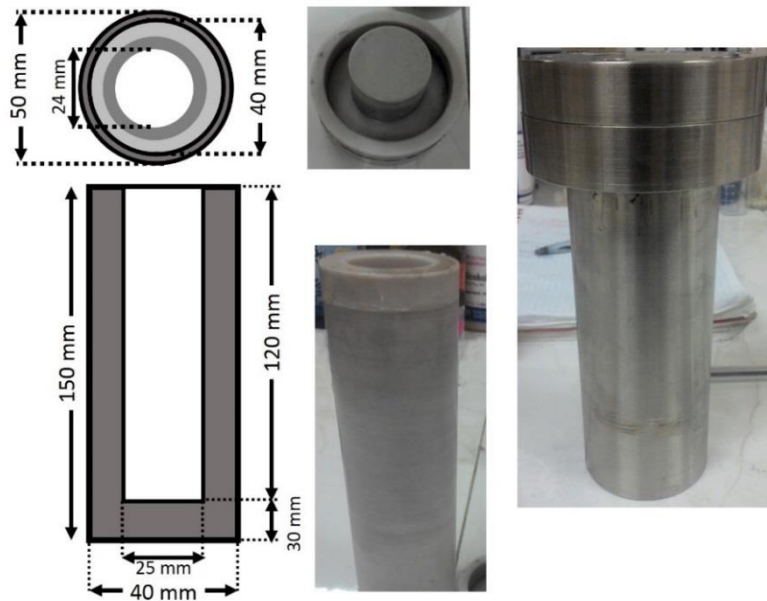


Figura 10. Reactor utilizado para la síntesis solvotermal.

Las disoluciones precursoras se prepararon a partir de la disolución de LiOH 98% (Sigma Aldrich) y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 99% (Sigma Aldrich) en etanol (CTR Scientific) por medio de sonicación por 20 min. A continuación se añadió gota a gota y con agitación magnética $\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ 97% (Sigma Aldrich) y se aforó con etanol hasta 40 ml. La disolución resultante se transfirió al reactor de teflón y se introdujo dentro de la carcasa de acero. Debido a razones de seguridad, todos los tratamientos solvotermales se diseñaron con un volumen aproximadamente de 2/3 de la capacidad total de los reactores. En la tabla II se muestran las cantidades de reactivos empleadas en cada caso.

Tabla II. Composición de las mezclas de reacción para la síntesis solvotermal.

	LiOH (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Ti}(\text{O}_i\text{Pr})_4$ (g)
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0.0757	0	0.7736
$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$	0.0754	0.0219	0.7571
$\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$	0.0696	0.0404	0.6822

Finalmente, se cerraron los recipientes de reacción y se colocaron dentro de una estufa a 180 °C durante 24 h, bajo esas condiciones, la presión de vapor del etanol fue la que marcó la presión alcanzada durante los experimentos ($\sim 747 \text{ kPa}$). Transcurrido el tiempo, los reactores se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Los productos de reacción se separaron mediante centrifugación y se lavaron tres veces con etanol, posteriormente fueron secados a 80 °C en un horno

de vacío y se sometieron a un tratamiento térmico a 700 °C por 4 h en atmósfera de aire.

2.3. Técnicas de caracterización.

2.3.1. Métodos de análisis térmicos.

Comprende al grupo de técnicas en las que se mide cierta propiedad física de un material en función de la temperatura (figura 11) [50]. En termogravimetría se mide el cambio en el peso de una muestra, mientras se calienta de forma controlada en una atmósfera específica. Proporciona información acerca de la estabilidad térmica de la muestra, intermediarios y residuos generados; es útil para detectar procesos tales como: descomposición, sublimación, reducción, desorción, etc [50]. En el análisis térmico diferencial (DTA), se calienta la muestra de interés junto con un material de referencia a una velocidad uniforme, y se registra la diferencia de temperatura entre ellas. La evolución térmica de la muestra hace que su temperatura se adelante o se atrase con respecto a la del material de referencia, de esta manera se obtienen diagramas con puntos de inflexión positivos o negativos dependiendo si las transformaciones que ocurren son endotérmicas o exotérmicas [51,52].

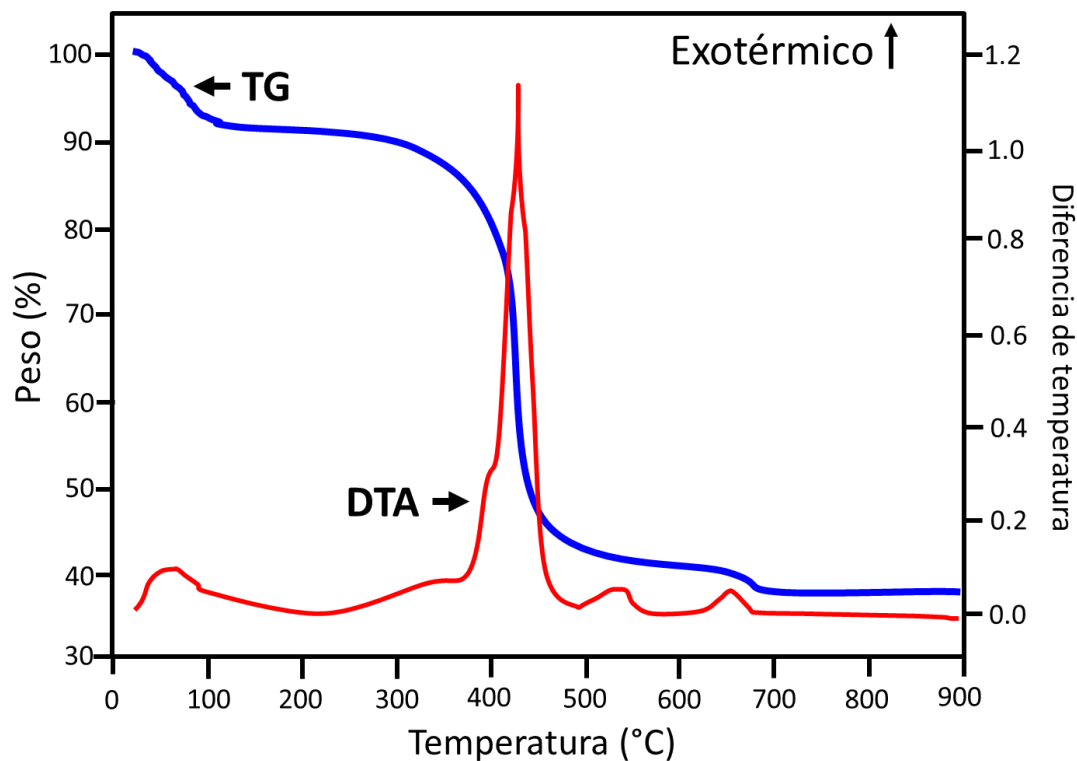


Figura 11. Curvas de análisis termogravimétrico y térmico diferencial.

Para estudiar las transformaciones térmicas y establecer las temperaturas de calcinación, se realizaron análisis de TGA y DTA en un analizador térmico simultáneo TA Instruments SDT 2960 que incorpora un controlador de temperatura Netzsch TASC 414/2. Las muestras de aproximadamente 5 mg se colocaron en crisoles de Pt y se calentaron hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min con un flujo de N₂ como gas acarreador.

2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una de las técnicas de caracterización más utilizadas para el análisis estructural de materiales cristalinos. El fenómeno de difracción tiene lugar cuando al hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre un cristal, se produce la dispersión coherente de dicho haz con una interferencia constructiva entre planos paralelos, de forma que la diferencia de caminos recorridos por dos rayos es n veces la longitud de onda del haz (figura 12); la condición para la difracción de rayos X en un cristal viene determinada por la ley de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

Donde d es la distancia interplanar entre los planos de átomos, θ es el ángulo de incidencia y n es un múltiplo entero de la longitud de onda λ [53].

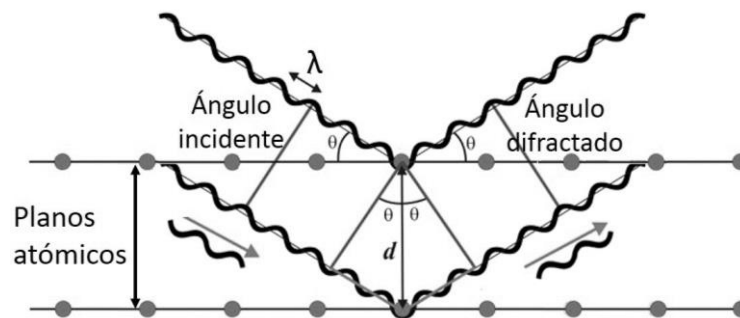


Figura 12. Ley de Bragg.

El análisis cristalográfico de los materiales se realizó en un difractómetro de rayos X Bruker D2-Phaser, utilizando una radiación incidente $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) operado a 30 kV y 25 mA. Las mediciones se realizaron entre 10 y 70° a un paso de $0.05^\circ/\text{s}$.

2.3.3. Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) permite la observación y caracterización de materiales a escala micro y nanométrica. Consiste en barrer un área de la superficie de una muestra con un haz de electrones finamente focalizado [54]. La interacción entre el haz y el espécimen, genera diferentes tipos de señales que provienen de volúmenes específicos de la muestra (figura 13) y aportan información acerca de la topografía, morfología, composición y cristalografía. Las señales más utilizadas para la formación de imágenes son las que provienen de electrones secundarios y retrodispersados.

Los electrones secundarios son emitidos a partir de colisiones inelásticas entre el haz de electrones incidente y los electrones de valencia de los átomos de la muestra, se caracterizan por ser de baja energía (<50 eV) por lo que sólo pueden salir de la muestra si se producen en la superficie. Los electrones retrodispersados, son generados por colisiones elásticas entre el haz de electrones y los electrones cercanos al núcleo de los átomos, la producción de dichos electrones está ligada al número atómico de los elementos en la muestra, por lo que aportan información sobre su composición química. [55,56]

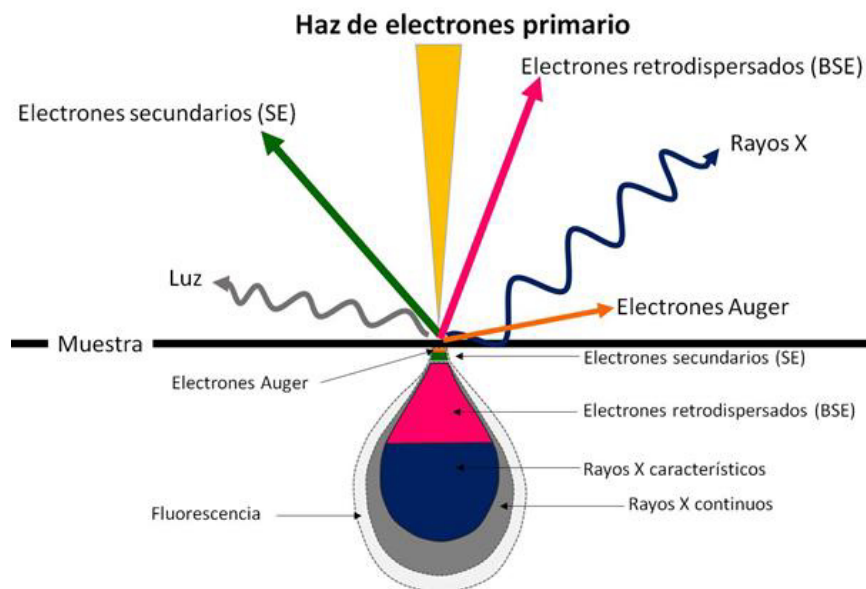


Figura 13. Señales producidas por la interacción del haz de electrones con la muestra y su respectivo volumen de interacción.

La morfología de los compuestos obtenidos se observó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo JEOL JSM-6701F. Se trabajó con un voltaje de aceleración en un intervalo entre 3 y 20 kV, un tamaño de campo entre 3.5 y 4.5 y a una distancia de trabajo de 5 mm.

2.3.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

La Microscopía Electrónica de Transmisión permite la observación y caracterización microestructural de materiales orgánicos e inorgánicos a escala nanométrica. En el microscopio electrónico de transmisión, los electrones son acelerados y focalizados sobre una muestra delgada, las señales empleadas para la formación de las imágenes, serán aquellas que logren traspasar la muestra (figura 14). Esta técnica

permite obtener imágenes con una resolución hasta de 0.07 nm a altas magnificaciones (1500 kX).

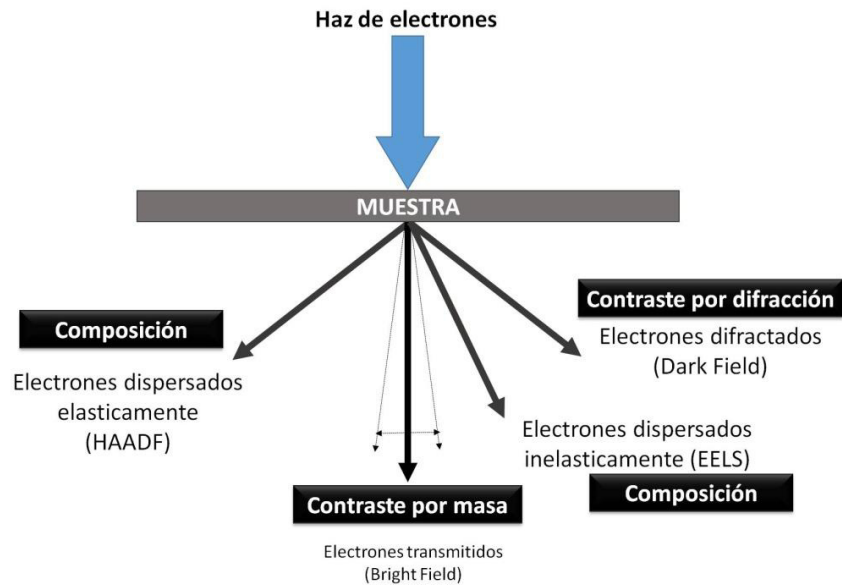


Figura 14. Señales utilizadas en la formación de imágenes en TEM.

Debido al comportamiento ondulatorio de los electrones, es posible observar variaciones en la amplitud y fase de la onda incidente al atravesar una muestra, lo que da como resultado variaciones de contraste en la imagen. En el modo de contraste de amplitud, si la imagen se forma a partir del haz transmitido que no ha sufrido dispersión, se obtiene una imagen de campo claro. Si por el contrario se utilizan los electrones dispersados, se tiene una imagen de campo oscuro. El contraste de fase se asocia con la microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), generalmente se utiliza para la formación de imágenes relacionadas con el arreglo periódico de átomos en una muestra cristalina [57, 58].

2.3.5. Espectroscopia de Energías Dispersivas de Rayos X (EDXS).

En EDXS un área de la muestra es irradiada estáticamente con un haz de electrones finamente enfocado. Los electrones, considerados como partículas, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interaccionan, dando como resultado la ionización de éstos. En este estado, un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa que está deficiente de un electrón y ocupa el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, en forma de rayos X, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente y es única para cada elemento [57].

2.3.6. Difracción de Electrones de Área Selecta (SAEDX).

La Difracción de Electrones de Área Selecta (SAEDX), es una poderosa técnica de caracterización estructural que puede ser aplicada en cristales perfectos o materiales con defectos cristalinos. La ventaja que presenta respecto a la difracción de rayos X, radica en que la longitud de onda de los electrones permite analizar cristales muy pequeños, además la sección de penetración de los mismos es de 10^3 a 10^4 veces mayor.

Para obtener el diagrama de difracción de un cristal, se hace incidir un haz de electrones sobre él, con un ángulo capaz de satisfacer la ley de Bragg para una

determinada distancia entre planos atómicos d_{hkl} . El diagrama de difracción se formará con los puntos de corte de los haces difractados y transmitido por el plano imagen. Por lo tanto, representa la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones y es un reflejo de su organización estructural a nivel atómico y molecular. Para una sustancia policristalina, el diagrama está constituido por anillos integrados por las reflexiones que corresponden a las ilimitadas orientaciones que adoptan los múltiples dominios cristalinos. El indexado posterior de los patrones de difracción, asocia cada punto con una familia de planos cristalinos (hkl), y a partir de ahí se puede deducir la orientación del cristal en términos de los ejes de zona [hkl], a los cuales pertenecen los planos indexados [57, 58].

El estudio detallado sobre la morfología, características estructurales y composición de los materiales preparados por electrohilado y solvotermal se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de transmisión FEI TEM Titan G² 80-300. El microscopio se operó a 300 kV y tiene la capacidad de realizar estudios de microscopía electrónica de barrido-transmisión (STEM), está equipado con un detector High Angle Annular Dark Field (HAADF, Gatan), un detector Annular Dark Field (ADF) y un detector EDXS (EDAX, NJ).

2.3.7. Caracterización electroquímica. Espectroscopia de Impedancia (EIS).

La técnica de espectroscopia de impedancia consiste perturbar un sistema con una señal sinusoidal de potencial eléctrico y el análisis de una respuesta en corriente de naturaleza sinusoidal, a la misma frecuencia pero desfasada (figura 15).

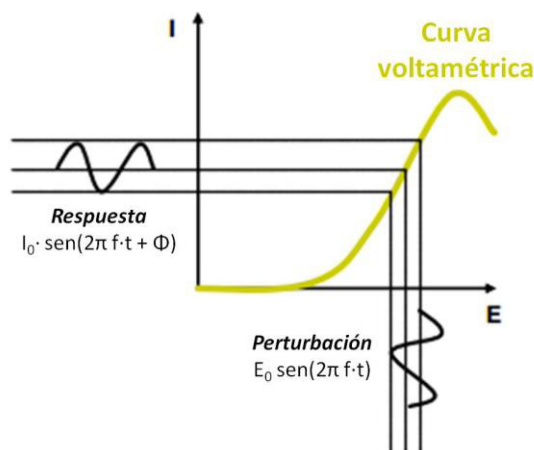


Figura 15. Gráfico I-E de respuesta a una perturbación sinusoidal.

Vista como una cantidad vectorial, esta relación perturbación-respuesta queda determinada por dos parámetros: la razón de amplitudes de las señales de perturbación y de respuesta, que define a la magnitud de la impedancia, y la diferencia de fase entre las mismas, que fija la dirección o ángulo de fase del vector de impedancia [59]. El análisis de la información contenida en las medidas de impedancia, se puede realizar a través de diferentes representaciones gráficas. Para los sistemas electroquímicos se emplean principalmente el diagrama de Nyquist y el diagrama de Bode (figura 16). Estos diagramas aprovechan la característica de

considerar a la impedancia como un vector, por lo que puede manejarse como un número complejo con componente real e imaginaria, o ser descrito con un módulo y un ángulo de fase, respectivamente [60].

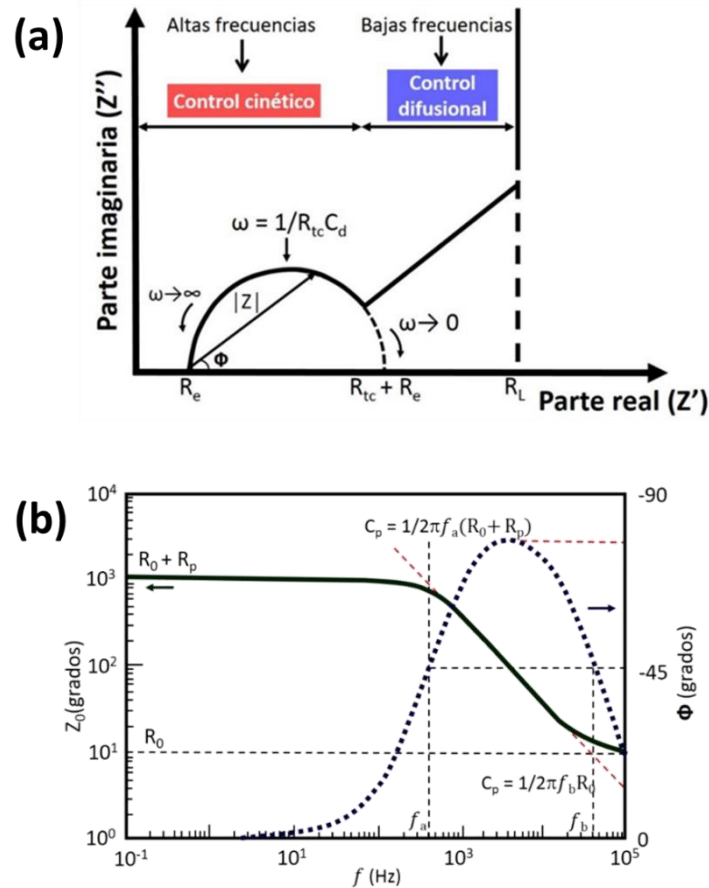


Figura 16. Representación gráfica de mediciones de impedancia. (a) Diagrama de Nyquist y (b) diagrama de Bode.

El aspecto más atractivo de esta técnica para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos y líquidos, es la conexión directa entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos (resistencias, capacitores, etc.), los

cuales reproducen el comportamiento de procesos tales como: la resistencia del electrolito entre los electrodos, la doble capa eléctrica en la interfase electrodo/disolución o la transferencia de carga durante un proceso farádico [61].

El comportamiento electroquímico de los materiales sintetizados se obtuvo mediante espectroscopia de impedancia. Para los experimentos se ensamblaron baterías tipo botón tal y como se describe en el siguiente apartado. Las mediciones se efectuaron en un potenciostato-galvanostato Biologic VMP3, en un intervalo de frecuencias desde 1MHz hasta 100 mHz, utilizando una perturbación sinusoidal constante y de baja amplitud (10 mV). El modelado de los resultados se llevó a cabo mediante el ajuste con circuitos equivalentes con ayuda del software ZSimWin 3.21.

2.3.8. Ensayos en baterías.

2.3.8.1. Parámetros tecnológicos a evaluar en baterías.

El comportamiento anódico de los materiales preparados, dentro de una batería de ion-litio, se evaluó en función de los siguientes parámetros:

- **Ciclabilidad**. Es el número de ciclos de carga-descarga que puede soportar una batería antes de que su capacidad disminuya hasta un límite en el rango de 75 a 80 % de la capacidad suministrada en los ciclos iniciales.

- **Capacidad.** Carga suministrada por la celda por unidad de masa o volumen de material electroactivo. En este trabajo la capacidad se expresa en mAh/g.
- **Capacidad reversible.** Es la capacidad debida exclusivamente a la intercalación-desintercalación de los iones litio en el material y que se mantiene prácticamente constante a lo largo del ciclado.
- **Capacidad irreversible.** Capacidad consumida e imposible de recuperar. Gran parte de la pérdida de capacidad se produce en el primer ciclo debido a la descomposición del electrolito y posterior formación de la capa pasivante (electrodos de carbón).
- **Eficacia del ciclo.** Es la relación entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga expresada en tanto por ciento.
- **Tasa de descarga (C).** Corresponde a las condiciones de intensidad de corriente a la cual la batería es descargada. Un valor C/x significa que la celda requiere x horas para que toda la masa del electrodo alcance la capacidad teórica estimada. En el caso del titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) la capacidad máxima teórica es 175 mAh/g.

2.3.8.2. Ensamble de las baterías.

Las celdas electroquímicas utilizadas para los ensayos del rendimiento electroquímico, se componen de los siguientes elementos y su acomodo se muestra en la figura 17:

- **Electrodo de trabajo.** Se preparó a partir de una suspensión compuesta por el material activo (70% p/p), carbón conductor súper P (20% p/p), fluoruro de polivinilideno (10% p/p) y N-metil-2-pirrolidona como solvente. La suspensión se depositó sobre una placa de aluminio por medio de la técnica doctor blade. La placa se introdujo en un horno de vacío a 100°C por 5h y finalmente se cortó en círculos de 16 mm de diámetro. Los electrodos contenían entre 2 y 3.5 mg de material electroactivo.
- **Separador.** Se utilizaron discos de fibra de vidrio, impregnados con una solución de hexafluorofosfato de litio (LiPF_6) 1 M en carbonato de etilo, carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo en proporción 1:1:1 (MTI Corporation), como electrolito.
- **Contraelectrodo y electrodo de referencia.** Litio metálico de 0.3 mm de espesor.

El ensamble de las baterías tipo botón CR2032 se realizó dentro de una caja de guantes con atmósfera controlada de argón, con niveles de O_2 y humedad por debajo de 10 ppm. Dichas medidas de hermeticidad fueron necesarias para evitar la oxidación del Li^0 que afecta el rendimiento de la celda.

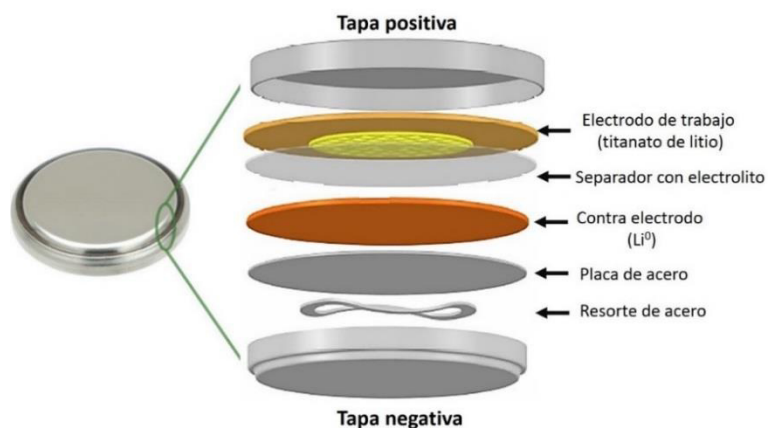


Figura 17. Componentes de las baterías empleadas para las pruebas electroquímicas.

2.3.8.3. Cronopotenciometría.

La conopotenciometría es una técnica electroanalítica en la que se somete el dispositivo a repetidos procesos de carga/descarga, mediante la aplicación de una intensidad de corriente conocida de valor constante, y se mide la variación de potencial que experimenta la celda en relación al estado de carga. Provee información acerca de las características electroquímicas del proceso de inserción y extracción de Li^+ tales como: la estabilidad de ciclado, el tipo de reacción, el grado de inserción y la capacidad específica.

La intensidad de la corriente aplicada se fija tomando en cuenta la cinética impuesta a la reacción electroquímica, esto es que tan rápido queremos que ocurra el proceso de carga-descarga. Dicho parámetro se designa por C/t , donde C es la corriente necesaria para incorporar la carga máxima teórica en una hora. Tomando en cuenta

que al aplicar una tasa de descarga de nC se debe producir la carga/descarga total de la batería en $1/n$ horas, la capacidad real del sistema puede calcularse como:

$$Q = \frac{It}{m}$$

Donde I es la corriente aplicada, t el tiempo y m la masa del material activo.

Cuando se aplica una corriente constante a una celda, la composición del electrodo cambia de acuerdo con:

$$\Delta x = \frac{M_w}{zmF} I \int_0^t dt$$

Donde Δxn representa el cambio en la concentración de litio en el material huésped, y z el número de electrones transferidos por ion, en el caso de Li^+ es 1.

Al trazar el gráfico del potencial de celda contra Δx , se obtiene el perfil de potencial del material. Su forma proporciona información sobre el mecanismo de litiación, se conocen dos tipos: como una reacción de desplazamiento (heterofásica) o como una reacción de formación de solución sólida (monofásica). En las primeras, el compuesto inicial y final están presentes mientras dura la reacción, se distinguen por presentar una amplia zona de potencial plana y bien definida (“plateau”). Por el contrario, en las reacciones monofásicas, existe una sola fase de composición variable todo el tiempo, se representan como una pendiente en la curva de composición [62, 63] (figura 18).

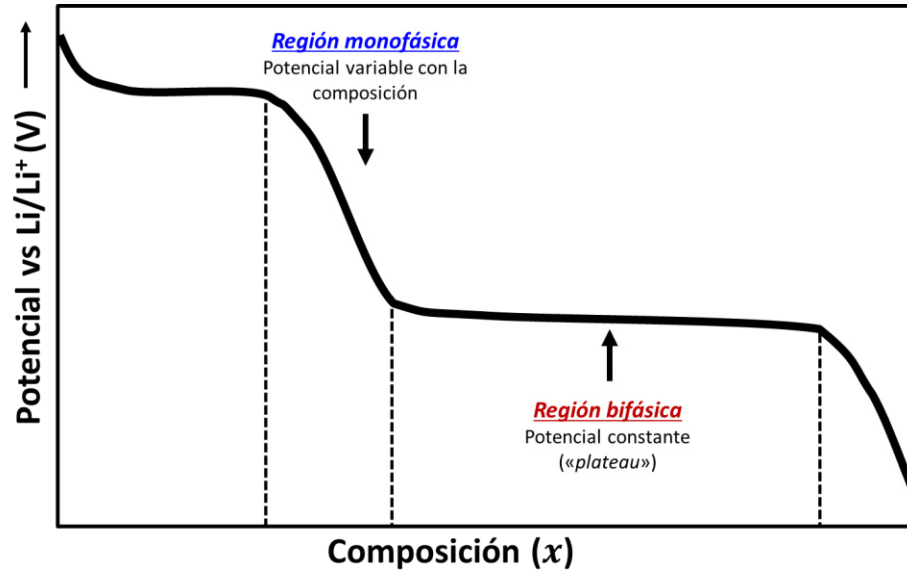


Figura 18. Diagrama potencial-composición (E vs x)

2.3.6.4. Titulación Galvanostática Intermitente (GITT).

La valoración galvanostática intermitente (GITT) es un procedimiento útil para conocer diferentes parámetros termodinámicos y cinéticos involucrados en el mecanismo de inserción y desinserción de Li⁺ en los electrodos [64].

De manera general, se basa en la aplicación de pulsos de corriente, cortos en el tiempo y débiles en intensidad, seguidos de un tiempo de relajación a circuito abierto. La corriente aplicada es positiva durante la carga y negativa en la descarga. Durante un impulso de corriente positiva, el potencial de la celda se incrementa rápidamente hasta un valor proporcional a la caída óhmica (iR), después, el potencial aumenta lentamente, debido al pulso de carga galvanostático, con el de

mantener un gradiente de concentración constante. Cuando se interrumpe el pulso de corriente, la composición en el electrodo tiende homogeneizarse por difusión de iones Li. En consecuencia, el potencial primero disminuye repentinamente a un valor proporcional a la caída iR , y luego disminuye lentamente hasta que el electrodo esté nuevamente en equilibrio y el potencial a circuito abierto de la celda sea alcanzado. Esta secuencia de pulso galvanostático seguido de un tiempo de relajación se repite hasta que la batería esté completamente cargada (figura 19). Durante un impulso de corriente negativo, tiene lugar el proceso contrario [65].

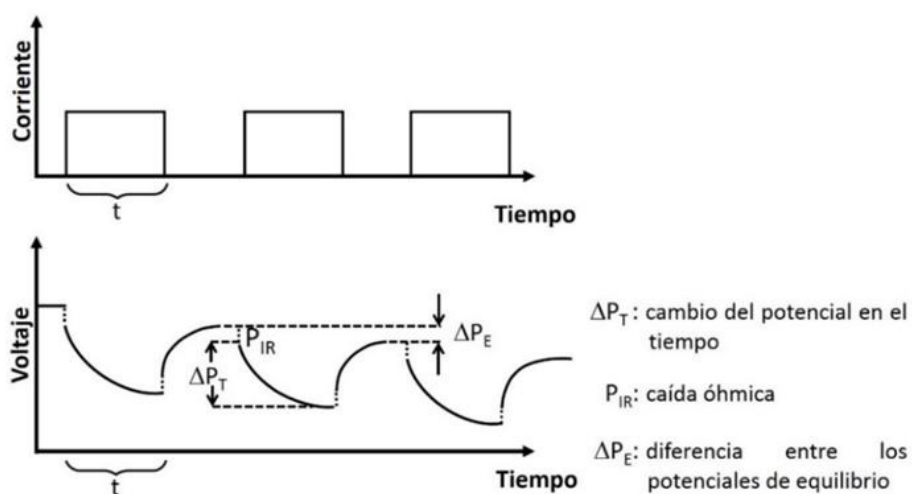


Figura 19. Representación de la técnica de valoración galvanostática intermitente (GITT)

Si la intensidad de la corriente aplicada en cada pulso es baja, se puede calcular el coeficiente de difusión química, en cada paso, del siguiente modo:

$$D = \frac{4}{\pi\tau} \left(n_m V_m / S \right)^2 \left(\Delta E_s / \Delta E_t \right)^2$$

Donde τ es duración del pulso de corriente (s), n_m es el número de moles de material activo, V_m es el volumen molar del electrodo, S es el área del electrodo en contacto con el electrolito, ΔE_s es el cambio de voltaje durante el tiempo de reposo y ΔE_t es el potencial durante el pulso de corriente, sin considerar el potencial por efecto de caída óhmica [66].

Para todos los ensayos en las baterías se utilizaron celdas tipo botón 2032. Las curvas de carga-descarga se llevaron a cabo a diferentes tasas de descarga (0.1C, 0.2C, 0.5C, C, 2C, 5C y 10C; 1C= 175mAh/g), en cada una de las cuales se realizaron 6 ciclos consecutivos. Para las pruebas de GITT se impusieron intensidades de corriente de 0.04C por un lapso de 10 minutos, seguidos de un periodo de relajación a circuito abierto por 10 minutos. Esta secuencia se repitió hasta alcanzar los valores de potencial fijados: 1 V en la descarga y 3 V en la carga.

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo muestra los resultados generados en esta investigación, así como el análisis y la discusión de los mismos. La información presentada se divide en tres secciones principales:

- Síntesis y caracterización química, estructural y morfológica de los materiales obtenidos por electrohilado y solvotermal
- Caracterización electroquímica por espectroscopia de impedancia
- Evaluación del desempeño anódico en una batería de ion litio

Es importante mencionar que en este capítulo se observa un claro enfoque hacia el análisis riguroso del desempeño de los materiales obtenidos por método solvotermal como electrodos en baterías. Esta prioridad es debida a que dichos compuestos mostraron una mejor respuesta electroquímica en experimentos previos que no se incluyen en esta memoria. Para facilitar la lectura y comprensión de los resultados expuestos, los compuestos $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{12}$ y $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$ serán denominados como LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, respectivamente.

3.1. Síntesis y caracterización química, morfológica y estructural

3.1.1 Caracterización estructural y morfológica nanofibras electrohiladas de

$\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}/\text{C}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2).

Con la finalidad de establecer las condiciones adecuadas para la síntesis de nanofibras LTO/C, LTO-Fe01/C y LTO-Fe02/C, se realizó una serie de experimentos que permitieron identificar los parámetros que afectan el proceso de electrohilado, tales como: concentración de la solución de PVP, voltaje aplicado y distancia entre los electrodos. La tabla III muestran las variaciones realizadas para dichas condiciones. En todos los experimentos se tomó como respuesta el diámetro y morfología de las fibras.

Tabla III. *Condiciones de electrohilado probadas.*

Voltaje aplicado (KV)	25	30
Distancia entre electrodos (cm)	15	25
Concentración de la solución (%p/p)	8	9

A las condiciones probadas, se obtuvieron redes compuestas por nanofibras dispuestas aleatoriamente sobre el sustrato de aluminio. La figura 20 muestra las micrografías de los productos obtenidos en cada prueba.

De acuerdo con los resultados, se observa que la concentración de la solución polimérica fue un factor determinante del tamaño y morfología de las fibras. A

mayor concentración, el diámetro de las fibras aumentó debido a una mayor viscosidad y tensión superficial de la solución, que dificultó su paso a través del capilar.

Otro factor importante fue el voltaje aplicado entre los electrodos. A mayores voltajes, se obtuvieron fibras más delgadas debido a que se favoreció un mayor estiramiento de la solución, como consecuencia de un campo eléctrico más intenso; mientras que a voltajes menores se obtuvieron fibras de mayor tamaño y con la presencia de defectos sobre su superficie.

La última variable evaluada fue la distancia entre la aguja y la placa colectora. A mayor separación se promovió un mayor estiramiento de la solución, que resultó en fibras más delgadas, mientras que a distancias cortas se obtuvieron fibras aplanadas, con forma de cinta, debido a que el solvente no se evaporó totalmente durante el tiempo de vuelo.

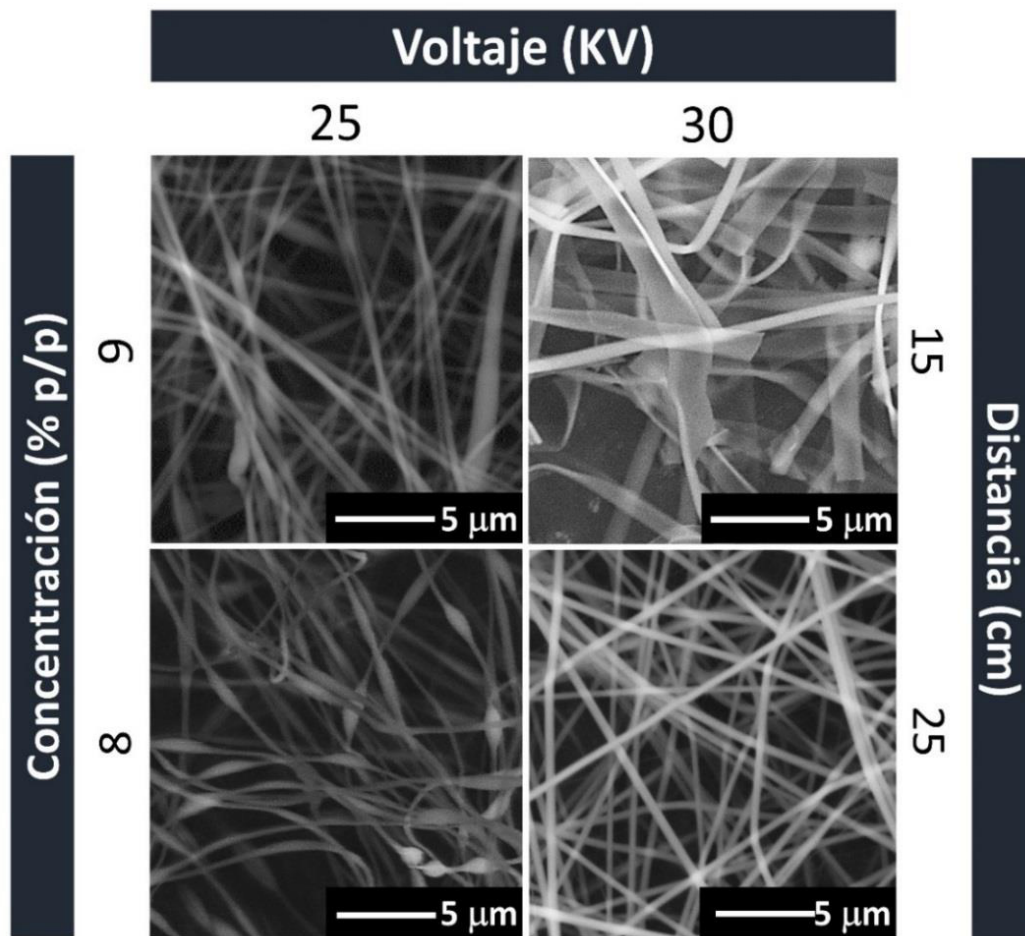


Figura 20. Efecto de las variables del proceso de electrohilado en las fibras

En la figura 21 se observan los resultados del análisis morfológico, por SEM, de las fibras tal cual fueron obtenidas del hilado (“as spun”, se antepone una letra “a” para diferenciarlas de las muestras calcinadas), bajo las siguientes condiciones: concentración de la solución de PVP 8 %p/p, distancia entre los electrodos de 25 cm y 30 KV de voltaje aplicado.

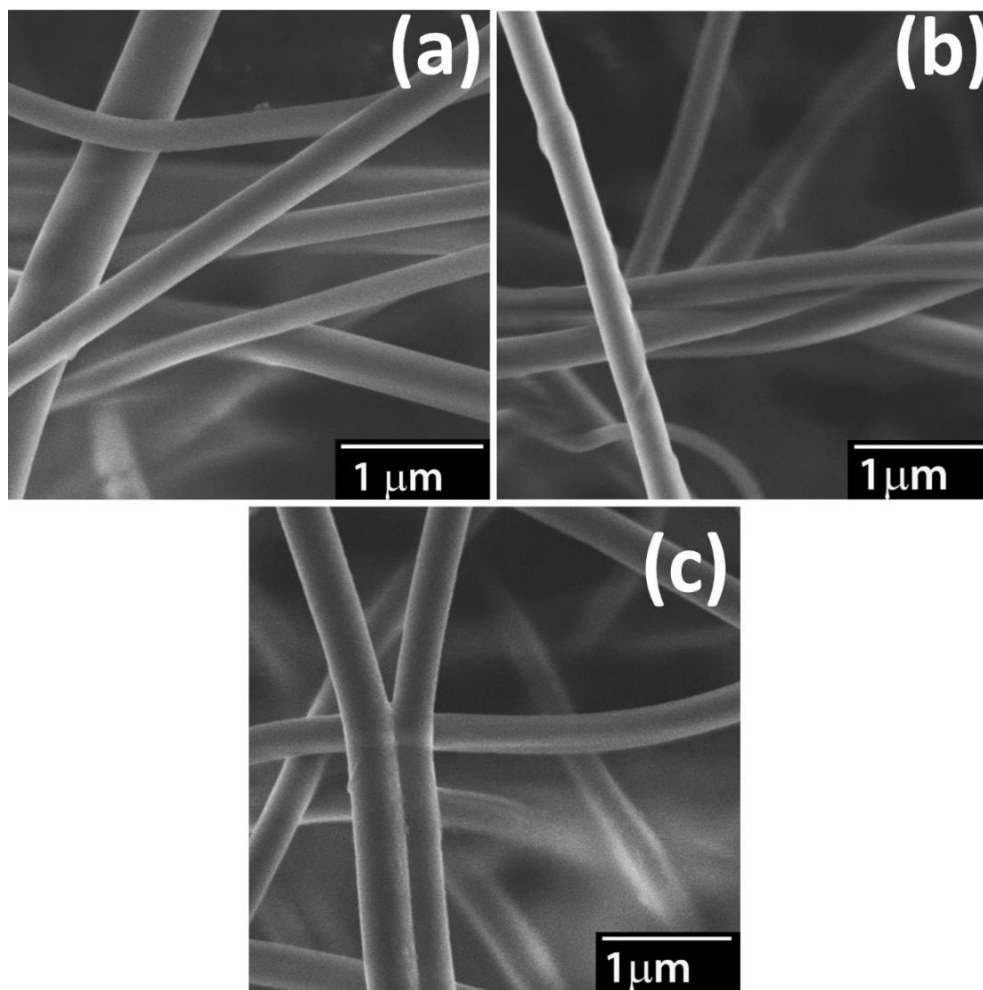


Figura 21. Nanofibras tal cual fueron obtenidas tras el proceso de electrohilado (a) a-LTO/C, (b) a-LTO-Fe01/C y (c) a-LTO-Fe02/C

La figura 21a corresponde a las fibras de a-LTO, la figura 22b a las de a-LTO-Fe01/C y la 22c a las de a-LTO-Fe02/C. En todos los casos se aprecia la obtención de redes de fibras con altos puntos de coalescencia que dan pie a la formación de un enrejado. El diámetro promedio de las fibras obtenidas es de 280 nm para los tres sistemas sintetizados.

La figura 22 muestra las curvas del análisis termogravimétrico y térmico diferencial para los compuestos electrohilados. En los termogramas del TGA, figura 22a, se observan la variación del porcentaje en peso por efecto de la temperatura, mientras que las gráficas de DTA, figura 22b, revelan el número de inflexiones correspondientes a los eventos térmicos que tiene lugar en los materiales.

El primer pico endotérmico a 76 °C, indica la evaporación del solvente residual y de la humedad absorbida por las fibras, este evento se relaciona con una pérdida en peso del 8%. A 216 °C se observa un segundo pico endotérmico se atribuye a la descomposición de los acetilacetatos utilizados como precursores. Adicionalmente, a 200 °C inicia la degradación térmica de la polivinilpirrolidona que involucra la eliminación de unidades monoméricas ubicadas a los extremos de la cadena principal lo que provoca la formación de dobles enlaces en la estructura del polímero y el entrecruzamiento de las cadenas restantes, esto da pie a la generación de una estructura con mayor rigidez [67]. A 421 °C aparece otro pico endotérmico, el cual se relaciona con la pirólisis de la PVP y está asociado a una pérdida de peso del 79%, éste hecho da como resultado la reducción del diámetro de las nanofibras carbonizadas, que se discutirá más adelante. En todas las muestras preparadas, los perfiles térmicos muestran eventos similares, correspondientes a cada composición específica. A partir de estos análisis, fue posible establecer un protocolo de calentamiento adecuado el cual permitió obtener las fases deseadas.

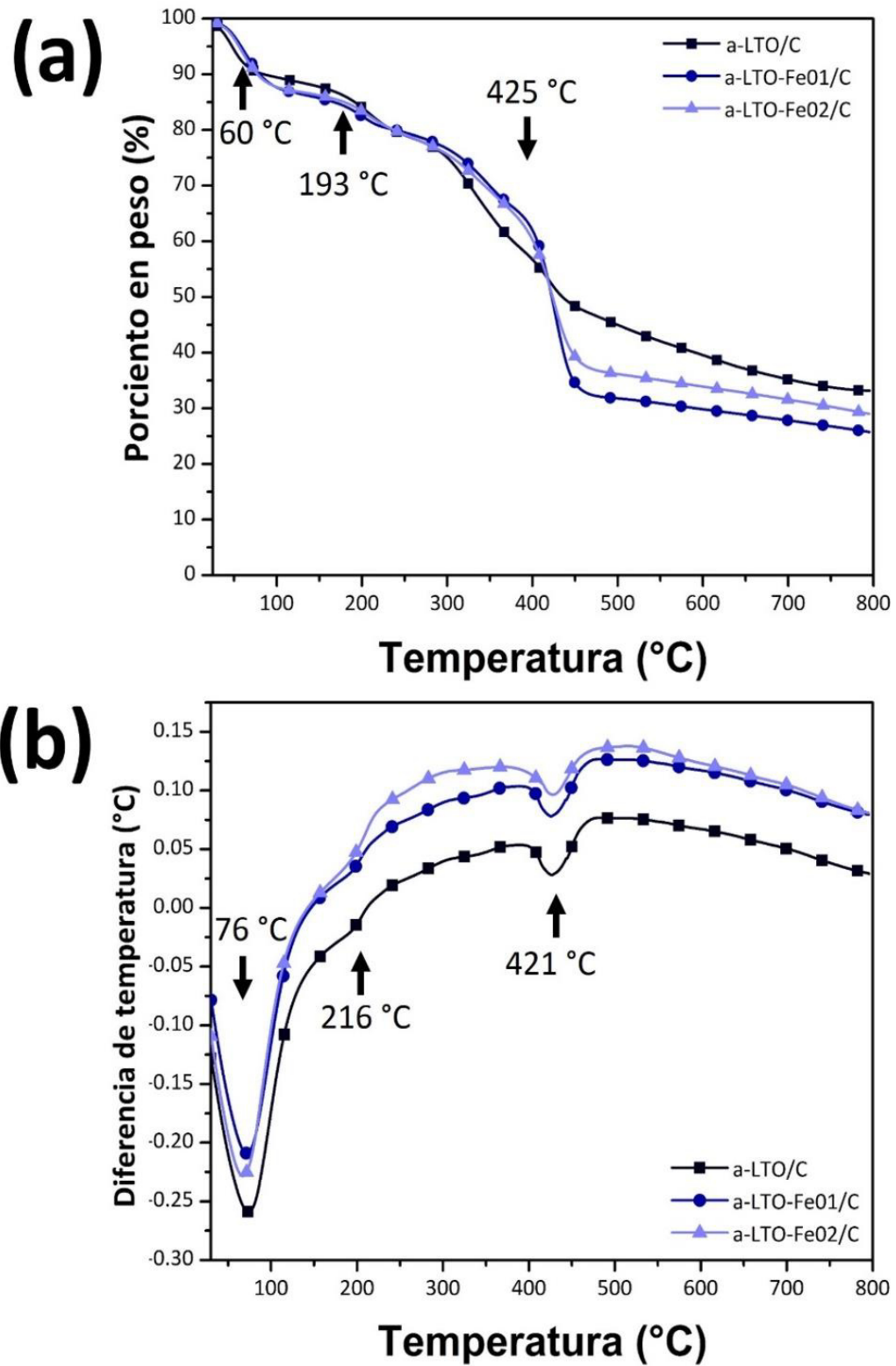


Figura 22. Gráfico de (a) TGA y (b) DTA para las fibras electrohiladas

Los patrones de DRX de las redes de nanofibras electrohiladas compuesta por LTO/C, LTO-Fe01/C y LTO-Fe02/C, tras someterse al proceso de calcinación a 475 ° C durante 3 h en atmósfera de nitrógeno se muestran en la figura 23.

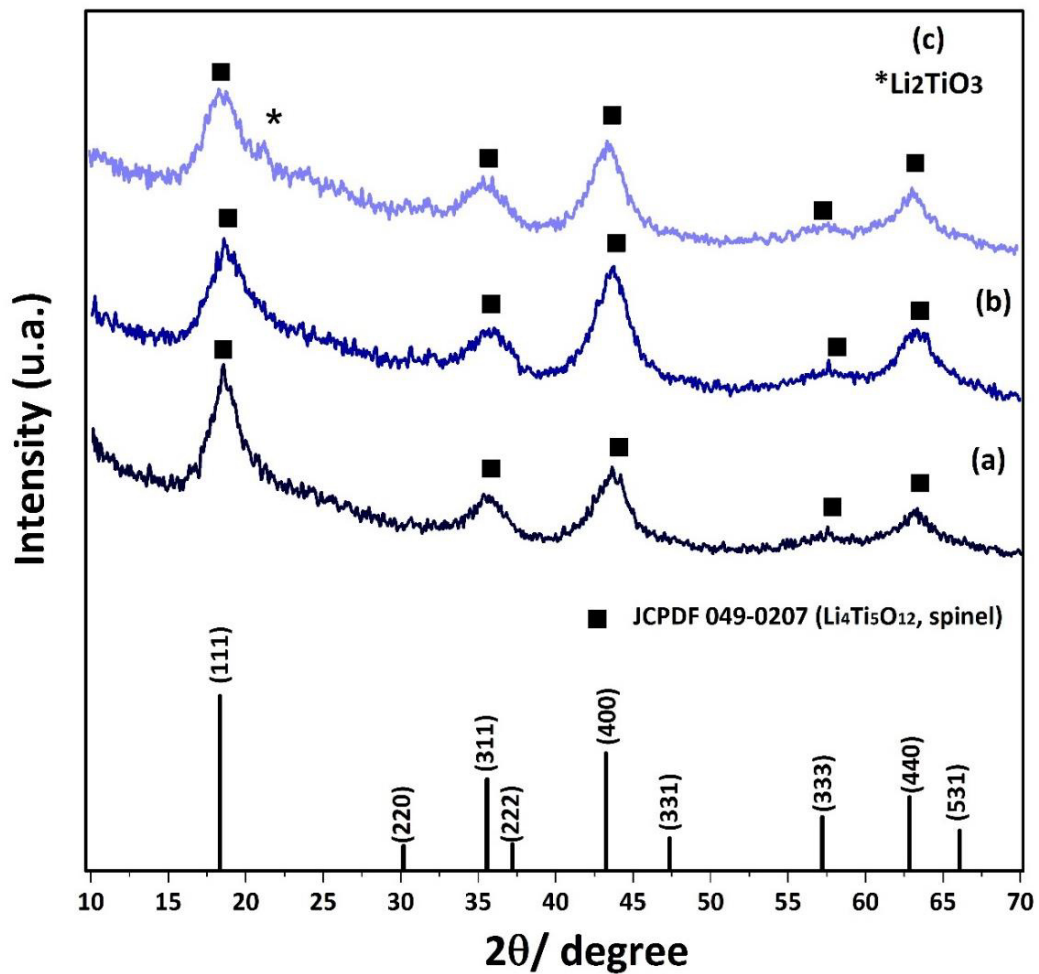


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de las redes de nanofibras obtenidas por un proceso de electrohilado y calcinadas a 475 ° C en atmósfera de N₂. (a) LTO/C, (b) LTO-Fe01/C y (c) LTO-Fe02/C

En los difractogramas obtenidos se observa que todas las muestras presentaron las reflexiones características del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en su fase espinela (JCPDS # 49-0207), además queda evidenciado que las muestras de LTO/C y LTO-Fe01/C consistieron en fases puras. Sin embargo, en el LTO-Fe02/C se logra apreciar la disminución en la intensidad de las señales de difracción, así como una pequeña reflexión correspondiente a una impureza de titanato de litio en su fase Li_2TiO_3 (JCPDS # 33-0831), esto se debe a que conforme se incrementa el contenido de hierro en la estructura tipo espinela, los iones Fe no sólo se introducen en los sitios octaédricos ocupados por los iones Ti(IV), sino que también sustituyen algunos iones Li [68], lo que favorece la formación de una estructura con menor densidad volumétrica como la monoclinica [69].

También es importante señalar que en todos los difractogramas se observa un ensanchamiento en las señales de difracción. Teóricamente el ancho de los picos a la mitad de su altura, da una medida indirecta del tamaño de cristalita. Los picos anchos indican cristalitas de menor tamaño. El tamaño de los dominios cristalinos (D) que conforman las nanofibras, se calculó utilizando la fórmula de Scherrer:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde D representa el tamaño de cristalita en nanómetros; K es el factor de forma cuyo valor depende de la geometría de la partícula, generalmente es 0.9 para

partículas esféricas; λ es la longitud de onda en nanómetros; β es el ancho del pico sobre la escala 2θ a su altura media, en radianes; y θ es el ángulo de Bragg en grados.

La Tabla IV muestra los tamaños de cristalitas calculados a partir de la reflexión correspondiente al plano (111) a $2\theta = 18^\circ$, los valores obtenidos muestran un incremento en el tamaño de los dominios cristalinos a mayor concentración de hierro en las fibras.

Tabla IV. Tamaño de cristalita obtenidos con la ecuación de Scherrer para los materiales sintetizados por electrohilado

Muestra	Tamaño de cristalita [Å]
LTO/C	39.1
LTO-Fe01/C	40.8
LTO-Fe02/C	41.6

La figura 24 muestra una ampliación en la zona de difracción del plano (111), donde se observa un ligero desplazamiento hacia valores de 2θ mayores a causa de que el radio iónico del Fe (III) es menor que el del Ti (IV) (0.64 y 0.68, respectivamente); también se observa que la intensidad de las señales obtenidas es muy baja, esto se atribuye a la obtención de materiales compósitos con alto contenido de carbono amorfo, producto de la pirolisis de la PVP en las fibras.

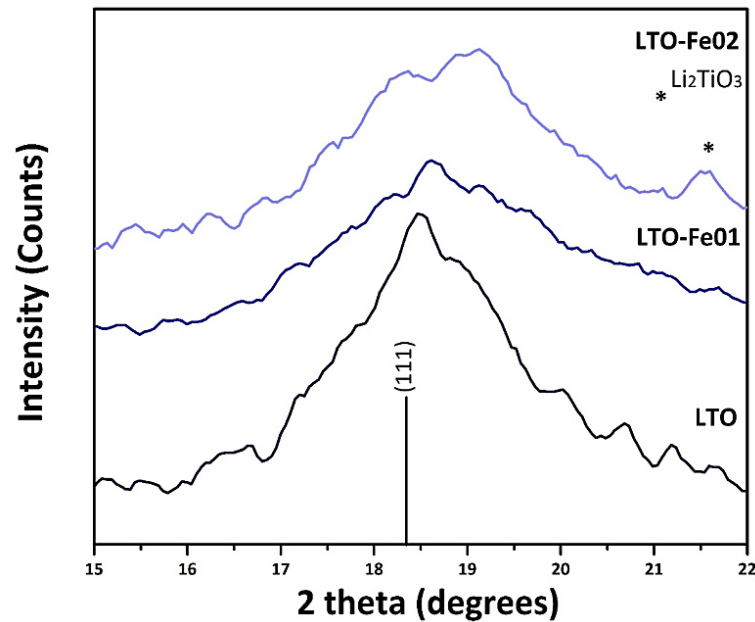


Figura 24. Ampliación del patrón de difracción de rayos X donde se observa más a detalle el desplazamiento de la señal correspondiente al plano (111).

Con la intención de detectar los cambios morfológicos que las nanofibras experimentaron después del proceso de calcinado, se realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido, los resultados de este análisis se muestran en la figura 25. Las micrografías revelaron que después de someter las nanofibras a los procesos térmicos de cristalización y carbonización a 475 °C, el diámetro de éstas decreció aproximadamente el 50%. Estos cambios se asocian a la pérdida de componentes orgánicos en las nanofibras electrohiladas, tal y como se observó en las curvas de TGA discutidas con anterioridad. Por otra parte, se observa que la rugosidad en la superficie de las fibras aumenta debido a la formación de estructuras cristalinas tridimensionales a lo largo de ellas.

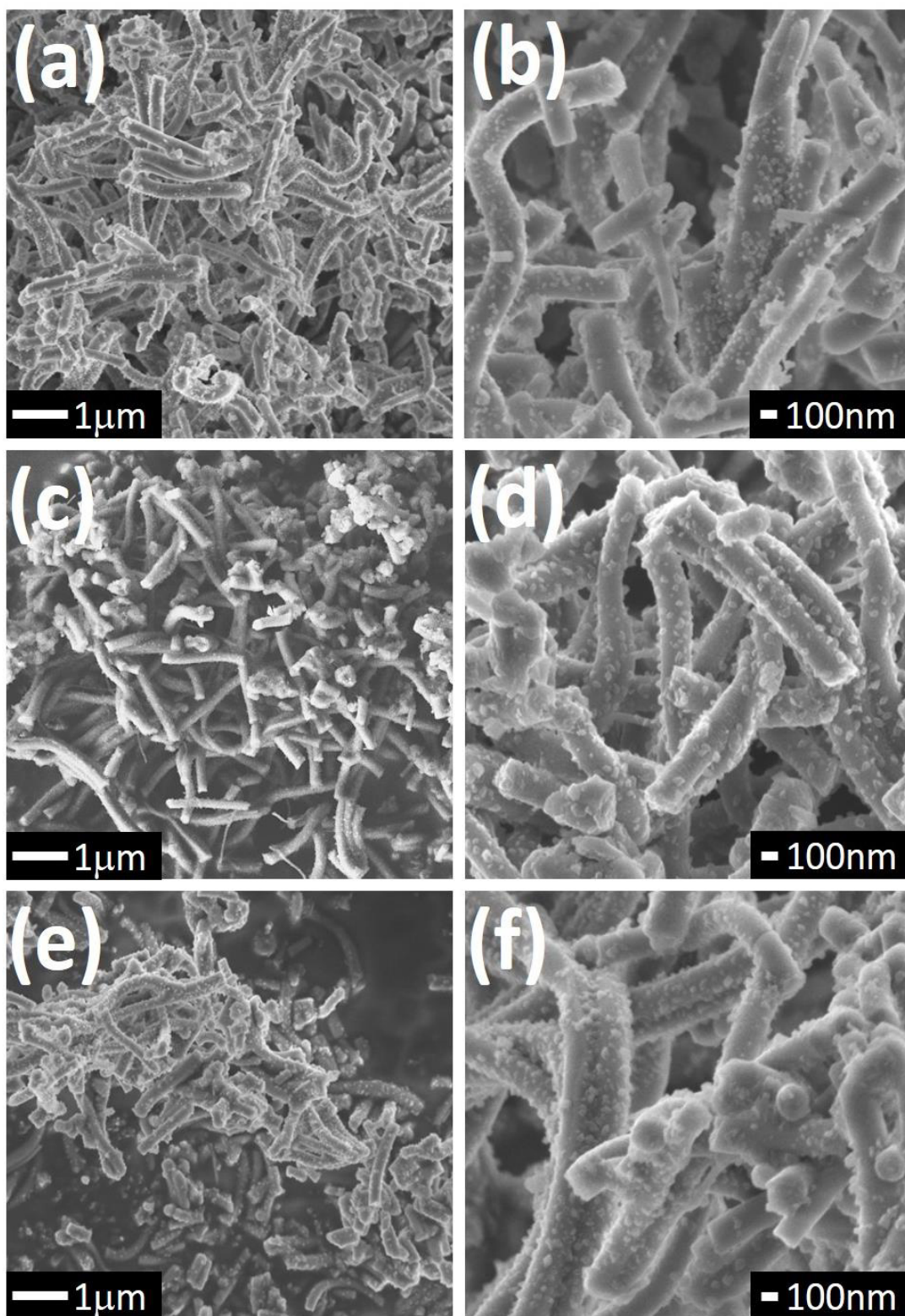


Figura 25. Micrografías obtenidas de las muestras calcinadas (a y b) LTO/C, (c y d) LTO-Fe01/C y (e y f) LTO-Fe02/C

La tabla V muestra el comparativo entre los diámetros de las nanofibras antes y después del tratamiento térmico.

Tabla V. *Diámetro promedio de las nanofibras antes y después de calcinar*

	Antes de calcinar (nm)	Después de calcinar (nm)
LTO/C	286	163
LTO-Fe01/C	244	141
LTO-Fe02/C	287	168

Al presentar características microestructurales similares, únicamente se realizó el análisis detallado de las nanofibras de LTO-Fe02/C por microscopía electrónica de transmisión y se tomó como representativo de las otras composiciones, los resultados de este análisis se exponen en la figura 26. Del mismo modo, se realizó un estudio más preciso sobre la estructura cristalina de este mismo material por TEM de alta resolución (HRTEM) y por difracción de electrones de área selecta (SAED), estos resultados son discutidos más adelante.

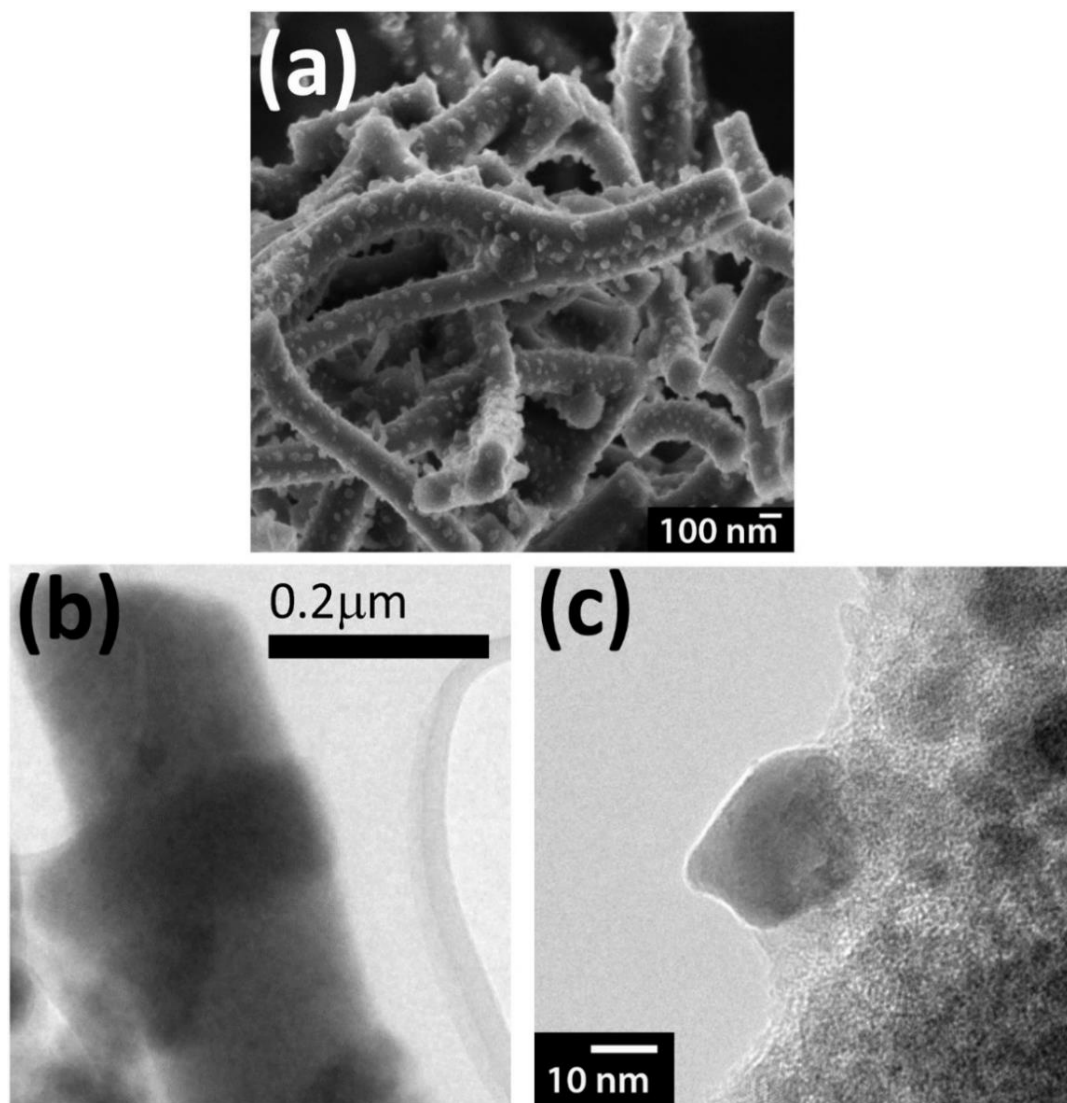


Figura 26. Micrografías de las nanofibras LTO-FeO₂/C calcinadas (a) FESEM y (b y c) TEM

En la figura 27a se muestran las imágenes de las nanofibras LTO-FeO₂/C, obtenidas por TEM en modo de campo claro. En ellas se observa que las fibras están compuestas por pequeños cristales de entre 17 y 25 nm, distribuidos a lo largo de toda la fibra y soportados sobre una matriz carbonácea. Además se observa el crecimiento de cristales de mayor tamaño sobre su superficie, posterior al

tratamiento térmico. Adicionalmente, se estudió el grado de cristalinidad de las fibras de LTO-FeO₂/C con la técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED). La figura 27b presenta el patrón de difracción de la muestra descrita, en él se observan anillos conformados por puntos brillantes que permitieron la identificación de las distancias interplanares relacionadas con las familias de planos {111}, {311}, {400} y {440} que atañen a la estructura cristalina tipo espinela del Li₄Ti₅O₁₂ (JCPDS # 49-0207). La información obtenida concuerda con la mostrada en el apartado de difracción de rayos X. La intención de realizar este estudio únicamente a la muestra con mayor contenido de hierro fue para descartar la formación de fases secundarias no deseadas, inducidas por el grado de dopaje. La figura 27c muestra una micrografía obtenida en modo HR-TEM de un segmento de las nanofibras. En la figura 27d se observa un acercamiento del área marcada con líneas punteadas en la imagen anterior, y corresponde a la zona cristalina presente en el material, en donde fue posible determinar un espaciado atómico de 2.52 Å, este valor concuerda con la distancia interplanar de la familia de planos {311} del Li₄Ti₅O₁₂ en su fase espinela. La figura 27e muestra la parte carbonácea del material, en la imagen queda en evidencia que los cristales de titanato de litio están embebidos en una masa de carbón amorfo, misma que funciona como una red conductora de electrones que mejora las propiedades eléctricas del titanato de litio como fase pura.

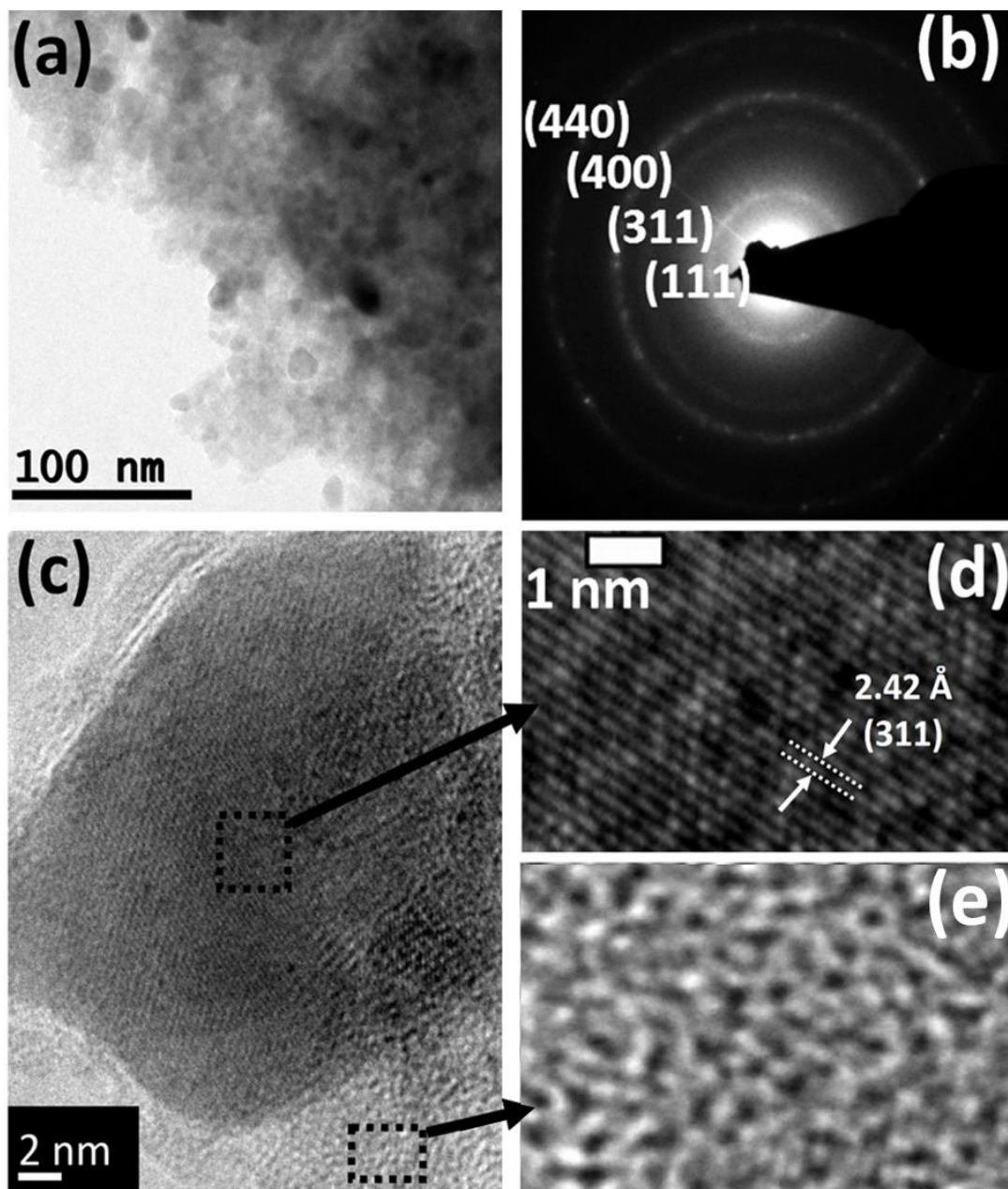


Figura 27. (a) micrografía de TEM en campo claro de un segmento de las nanofibras de LTO-FeO₂/C, (b) Patrón SAED correspondiente al material, (c) Micrografía de HR-TEM de la nanofibra, (d) y (e) HR-TEM de los nanocristales de Li₄Ti₅O₁₂ y la zona carbonácea de la muestra, respectivamente.

La composición química del LTO-FeO₂/C, se evaluó por EDXS. Para ello se realizó un escaneo sobre un área representativa de la nanofibra. Los resultados de este análisis se exponen en la figura 28.

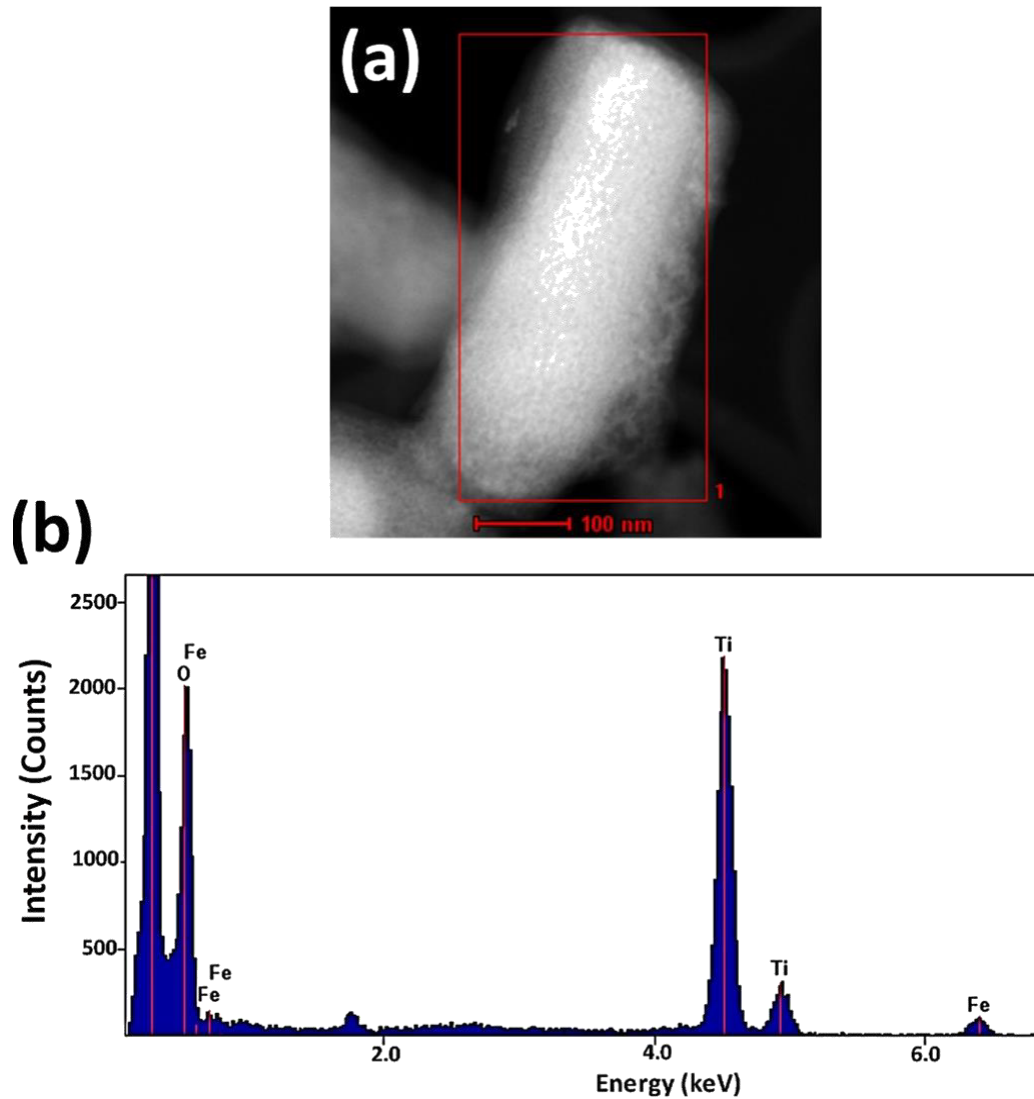


Figura 28. (a) Micrografía en modo HAADF-STEM de las nanofibras de LTO-FeO₂/C, (b) EDXS de la composición elemental del área marcada en el recuadro rojo de la imagen.

La figura 28a presenta la micrografía adquirida en modo HAADF-STEM de las nanofibras de LTO-Fe02/C, el recuadro rojo delimita la región analizada por EDXS. El espectro obtenido se puede apreciar en la figura 28b, en el cual se observan las señales características de los elementos presentes en las nanofibras (Ti, Fe y O) además de una señal intensa asignada al contenido de carbón en la fibra. La presencia de Li en la fibra no puede ser observada, debido a que por ser un metal ligero, produce una señal de baja energía que no puede ser detectada por EDXS.

3.1.2 Caracterización estructural y morfológica de microestructuras de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) obtenidas por método solvotermal.

En este trabajo se sintetizaron tres materiales (LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02) por método solvotermal. La figura 29 muestra las micrografías de los productos de reacción tal cual fueron obtenidos. Se observa que la morfología consiste en micropartículas esféricas con una superficie lisa y una distribución de tamaño homogénea. Los tamaños promedio de partícula para cada una de las muestras se resumen en la tabla VI.

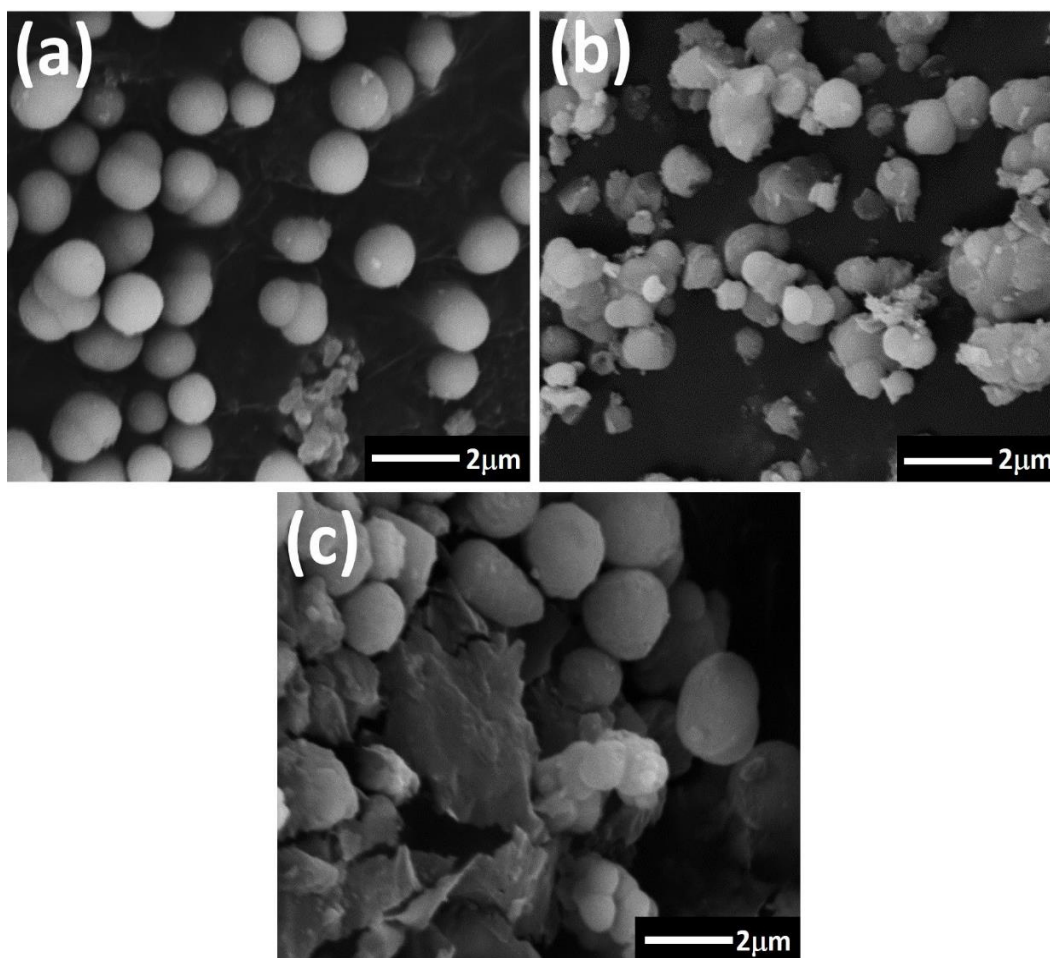


Figura 29. Micrografías de los materiales obtenidos del proceso solvotermal, antes de calcinación. (a) LTO, (b) LTO-Fe01 y (c) LTO-Fe02

Tabla VI. Tamaño de partícula promedio para los compuestos sintetizados por solvotermal antes de calcinar

Muestra	Tamaño promedio de partícula (μm)
LTO	1.33
LTO-Fe01	1.25
LTO-Fe02	1.58

El tratamiento térmico que se siguió para calcinar las muestras, se fijó a partir del análisis del diagrama de fases binario $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ [70, 71], mostrado en la figura 30.

En el diagrama se pueden identificar cuatro óxidos ternarios: Li_4TiO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ [72]. En el caso de Li_2TiO_3 , se observa la formación de tres polimorfos: fase α , β , y γ . La fase α - Li_2TiO_3 es metaestable y existe por debajo de $600\text{ }^\circ\text{C}$. El β - Li_2TiO_3 es un compuesto de estructura monoclinica con una estrecha gama de soluciones sólidas de 47 a 51% mol de TiO_2 , sufre una transformación de fase hacia γ - Li_2TiO_3 en $1155\text{ }^\circ\text{C}$. La fase espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ cristaliza entre las fases Li_2TiO_3 y TiO_2 (rutilo), presenta un límite superior de estabilidad a $1015\text{ }^\circ\text{C}$. El $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ aparece por encima de $957 \pm 20\text{ }^\circ\text{C}$, por debajo de esta temperatura se transforma en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y TiO_2 [73]. Generalmente $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y TiO_2 aparecen a modo de impurezas en las reacciones de formación de la espinela.

En algunas muestras sintetizadas, se lograron eliminar fases no deseadas adicionando un exceso del 25% en peso de Li^+ en la mezcla de reacción y tratadas térmicamente a $700\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas.

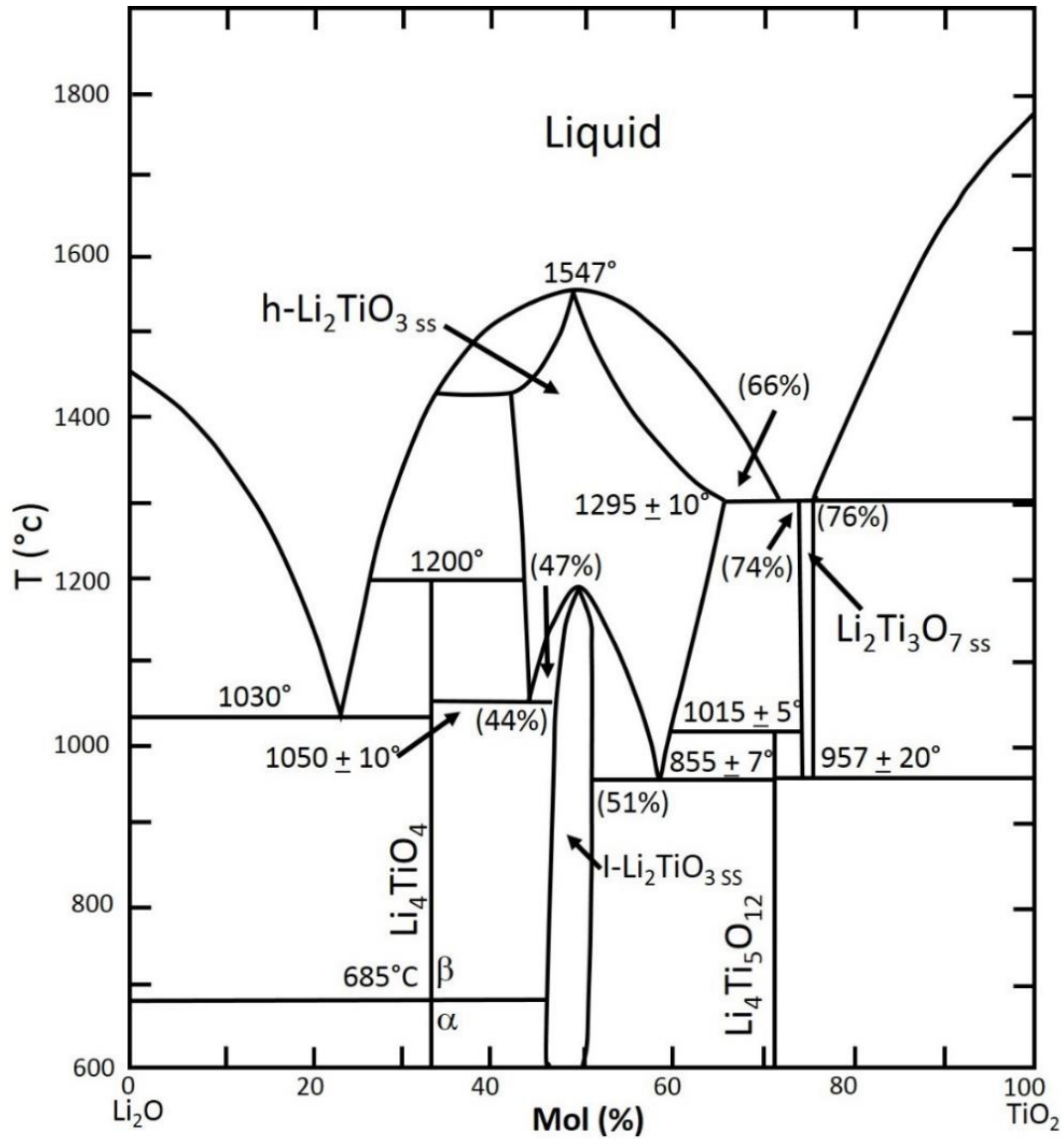


Figura 30. Diagrama de fases para el sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [72]

La estructura cristalina de los materiales, tras el tratamiento térmico, se dilucidó por DRX. Los difractogramas resultantes se exponen en la figura 31.

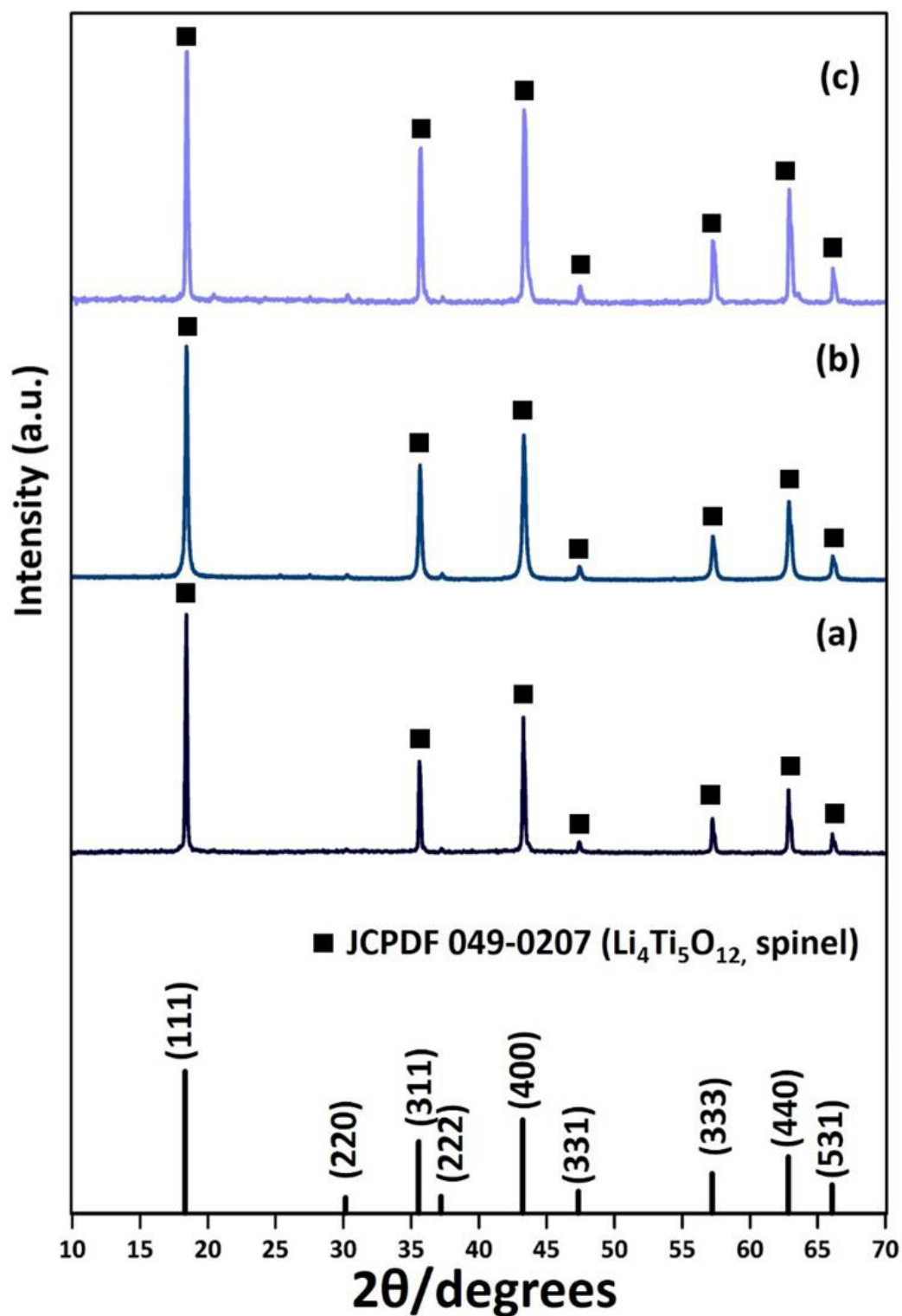


Figura 31. Difractogramas correspondientes a las muestras preparadas por solvotermal (a) LTO, (b) LTO-Fe01 y (c) LTO-Fe02

En los difractogramas de las muestras LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, se observa que los tres materiales cristalizan en la fase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ tipo espinela (JCPDS #049-0207). Comparada con las muestras sintetizadas por electrohidado, los picos de difracción son más esbeltos y definidos lo que denota un alto grado de cristalinidad en las muestras y un mayor tamaño de partícula. La eliminación de las señales de fondo se atribuye a que estas muestras no contienen carbón amorfo en su composición. Otra característica que se logró apreciar es la disminución en la intensidad de los picos de difracción para la muestra LTO-Fe02, del igual que las obtenidas por electrohilado.

El análisis morfológico de los materiales calcinados se muestra en la figura 32. En las micrografías de SEM se observa que tras el tratamiento térmico se formaron aglomerados de partículas con morfología esferoide, además la rugosidad en la superficie de las partículas se incrementó con respecto a las obtenidas del proceso solvotérmico, y su tamaño promedio disminuyó un 45% aproximadamente en las tres composiciones preparadas. Los tamaños promedios de las partículas calcinadas se reportan en la tabla VII. Adicionalmente, se presentan los espectros de EDXS obtenidos en SEM, en donde se comprobó la presencia de los principales elementos que componen los materiales (Ti, Fe y O).

Tabla VII. *Tamaño de partícula promedio para los compuestos sintetizados por solvotermal, después de calcinar*

Muestra	Tamaño promedio de partícula (nm)
LTO	740
LTO-Fe01	657
LTO-Fe02	634

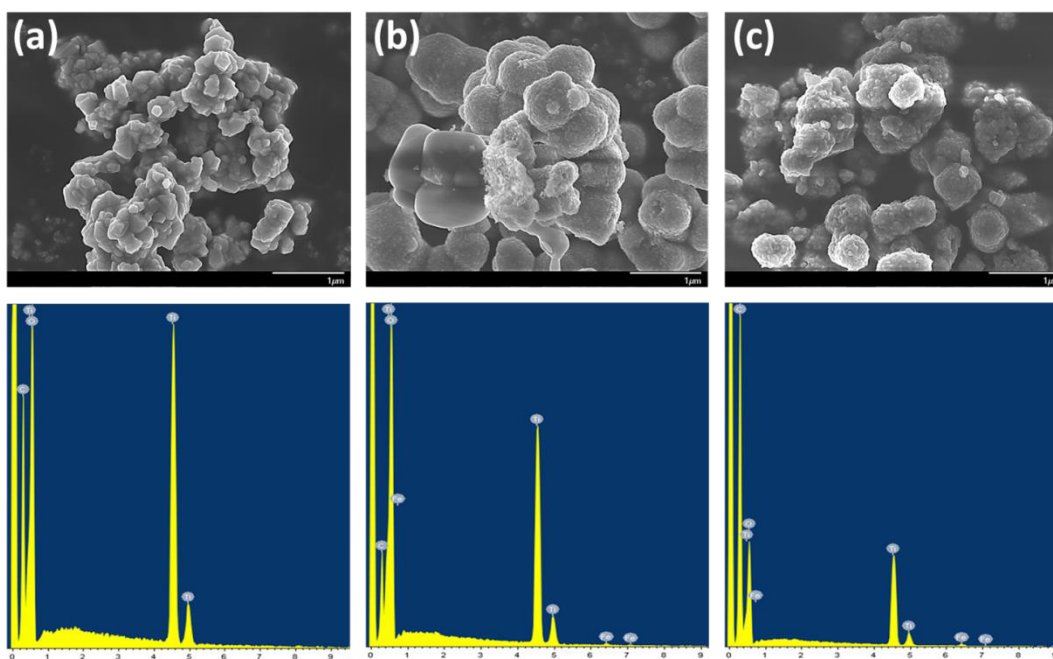


Figura 32. *En la parte superior, se muestran las micrografías de las muestras obtenidas por solvotermal y después de ser sometidas a tratamiento térmico. En la parte inferior, se presentan sus respectivos espectros de EDXS. (a) LTO, (b) LTO-Fe01 y (c) LTO-Fe02*

La figura 33 muestra una micrografía a mayores magnificaciones de la muestra LTO, de acuerdo con la imagen se puede atribuir la formación de los aglomerados aun proceso de sinterización de las partículas por efecto de la temperatura de calcinación.

El tamaño promedio de los aglomerados es de 1.4 micrómetros. De acuerdo con el diagrama de fases antes mostrado, se puede disminuir la temperatura de reacción hasta 600 °C con la finalidad de tener un mejor control en el crecimiento de las partículas y evitar la formación de cúmulos.

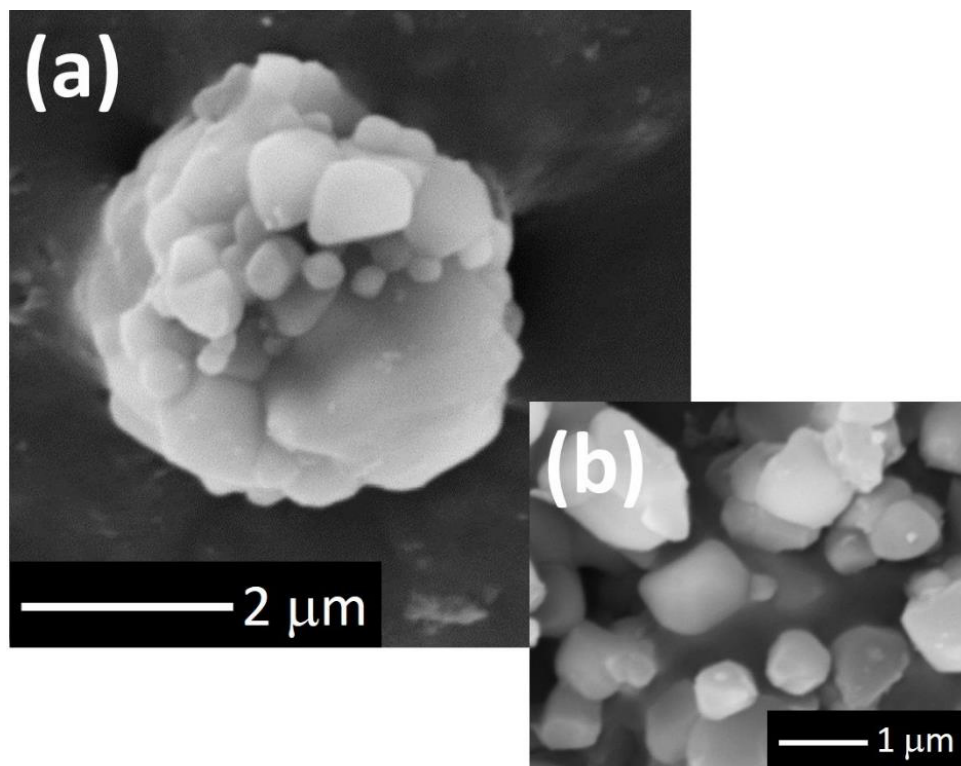


Figura 33. Acercamiento a las microsferas obtenidas tras la calcinación de la muestra LTO (a) 10 KX y (b) 17 KX

3.2 Caracterización electroquímica por Espectroscopia de Impedancia

Esta parte del texto contiene los resultados relacionados al estudio del comportamiento electroquímico de los materiales preparados por electrohilado (LTO/C y LTO-Fe01/C) y solvotermal (LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02), mediante espectroscopia de impedancia. Las mediciones se realizaron en las celdas electroquímicas tipo botón, y la finalidad de este análisis fue dilucidar los fenómenos involucrados en el proceso de transferencia de carga en los electrodos de intercalación.

La figura 34, presenta los diagramas de Nyquist correspondientes a las muestras LTO/C y LTO-Fe01/C obtenidas por electrohilado. Los diagramas están compuestos por dos semicírculos traslapados en la región de frecuencias altas y medias, además de una pendiente a 45° en la zona de bajas frecuencias. El semicírculo a altas frecuencias se atribuye a la impedancia de transferencia de carga en la interfaz electrodo-electrolito, mientras que el de frecuencias medias se atribuye a la impedancia de transferencia de carga entre las fibras. Finalmente, la región lineal corresponde a la difusión semi-infinita de los iones de litio en los electrodos compuestos por las nanofibras.

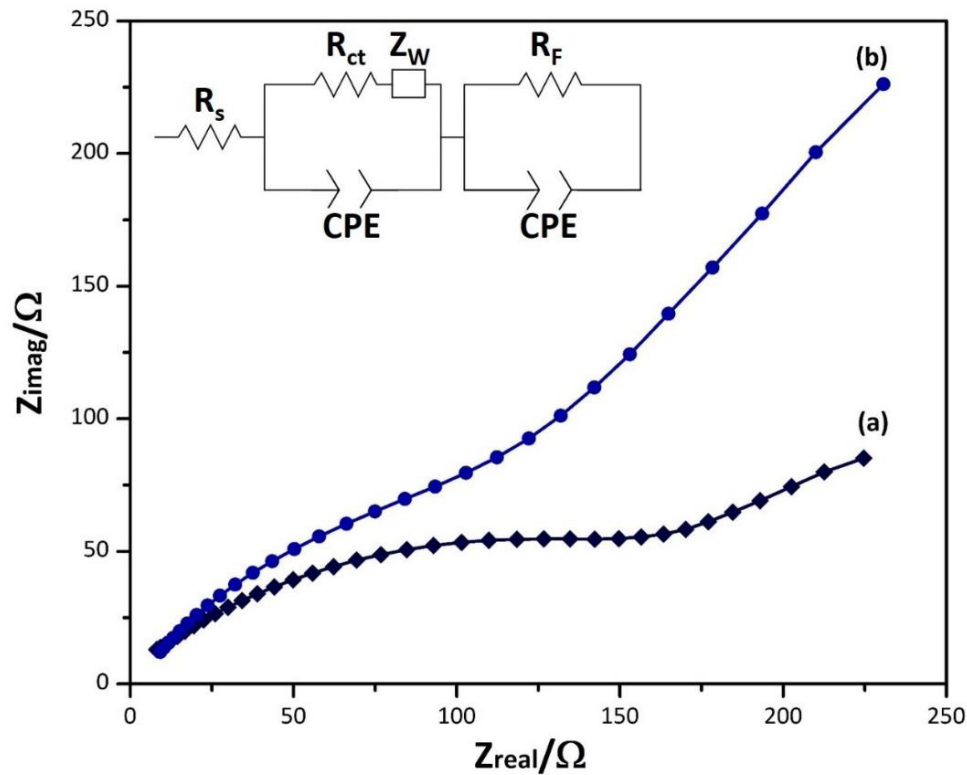


Figura 34. Diagramas de Nyquist para las celdas con electrodos de trabajo compuestos por nanofibras de (a) LTO/C y (b) LTO-Fe01/C

El ajuste de los datos experimentales se realizó mediante el modelado del comportamiento electroquímico con circuitos eléctricos equivalentes con el software ZSimpWin 3.21. El circuito derivado del ajuste se muestra como un inserto en la figura 34, y consta de tres elementos que contribuyen a la impedancia total del sistema en estudio. El primer elemento de impedancia consiste en una resistencia (R_s) atribuida a la resistencia óhmica de las celdas. El segundo elemento de impedancia está formado por una resistencia debida al proceso de transferencia de carga (R_{ct}), conectado en serie a una impedancia de Warburg (Z_W) que se atribuye al fenómeno de difusión en estado sólido de los iones litio hacia el interior del

electrodo; ambos elementos se conectan en paralelo con un elemento de fase constante asignado a la formación de una doble capa eléctrica en la interface electrodo/electrolito [74]. El tercer elemento de impedancia corresponde a un arreglo de una resistencia conectada en paralelo a un elemento de fase constante, atribuidos a la resistencia (R_f) y capacitancia formada en la interfase entre los materiales que componen las fibras, estos son el titanato de litio y el carbón. Los valores de las resistencias obtenidas se muestran en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Resistencias obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes

Muestra	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$
LTO/C	8.12	74.68	234.6
LTO-Fe0.1/C	7.43	63.06	101.8

La figura 35 muestra los gráficos de Bode en función del módulo de impedancia y del ángulo de desfase para el LTO/C y LTO-Fe01/C sintetizados por electrohilado.

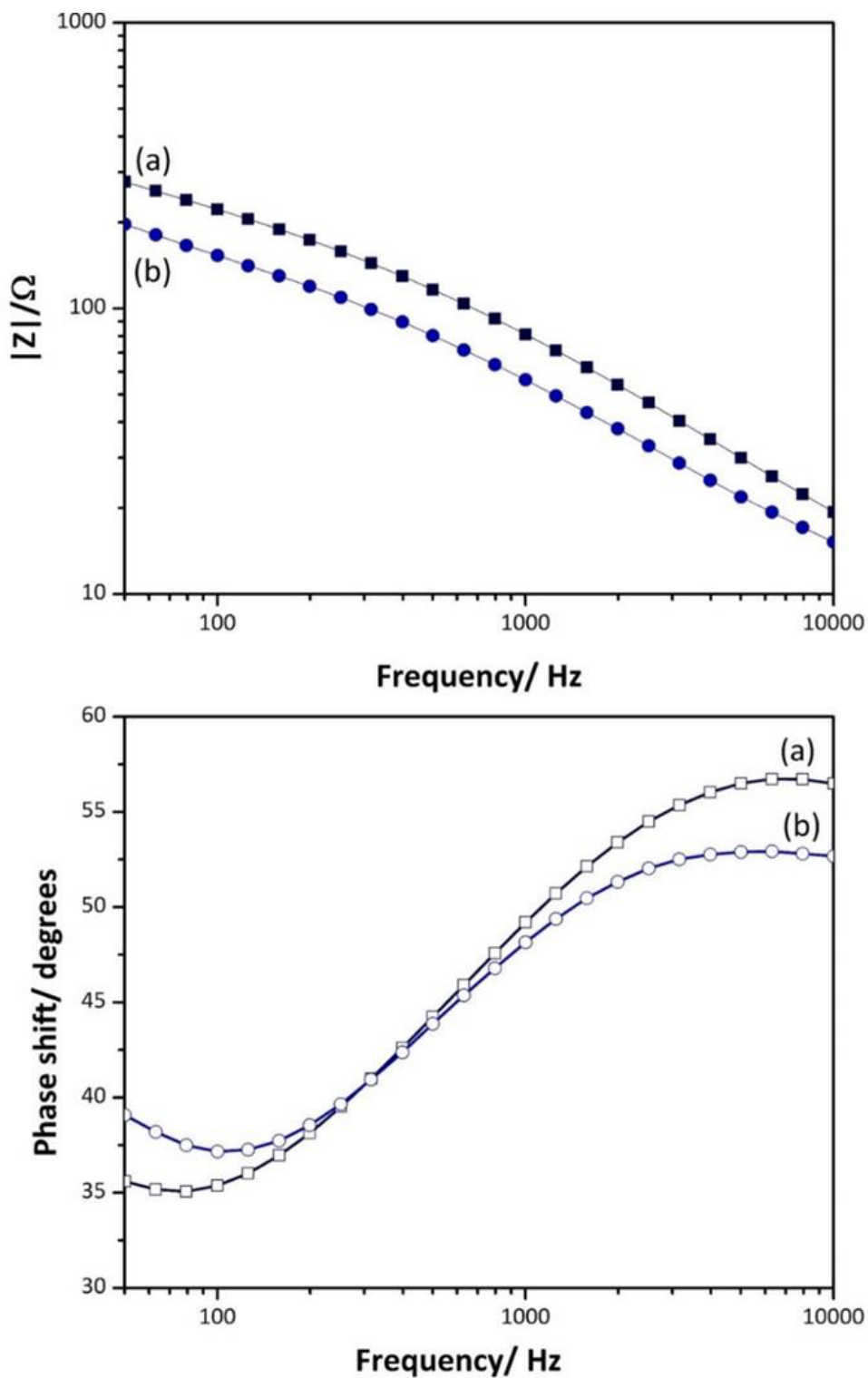


Figura 35. Diagramas de Bode en función del módulo de impedancia y ángulo de fase; (a) LTO/C y (b) LTO-Fe01/C.

En los diagramas de Bode se aprecia que en ambas muestras existen dos constantes de tiempo diferentes. Cada una de estas pendientes representa las interfaces que se forman en el electrodo durante el mecanismo de inserción. La primera pendiente (bajas frecuencias) se relaciona con la interfase de la doble capa entre la superficie del electrodo y electrolito, mientras que la segunda constante de tiempo (altas frecuencias) se atribuye a la interfase formada entre los materiales que componen las fibras. Ambas representaciones, Nyquist y Bode, revelan que la impedancia del electrodo LTO-Fe01/C es menor que la del material sin dopar, lo que sugiere que la presencia de hierro en el titanato de litio facilita el proceso de transferencia de carga.

También se caracterizaron por EIS los tres compuestos sintetizados por solvotermal. En primer lugar se realizaron experimentos variando la amplitud de la señal de perturbación, con la finalidad de asegurarnos que las baterías se encontraran en estado estacionario y que las interpretaciones hechas correspondan al mecanismo que tiene lugar en la celda. En la figura 36 se presentan los diagramas de Nyquist de los compuestos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, todos los espectros resultantes muestran un comportamiento similar, incluso algunos se traslapan, esto confirma que el análisis de impedancia se realizó bajo condiciones de equilibrio.

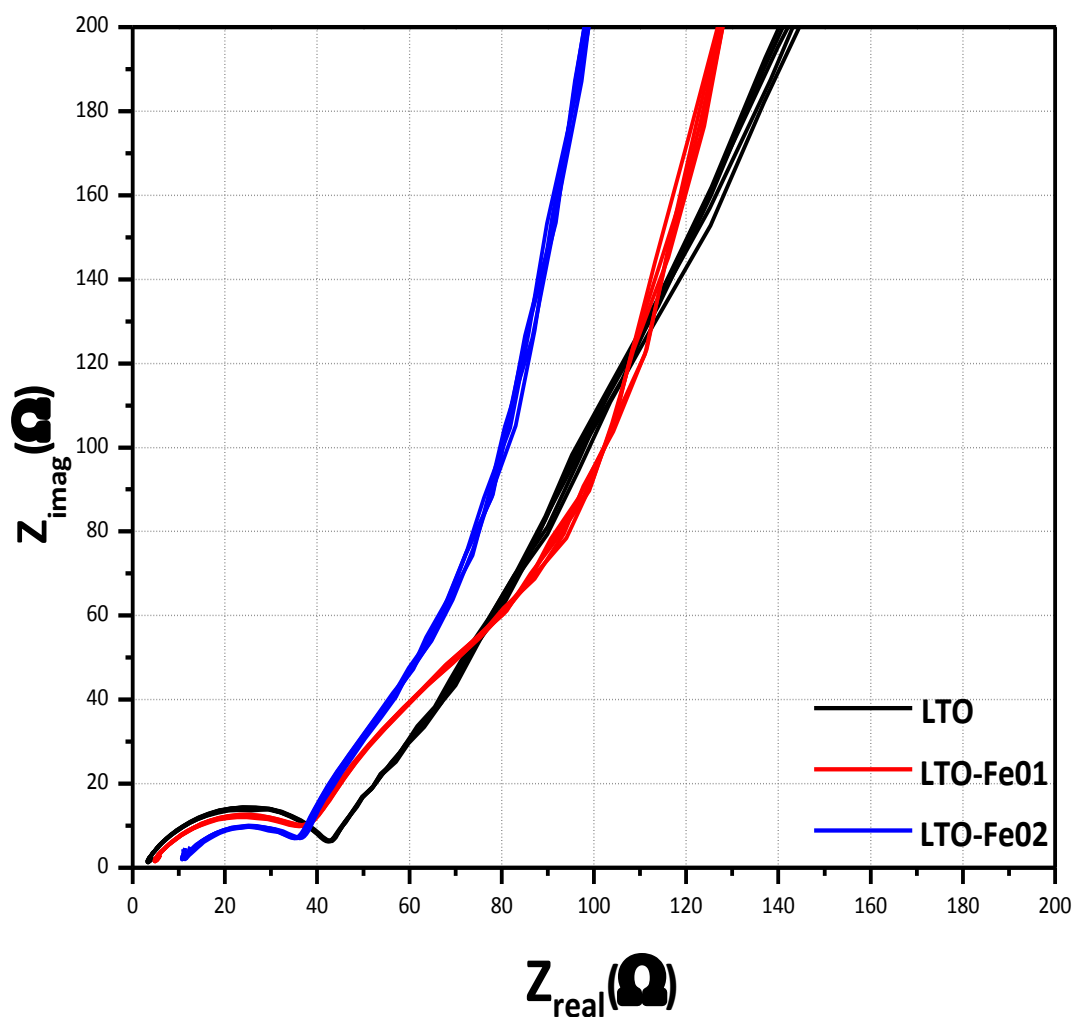


Figura 36. Diagramas de Nyquist correspondientes a los electrodos de LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, obtenidos utilizando diferentes amplitudes de perturbación.

En la figura 37 se comparan los diagramas de Argand para los tres compuestos, obtenidos al aplicar una perturbación sinusoidal de ± 10 mV. Tal como se observa, las señales de impedancia se componen de un semicírculo a frecuencias medias y altas, seguido de una línea recta con una pendiente cercana a los 45° . La interpretación

de los espectros se realizó partiendo del mismo circuito equivalente utilizado con las nanofibras electrohiladas, y se muestra como un inserto en el diagrama.

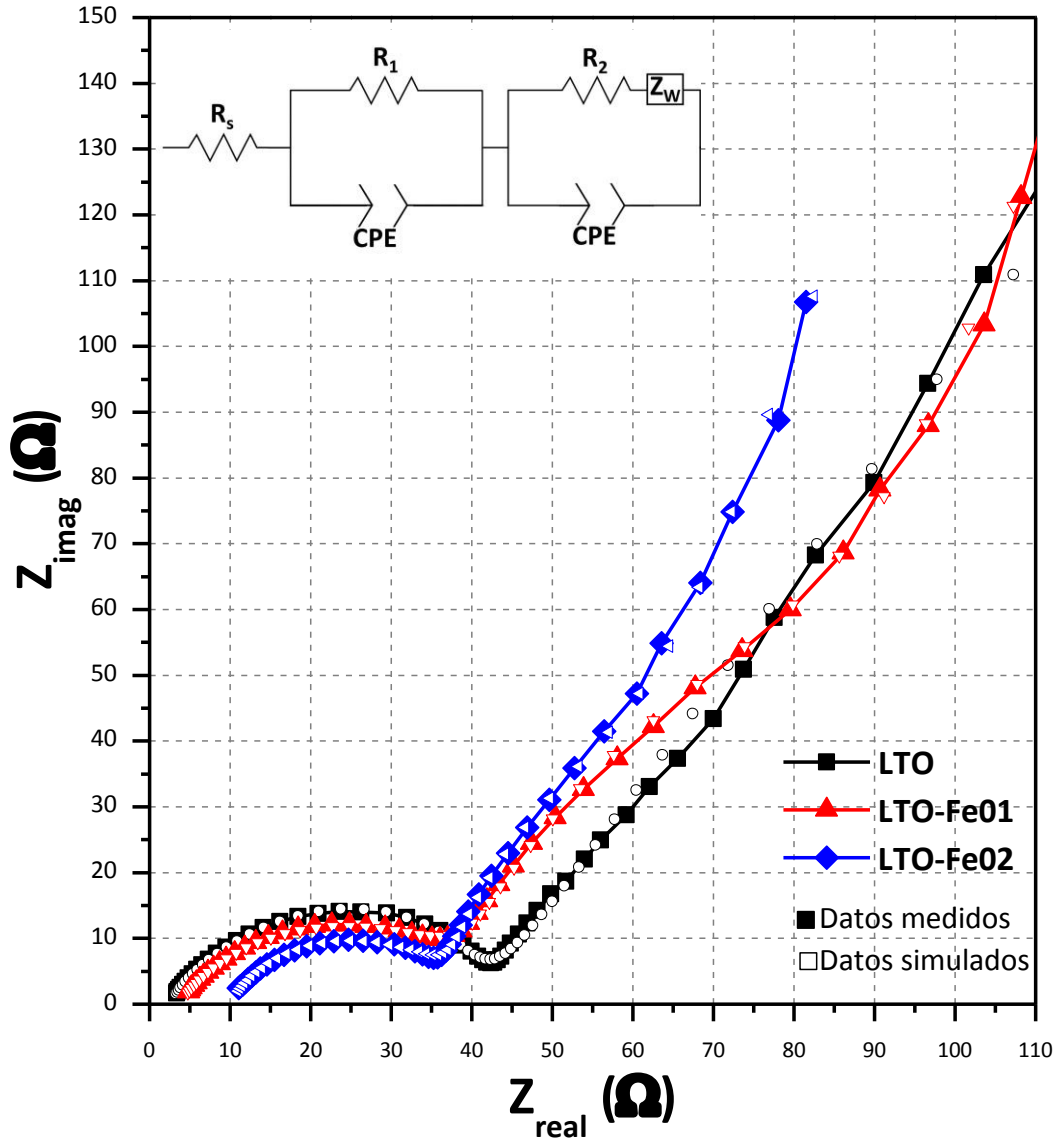


Figura 37. Diagramas de Nyquist para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, obtenidos aplicando una señal de voltaje alterno de 10mV.

El circuito propuesto se compone por una resistencia inicial (R_s) atribuida a la resistencia del electrolito. Un semicírculo que abarca frecuencias altas y medias, y

que involucra a las resistencias de contacto eléctrico y a la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito (R_{ec} y R_{ct} , respectivamente) [75,76]. La línea inclinada, observada en el rango de bajas frecuencias, corresponde al proceso de difusión del Li^+ a través del electrodo [77]. Comparando el diámetro de los semicírculos, se distingue que este disminuye conforme se incrementa la concentración de hierro en la muestra, lo que revela que el electrodo de LTO-Fe02 posee una menor impedancia a la transferencia de carga. La tabla IX resume los parámetros electroquímicos derivados del ajuste de los datos experimentales con los simulados con el circuito equivalente, empleando el método de mínimos cuadrados.

Tabla IX. Resistencias obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes aplicando el método de mínimos cuadrados.

Muestra	$R_s(\Omega)$	$R_{ct}(\Omega)$	$R_f(\Omega)$
LTO	2.57	34.98	41.39
LTO-Fe01	3.92	28.13	36.41
LTO-Fe02	10.98	21.47	35.27

Analizando a detalle las gráficas de Nyquist, se observa una ligera diferencia en los semicírculos correspondientes a los electrodos LTO-Fe01 y LTO-Fe02. Para tener un entendimiento más claro, en las figuras 38 y 39 se muestran las representaciones tipo Bode de módulo y ángulo de fase, respectivamente. En estos diagramas se logra

distinguir la presencia de un segundo proceso electroquímico, con diferente constante de tiempo, en las muestras LTO-Fe01 y LTO-Fe02. Este proceso se asocia a una segunda ruta para que ocurra la transferencia de electrones, en relación con la presencia de Fe como dopante.

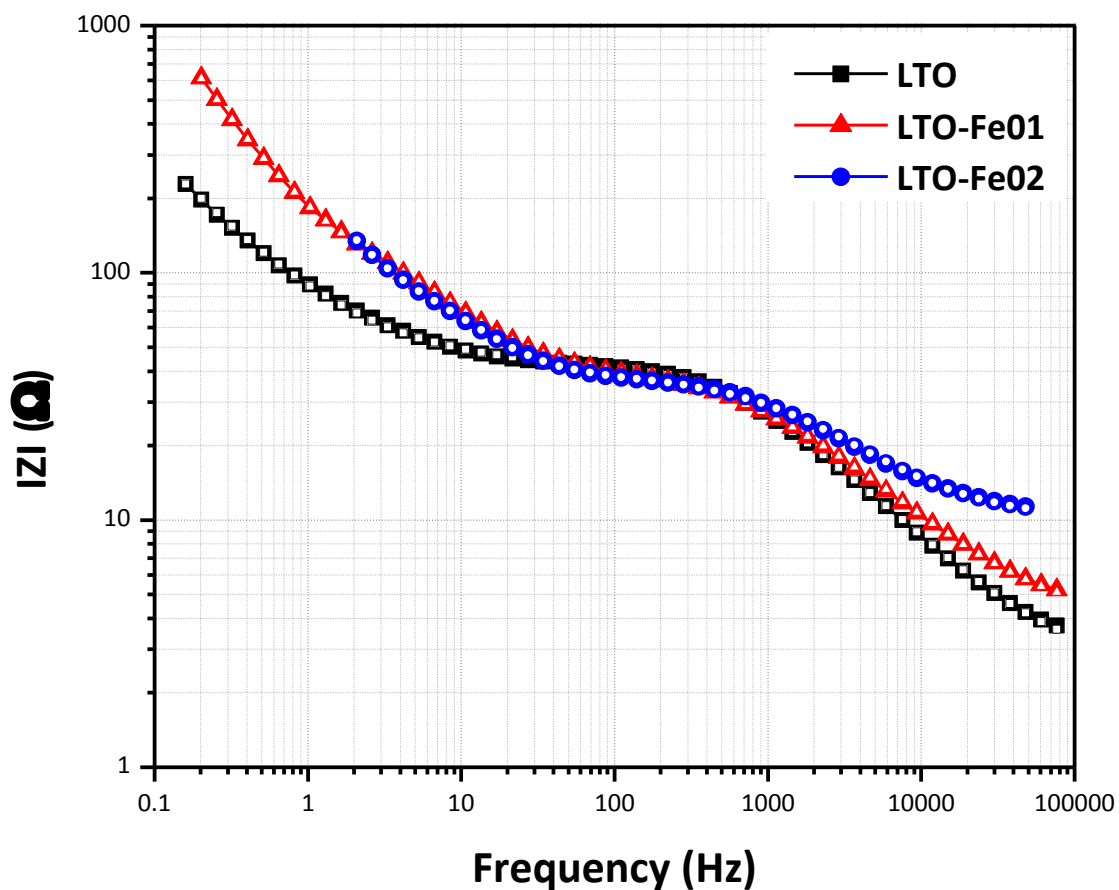


Figura 38. Diagramas de Bode (módulo) para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02

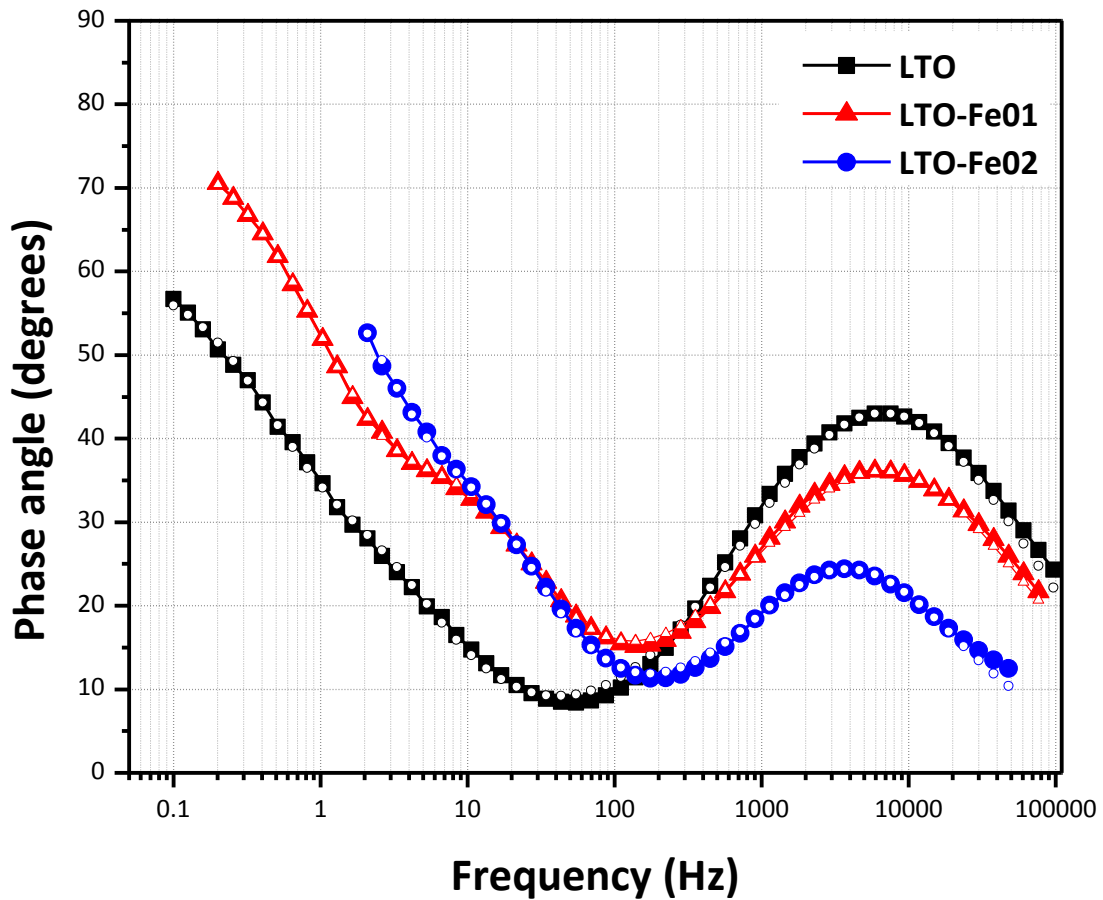


Figura 39. Diagramas de Bode (fase) para los electrodos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02.

El aumento de la resistencia en la muestra LTO-Fe01 indica que incluso si la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) es menor que en el LTO-Fe02, la presencia de un segundo proceso limita las propiedades globales de la muestra, y contribuye a que la resistencia en el compuesto con mayor contenido de hierro sea más baja que en las otras muestras analizadas.

3.3. Desempeño de los materiales como ánodos en baterías de ion litio.

La evaluación del desempeño anódico de los compuestos en baterías de ion-litio, se realizó mediante el ensamble de medias celdas electroquímicas tipo botón.

De los materiales sintetizados por electrohilado solamente se logró probar el compuesto de LTO/C. Para ello se realizaron pruebas de ciclado galvanostático a una tasa de descarga de 0.5C (10.11 mA) dentro de una ventana de potencial de 1 a 3 V. La figura 40 muestra las curvas de carga y descarga para cuatro ciclos consecutivos. La capacidad específica para el proceso de descarga es de 34.37 mAh/g en el primer ciclo. Para los siguientes ciclos se obtuvieron capacidades de descarga de 32.42, 30.25 y 29.52 mAh/g respectivamente. A partir de las capacidades experimentales, se determinó que el porcentaje de retención de la capacidad es del 85.88%.

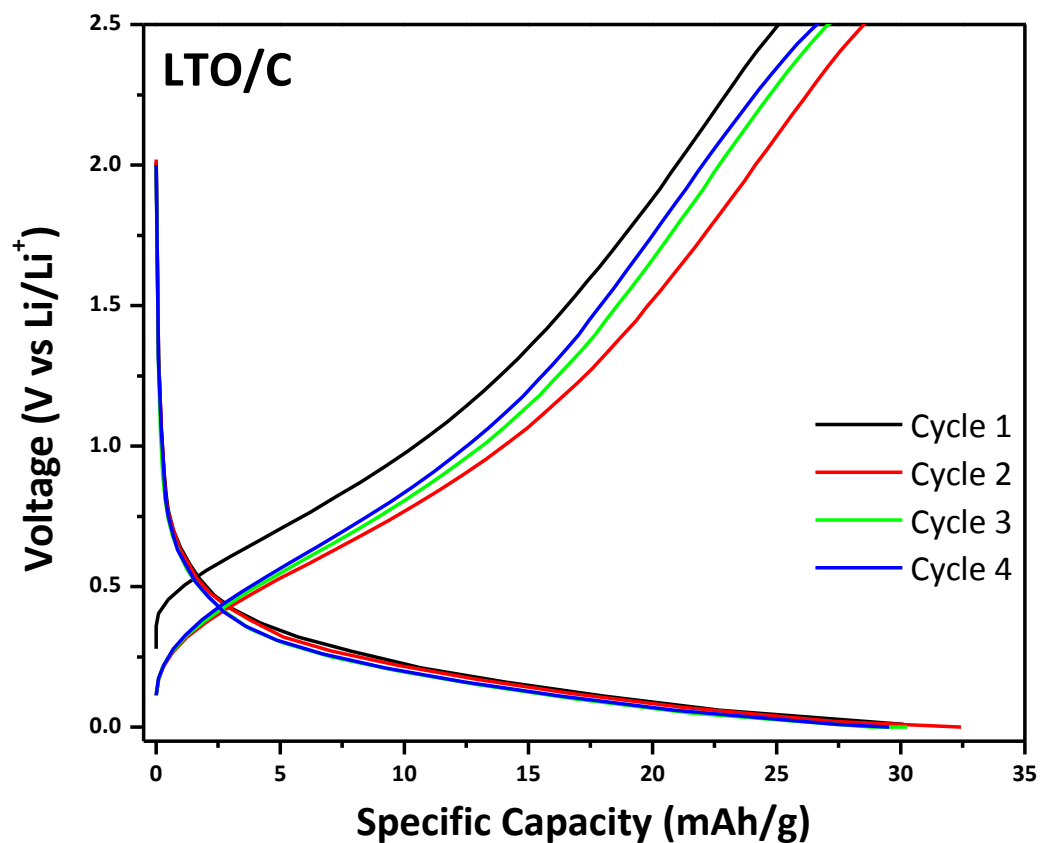


Figura 40. Curvas de carga-descarga para el compuesto LTO/C, sintetizado por electrohilado.

La forma de las curvas obtenidas, así como los valores de capacidad encontrados, sugieren que la intercalación de los iones litio se encuentra impedida por la presencia de material orgánico que proviene de la pirolisis incompleta de la PVP. El residuo orgánico incrementa la resistividad del electrodo y limita la movilidad de los electrones a través de él, ocasionando la polarización del electrodo por la acumulación de carga sobre su superficie. Por esta razón se decidió incrementar la temperatura del tratamiento térmico hasta 500°C por 3 h en atmósfera de

nitrógeno, no obstante las nanofibras se sinterizaron y perdieron su morfología característica, la figura 41 muestra la micrografía del material sinterizado.

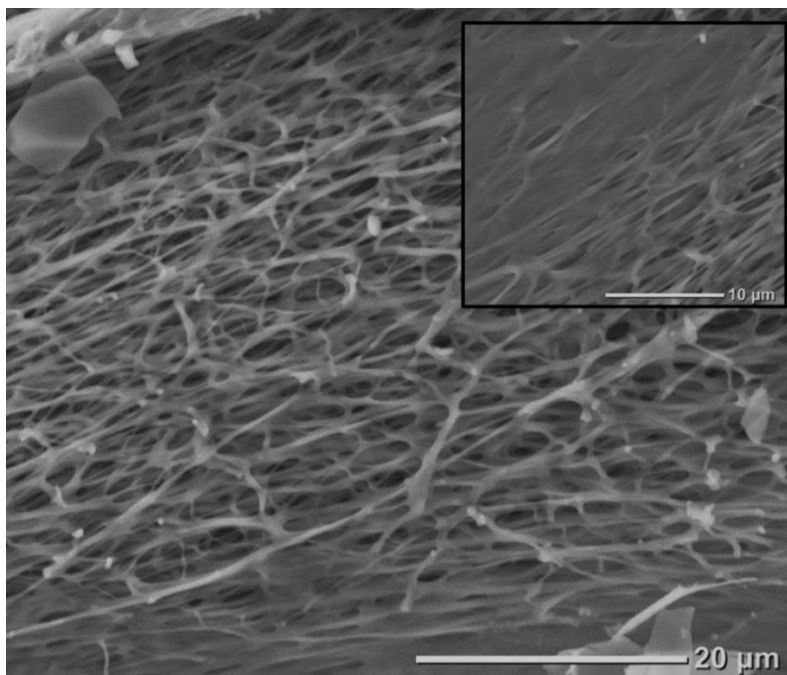


Figura 41. Micrografía obtenida por SEM de las nanofibras LTO/C después del calentamiento a 500 °C por 3 horas en atmósfera de N₂

Debido a la sinterización de las nanofibras, estos materiales no fueron considerados para el propósito perseguido en este estudio y sólo son mostrados con fines informativos.

Antes de probar los electrodos conformados por los materiales sintetizados vía solvotermal, primero se estudió su comportamiento redox en las baterías por medio de voltamperometría cíclica. La figura 42 muestra los voltamperogramas obtenidos

a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, desde 1 hasta 3 V. En la figura se observa un pico anódico a 1.63 V (vs. Li^+), que se atribuye al potencial en el que ocurre la reacción de oxidación de Ti^{3+} a Ti^{4+} , y la extracción del litio de la estructura del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (carga). Siguiendo con el barrido de potencial, a 1.50 V (vs. Li^+) aparece un pico catódico correspondiente a la inserción del litio y a la reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} (descarga) [78-82]. La reacción electroquímica correspondiente a los procesos mencionados es:

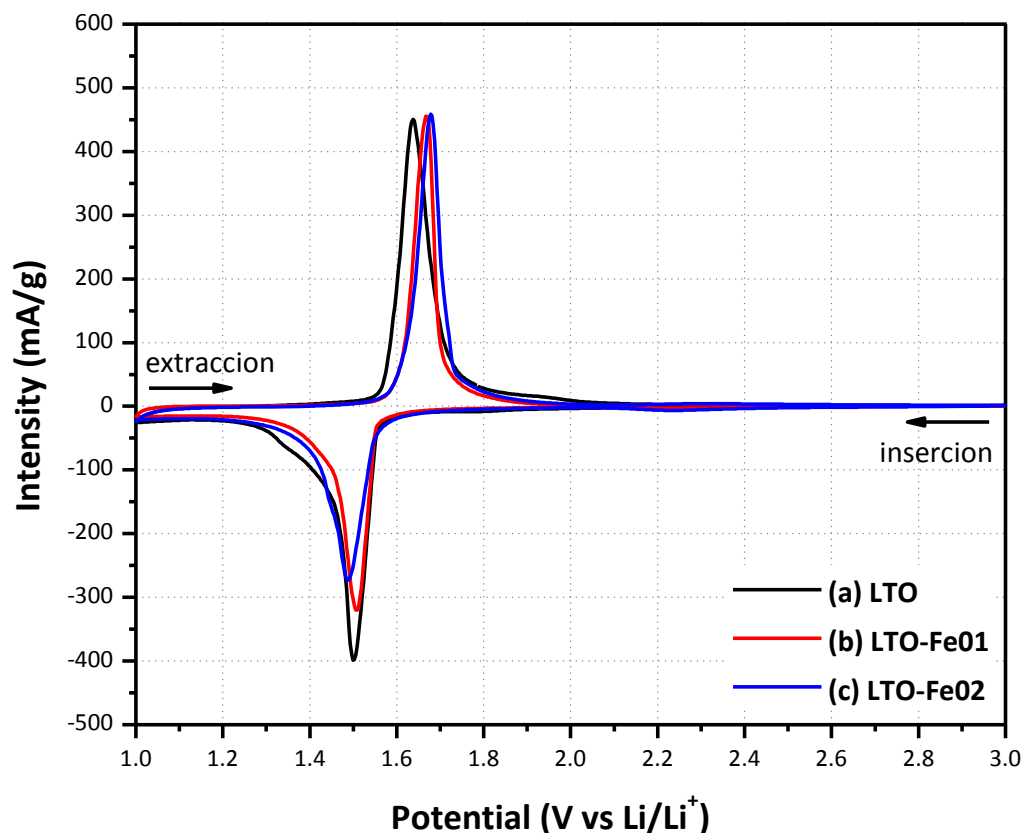


Figura 42. Voltamperogramas de las baterías armadas con los materiales sintetizados vía solvotermal.

La diferencia en la intensidad de corriente alcanzada en los voltamperogramas, se debe a que los electrodos fueron preparados con diferente cantidad del compuesto activo. De acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik, la intensidad de corriente es directamente proporcional a la concentración de material electroactivo [83]. No obstante, la reacción electroquímica de interés es la misma en los tres compuestos probados.

El rendimiento electroquímico de las baterías LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, se analizó en términos de la tasa de carga-descarga y ciclabilidad. Las baterías se probaron en modo galvanostático, a diferentes velocidades de ciclado en forma creciente, desde 0.1 C (17.5 mA/g) hasta 5 C, dentro de una ventana de potencial de 1 a 3 V (vs Li^+). Los perfiles correspondientes al primer ciclo de carga-descarga se muestran en las figuras 43, 44 y 45, respectivamente.

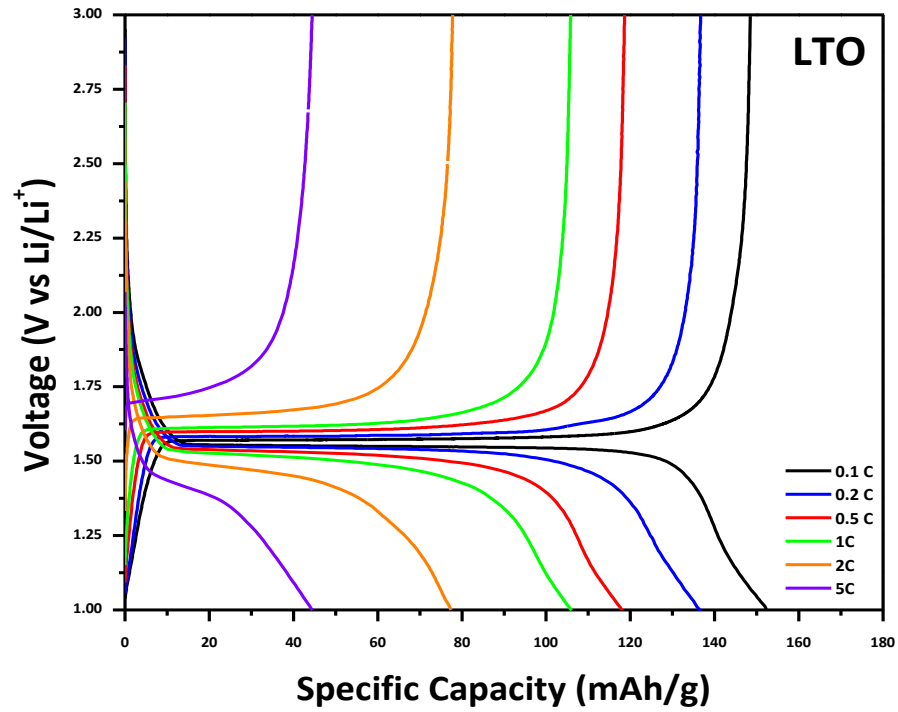


Figura 43. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO sintetizado por solvotermal.

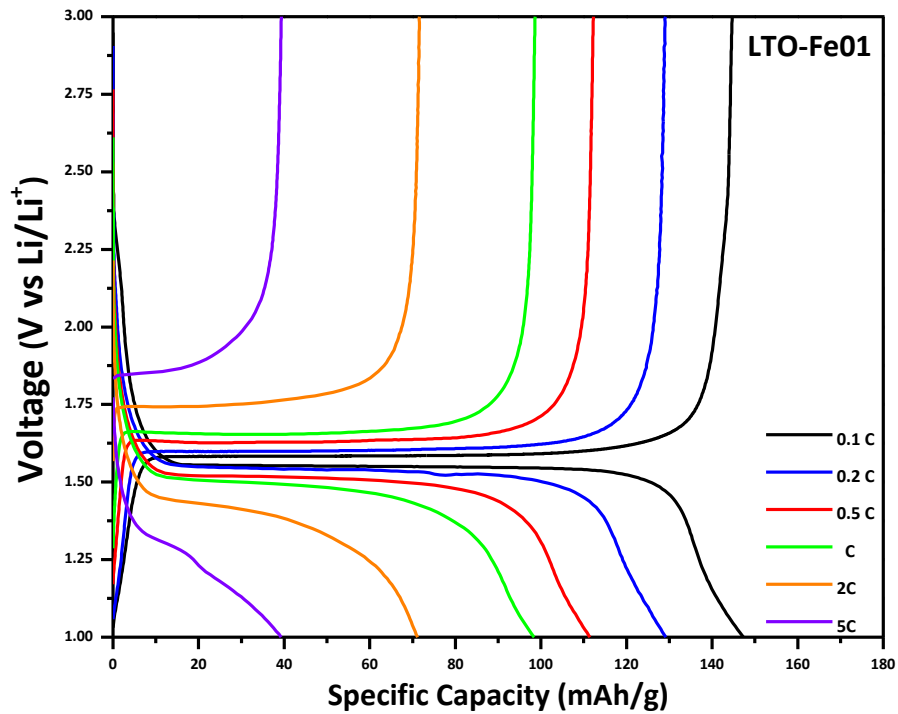


Figura 44. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO-Fe01.

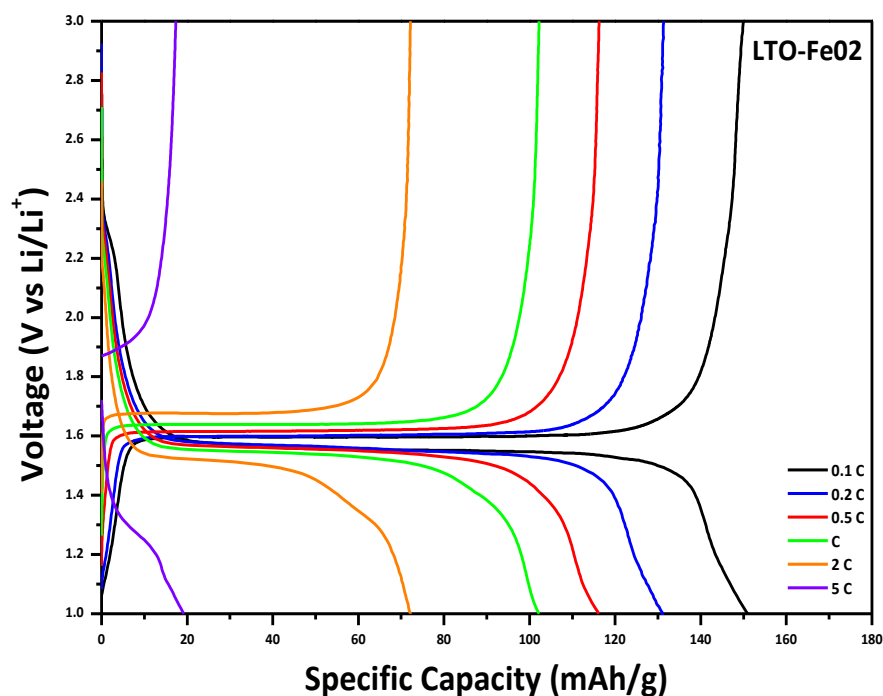


Figura 45. Perfiles de carga-descarga para la batería con electrodo de LTO-FeO₂.

Para los tres compuestos investigados, se obtuvieron curvas de voltaje-capacidad con un comportamiento típico de un proceso de intercalación que tiene lugar a través de un mecanismo de dos fases, el cual se caracteriza por la presencia de dos mesetas muy planas, una para la carga y otra para la descarga, a un voltaje de ~ 1.55 V (vs. Li^+) [84]. Lo anterior ocurre de forma simultánea con la reacción de reducción y oxidación del par $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ en la estructura de la espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Después de analizar los perfiles de descarga, se observa que la longitud de las mesetas disminuye conforme se incrementa la velocidad de ciclado, y como consecuencia también lo hace la capacidad específica. Este comportamiento es

causado por la polarización superficial del electrodo de trabajo, y se hace más evidente a altas tasas de descarga. La polarización del electrodo es un fenómeno que depende de la cinética global del proceso electroquímico, y que a su vez está controlada por la velocidad de difusión del ion litio en estado sólido [85]. La tabla X, muestra los valores de capacidad específica para el primer ciclo de descarga.

Tabla X. *Capacidades específicas de descarga para los materiales sintetizados vía solvotermal, a diferentes velocidades de descarga.*

Tasa de descarga	Capacidad específica		
	LTO	LTO-Fe01	LTO-Fe02
0.1 C	152.30	147.31	150.98
0.2 C	136.42	129.22	131.14
0.5 C	118.06	111.44	116.16
C	106.05	98.39	102.20
2 C	77.44	71.15	71.18
5 C	44.50	39.27	19.22

La mayor capacidad específica se logró en el electrodo de LTO sin dopar. Este comportamiento se debe a que los iones Fe^{3+} no sólo sustituyen los iones Ti^{4+} en la estructura tipo espinela, sino que también se introducen en algunos sitios ocupados por iones litio, de manera que esos sitios electroquímicamente activos ya no están disponibles para que ocurra la intercalación, y el rendimiento del electrodo disminuye [86]. A pesar de ello, los resultados obtenidos en este trabajo son muy próximos a los conseguidos por otros autores utilizando diferentes iones metálicos, tal como se muestra en la tabla XI.

Tabla XI. Capacidades específicas de descarga para LTO dopado con diferentes metales.

Material	Dopante	C _{esp} (mAh/g)	Tasa de descarga	Referencia
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	--	152.30	0.1	*
Li ₄ Ti _{4.9} Fe _{0.2} O ₁₂	Fe ³⁺	150.98		
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	--	168.7	0.1	[87]
Li ₄ Ti _{4.95} Al _{0.05} O ₁₂	Al ³⁺	162.6		
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	--	168	0.1	[88]
Li _{3.94} Ti _{4.98} Cr _{0.03} O ₁₂	Cr ³⁺	171		
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	--	164.5	0.5	[90]
Li _{3.95} La _{0.05} Ti ₅ O ₁₂	La ³⁺	176.8		
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	--	160	0.2	[91]
Li ₄ Ti _{4.85} Cu _{0.15} O ₁₂	Cu ²⁺	140.8		

*Resultado obtenido en este trabajo.

El estudio de ciclabilidad de los electrodos se llevó a cabo registrando la evolución de la capacidad específica de descarga, durante los ensayos de ciclado, a las diferentes velocidades probadas. En estos experimentos, las baterías se sometieron a 6 ciclos de carga-descarga a cada intensidad de corriente, sumando un total de 36 ciclos consecutivos. En la figura 46 se compara el rendimiento electroquímico de las tres baterías probados, en el gráfico se aprecia que los compuestos dopados con hierro presentaron una disminución en los valores de capacidad específica de descarga, comparados con el titanato sin dopar. No obstante, los tres materiales presentaron una buena retención de la capacidad a cada una de las cinéticas impuestas (>98%).

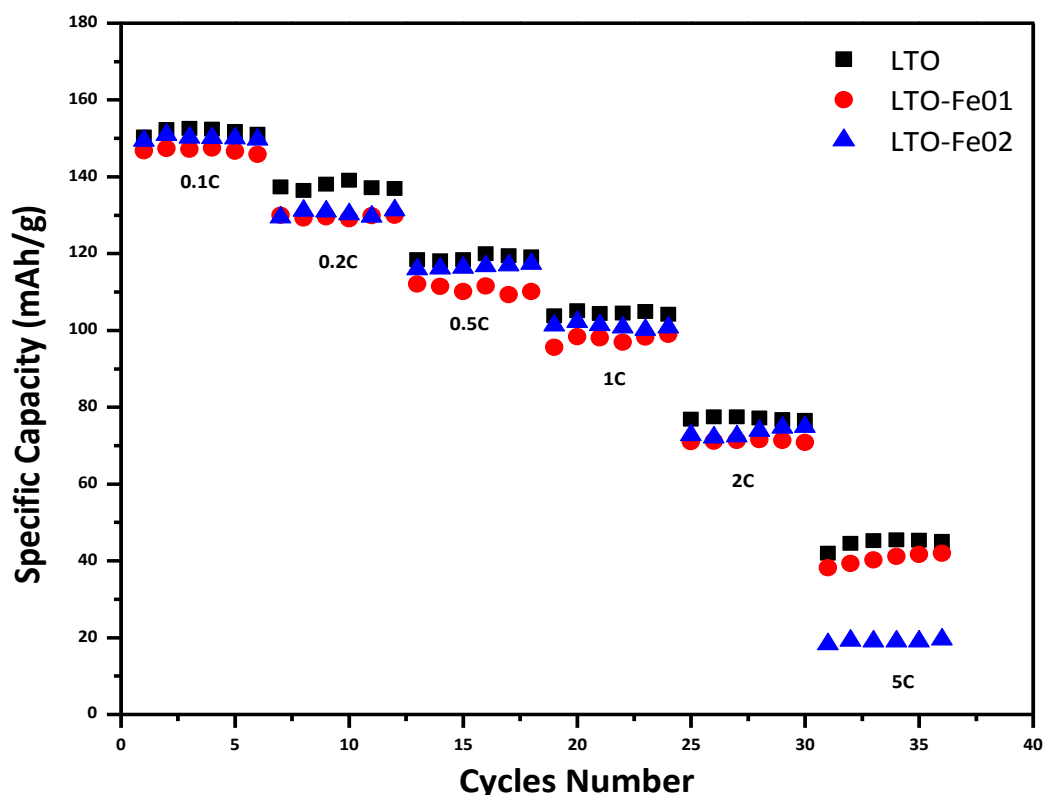


Figura 46. Ciclo de vida de las baterías probadas a diferentes densidades de corriente desde 0.1 C hasta 5 C.

La figura 47 muestra los datos de eficiencia coulombica de las tres baterías probadas, esto es la proporción entre la energía suministrada por el dispositivo con respecto a la energía utilizada para cargarlo. Al analizar este parámetro se observa que los compuestos con hierro (LTO-Fe01 y LTO-Fe02) registraron una eficiencia ligeramente mayor que el electrodo compuesto sin dopar. Los valores de eficiencia coulombica promedio calculados fueron: 96.40 % (LTO), 96.89 % (LTO-Fe01) y 97.32 % (LTO-Fe02). La mayor eficiencia coulombica se alcanzó en el electrodo compuesto

por LTO-Fe02, además fue el que presentó una menor variabilidad en los valores calculados, a todas las condiciones de ciclado probadas.

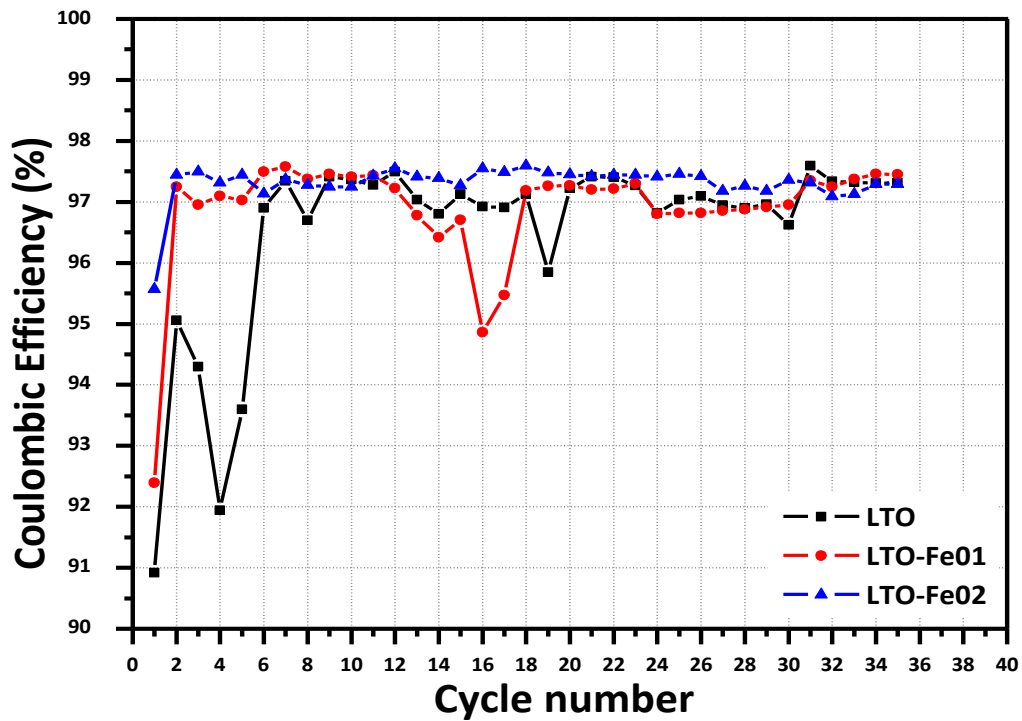


Figura 47. Eficiencia coulómbica de las baterías a diferentes condiciones de ciclado.

Los resultados anteriores nos muestran que, si bien, el dopaje del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ provoca una disminución en la capacidad específica de las baterías, la introducción del hierro en la estructura cristalina contribuye a lograr una mejor eficiencia energética, y conservar la mayor parte de la capacidad específica de descarga inicial.

Como parte final de la caracterización de las baterías se estudió la movilidad del Li^+ en el seno de los materiales que componen los electrodos, por medio del cálculo del

coeficiente de difusión del litio. Este parámetro permite entender los mecanismos de transporte que tienen lugar, así como los procesos cinéticos que ocurren durante la inserción y desinserción del litio. La determinación del coeficiente de difusión se realizó aplicando la técnica de GITT. La Figura 48 muestra las gráficas de pulso-relajación obtenidas para las tres baterías armadas.

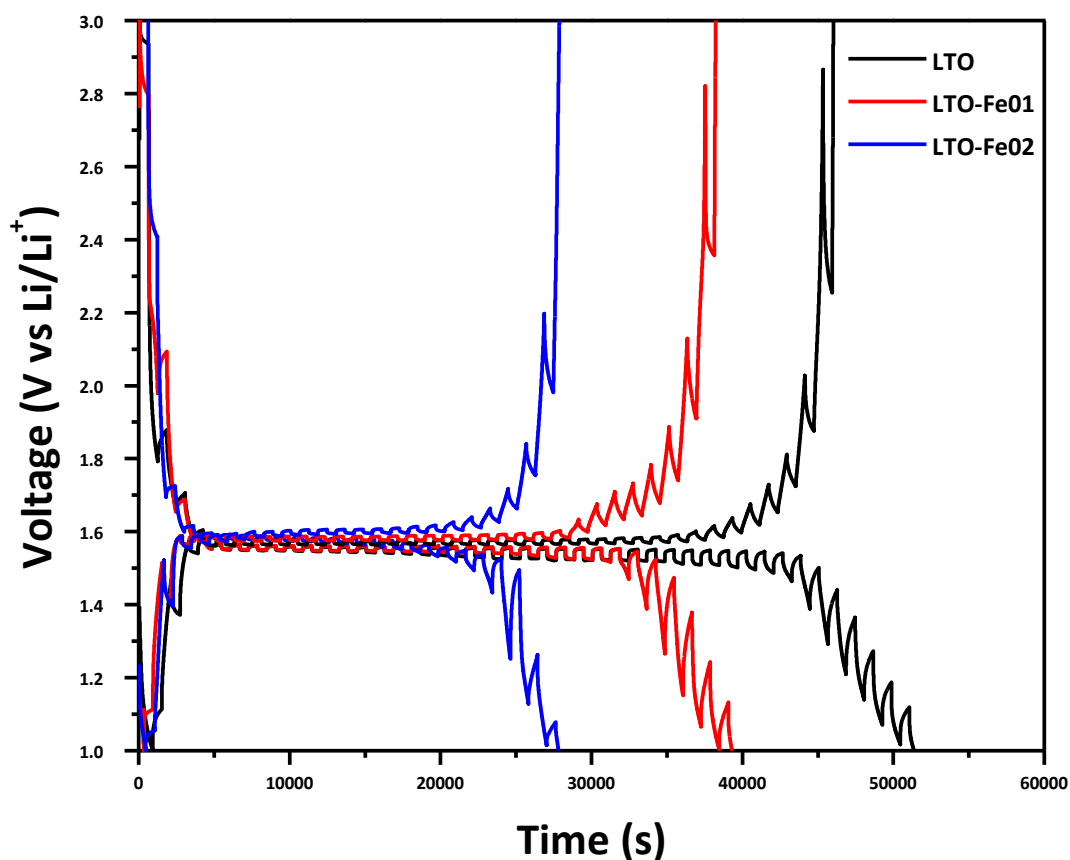


Figura 48. Curvas de pulso-relajación (GITT) para las baterías compuestas por los materiales sintetizados vía solvotermal.

A partir de las gráficas de titulación galvanostática intermitente, se calcularon los coeficientes de difusión del Li^+ en los tres materiales que componen los electrodos, utilizando la Ley de difusión de Fick. Los valores de D_{Li^+} calculados se ubican en un rango de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, para los tres materiales tal como se observa en la tabla XII y figura 49. Estos resultados son similares a los reportados en otros trabajos [92-93]. Además se puede notar que los valores calculados no cambian de manera drástica por efecto de la cantidad de Fe^{3+} añadida, y que la tendencia que siguen es similar a la obtenida en el ciclado galvanostático. En este caso, la disminución en el coeficiente de difusión se atribuye a que los átomos de hierro bloquean la trayectoria para la intercalación y dificultan la inserción del Li^+ .

Tabla XII. Coeficientes de difusión del Li^+ en LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, calculados en el sentido de carga y descarga.

	DESCARGA cm^2/s	CARGA cm^2/s
LTO	1.64×10^{-11}	2.85×10^{-11}
LTO-Fe01	1.50×10^{-11}	2.62×10^{-11}
LTO-Fe02	1.81×10^{-11}	3.01×10^{-11}

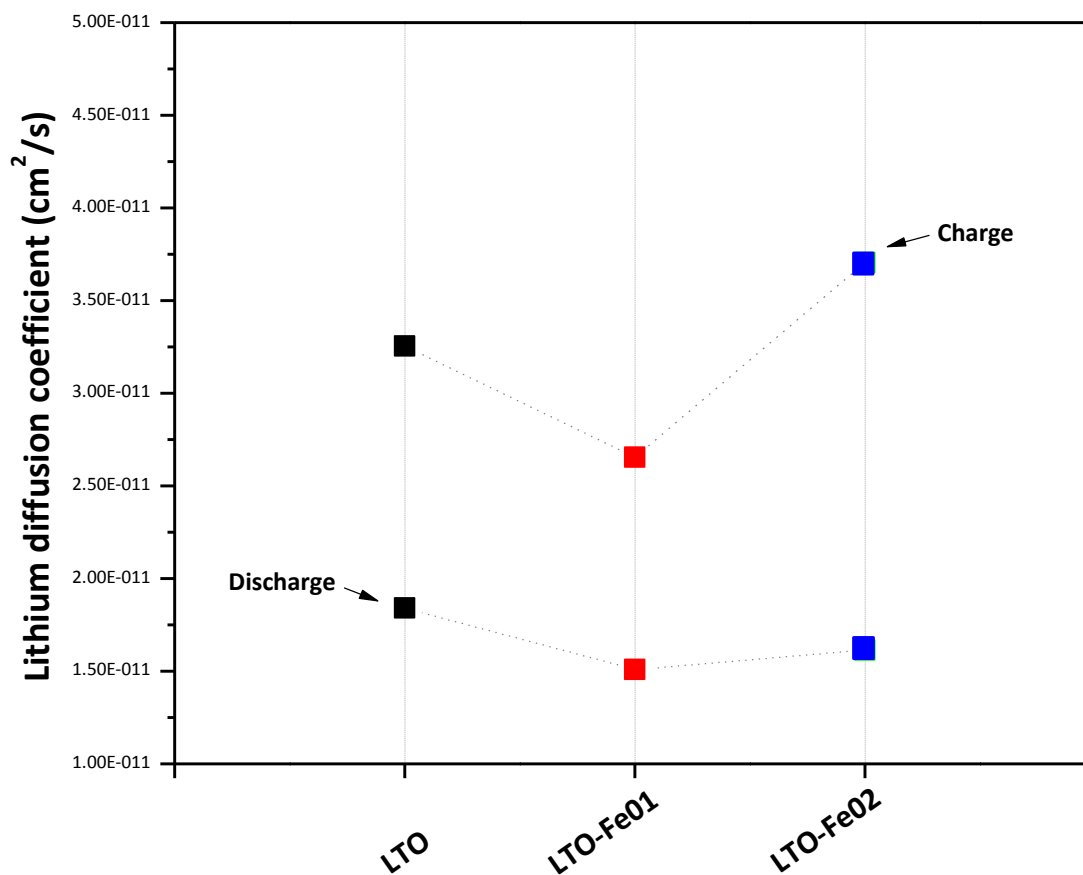


Figura 49. Coeficientes de difusión del Li^+ en LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02, calculado en el sentido de carga y descarga.

Finalmente, en las curvas de GITT se observa que la muestra LTO-Fe02 alcanzó un mayor potencial de descarga, este hecho indica nuevamente que existe una menor resistencia a la transferencia de carga en este electrodo, tal como se discutió en los resultados de impedancia.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

A través de la técnica de electrospinning, se logró la obtención de redes de nanofibras continuas compuestas por $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)/C. Las nanofibras presentaron morfología uniforme y homogénea. Además, el alto número de puntos de coalescencia entre fibras, condujo a la formación de una estructura tridimensional de poros interconectados, que proporciona una gran área superficial.

Tras el proceso de calcinado, las fibras presentaron estructura conformada por pequeños cristales (20 nm), embebidos en una matriz de carbón amorfo. Este tipo de arquitecturas aseguran que exista un contacto más íntimo entre el titanato de litio y la fase conductora de electrones (carbón).

Se logró la síntesis de microsferas de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) vía solvotermal. Las esferas presentaron morfología uniforme y un diámetro promedio de 1.5 μm

La introducción de Fe (III) en el titanato de litio ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) no influyó en la formación de la estructura cristalina tipo espinela, en el rango de concentraciones probadas.

La capacidad específica de descarga de las baterías compuestas por las nanofibras LTO/C fue de 34.37 mAh/g, que representa un 19.64% de la capacidad específica teórica. Este material presentó un efecto de acumulación de carga eléctrica sobre la superficie del electrodo que imposibilitó la adecuada intercalación de los iones litio, y disminuyó considerablemente el rendimiento del dispositivo.

La intercalación de litio en los electrodos sintetizados vía solvotermal, se llevó a cabo a un potencial de 1.55 V (vs Li/Li^+), por medio de un mecanismo de dos fases.

En las muestras dopadas, los átomos de Fe (III) sustituyen tanto átomos de Ti(IV) como de Li, en la estructura $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Lo anterior disminuyó la cantidad de sitios disponibles para la reacción de intercalación, y la capacidad específica de descarga alcanzada.

La presencia del hierro en el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, disminuye la resistencia a los procesos de transferencia de carga y aporta mayor estabilidad estructural, comparada con el compuesto sin dopar.

La presencia de hierro favorece los procesos de transferencia de carga, y disminuye la resistencia total de la celda electroquímica. El electrodo con la mayor conductividad fue el compuesto por $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$.

El mejor rendimiento electroquímico lo presentó el electrodo de titanato de litio sin dopar. Este material es capaz de insertar hasta 2.3 iones de Li^+ por unidad fórmula, generando una capacidad específica de 152.30 mAh/g, tras la primera descarga a 0.1C.

Las baterías LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02 presentaron una eficiencia coulombica >97%, esto significa que la mayor parte de la capacidad específica se conservó durante las pruebas de ciclado y que la reacción de intercalación es altamente reversible.

Los coeficientes de difusión del Li^+ , en los materiales preparados por solvotermal, se ubican en un rango de $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$, estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para los compuestos de titanato.

Finalmente, es posible que los compuestos basados en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y su sustitución con Fe (III), sean materiales prometedores para su aplicación como ánodos en baterías de ion litio, debido a que presentan alta reversibilidad para el proceso de intercalación y buena estabilidad estructural durante el ciclado. Además, el dopaje

con hierro contribuye a que los procesos de transferencia de carga ocurran con mayor facilidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BP Statistical Review of World Energy , Junio 2012.
2. Edwards J.H., Badwal S.P.S, Duffy G.J., Lasich J., Ganakas G. The application of solid state ionic technology for novel methods of energy generation and supply. Solid State Ionics 152-153: 843-852. 2002.
3. Winter M., Brodd R.J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? Chem. Rev. 104(10): 4245-4269. 2004.
4. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. Springer. USA. 1999. ISBN: 0-306-45736-9.
5. Thomas C., Martin C.W. Theory of Ragone plots. Journal of Power Sources 91(2):210-216. 2000.
6. Ragone D. V. Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles. SAE Technical Paper. doi:10.4271/680453. 680453. 1968.
7. Brett C.M.A., Brett A.M.O. Electrochemistry: Principles, Methods and Applications. Wiley. USA. 1993. ISBN: 0-19-855388-9.

8. Cairns E.J. Batteries Overview. Encyclopedia of Energy. Vol.1., Ed. Elsevier, Oxford, 2004.
9. Beck F., Rüetschi P. Rechargeable batteries with aqueous electrolytes. *Electrochimica Acta*. 45(15-16):2467-2482. 2000.
10. Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 69(3-4): 173-183. 1994.
11. Brissot C., Rosso M., Chazalviel J. N., Lascaud S. Dendritic growth mechanisms in lithium/polymer cells. *J. Power Sources* 81–82: 925–929. 1999.
12. Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Advanced Materials* 10(10):725-763. 1998.
13. Brandt K. Historical development of secondary lithium batteries. *Solid State Ionics* 69(3-4): 173-183. 1994.
14. Scrosati, B. Challenge of portable power. *Nature* 373: 557-558. 1995.
15. Scrosati B. History of lithium batteries. *J.Solid State Electrochem.* 15(7 8): 1623 1630. 2011.
16. Cristian J., Stoyanov Z. Materials for lithium batteries. Nanoscience series 3 high technology. Kluwer. USA. 2000.
17. Tarascon J.M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414: 359-367. 2001.

18. Hayner C.M., Zhao X., Kung H.H. Materials for rechargeable Lithium-ion batteries. *Annu. Rev. Chem. Biomo Eng.* 3: 445-451. 2012.
19. Bruce P.G. Energy storage beyond the horizon: Rechargeable lithium batteries *Solid State Ionics*. 179(21-26): 752–760. 2008.
20. Beaulieu L.Y., Eberman K.W., Turner R.L., Krause L.J., Dahn J.R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *J. Electrochem. Solid State* 4(9): A137-A140. 2001
21. Borghols W. J. H., Wagemaker M., Lafont U., Kelder E. M. y Mulder F. M. Size effects in the $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *J. Am. Chem. Soc.* 131:17786-17792. 2010.
22. Aldon L., Kubiak P., Womes M., Jumas J. C., Olivier-Fourcade J., Tirado J. L., Corredor J. I. y Vicente C. P. Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Chem. Mater.* 16:5721-5725. 2004.
23. Nordh T. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies. Tesis de doctorado. Uppsala Universitet. 2013.
24. Colin J. F., Godbole V. y Novak P. In situ neutron diffraction study of Li insertion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Electrochem. Commun.* 12:804-807. 2010.
25. Wolfenstine J. and Allen J. L. Electrical Conductivity and Charge Compensation in Ta doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of Power Sources* 180: 582-585. 2008.

26. Huang S., Wen Z., Zhu X. y Gu Z. Preparation and Electrochemical Performance of Ag Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Electrochemistry Communications*. 6: 1093-1097. 2004.
27. Ronci F., Reale P., Scrosati B., Panero S., Moro P.A., Albertini V.R., Perfetti P., Vergata T., Horowitz R.J. High-Resolution In-Situ Structural Measurements of the $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ "Zero-Strain" Insertion Material. *J. Phys. Chem. B*. 106(12): 3082-3086. 2002.
28. Edwards P.P., Egdell R.G., Fragala I., Goodenough J.B., Harrison M.R., Orchard A.F. y Scott E.G. A study of the spinel materials LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ by photoelectron spectroscopy. *J. Solid State Chem*. 54(2): 127-135. 1984.
29. Colbow K.M., Dahn J.R. y Haering R.R. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ *J. Power Sources*. 26(3-4): 397-402. 1989.
30. Lu H-W. Zeng W, Li Y-S y Fu Z-W. Fabrication and electrochemical properties of three-dimensional net architectures of anatase TiO_2 and spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers. *J. Power Sources* 164(2): 874-879. 2007.
31. Wang L., Xiao Q., Li Z., Lei G., Zhang P. y Wu L. Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fiber as a high-rate electrode material for lithium-ion batteries. *J. Solid State Electrochem*. 16: 3307-3313. 2012.

32. Yuan T., Yu X, Cai R., Zhou Y., Shao Z. Synthesis of pristine and carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their low-temperature electrochemical performance. *Journal of Power Sources* 195(15): 4997-5004.
33. Chen C.H., Vaughey J.T., Jansen A. N., Dees D. W., Kahaian A. J., Goacher T. y Thackeray M. M. Studies of Mg-substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Spinel Electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for Lithium Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 148(1): A102-A104. 2001.
34. Yi T., Jiang L., Shu J., Yue C., Zhu R., and Qiao H. Recent Development and Application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material of Lithium Ion Battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71: 1236-1242. 2010.
35. Gao J., Ying J., Jiang C., Wan C. High-density spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ anode material with good rate capability for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 166(1): 255-259. 2007.
36. Ogihara T., Yamada M., Fujita A., Akao S., Myoujin K. Effect of organic acid on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite powders synthesized by spray pyrolysis *Materials Research Bulletin* 2011, 46(6): 796-800 (2011); Jhan Y. R., Duh J. G. Synthesis of entanglement structure in nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{multi-walled carbon nanotubes}$ composite anode material for Li-ion batteries by ball-milling-assisted solid-state reaction. *Journal of Power Sources* 198: 294-297. 2012; Tang Y., Huang F., Zhao W.,

- Liu, Z., Wan D. *Journal of Materials Chemistry* 22(22): 11257-11260. 2012.
37. Liu H., Feng Y., Wang K., Xie J. Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite by the PVB rheological phase method. *Journal of Physics and Chemistry of Solid* 69(8): 2037-2040. 2008.
38. Huang J., Jiang Z. The preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon nano tubes}$ for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* 53(26): 7756-7759.
39. Li X., Qu M., Huai Y., Yu Z. Preparation and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{carbon}/\text{carbon nano-tubes}$ for lithium ion battery. *Electrochim. Acta* 55(8): 2978-2982. 2010.
40. Li D., Xia Y. Electrospinning of nanofibers: Reinventing the Wheel? *Adv. Mater.* 16(14): 1151-1170. 2004.
41. Ouyang C.Y., Zhong Z.Y. y Lei M.S. Ab iniio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochemistry Communucations.* 9(5): 1107 1112. 2007.
42. Huang Z.M., Zangh Y.Z., Kotaky M., Ramakrishna S. A review on polymer Nanofibers by Electrospinning and their applications in Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 63(15):2223-2253. 2003.
43. Still TJ, Von Recum HA. Electrospinning: Applications in Drug Delivery and Tissue Engineering. *Biomaterials.* 29(13):1989-2006. 2008.

44. Chew S.Y., Wen Y., Dzenis Y., Leong K.W. The role of electrospinning in the emerging field of nanomedicine. *Curr Pharm Des.* 12(36): 4751-4770. 2006.
45. Alario M.A., Migueléz E.M. Materiales inorgánicos bajo presión. *Anales de la Real Sociedad Española de Química* 2: 5-15. 2002.
46. Byrapaa K., Yoshimura M. *Handbook of hydrothermal technology.* L. William Andrew Publishing. USA. 2001.
47. García C. Síntesis de nanopartículas de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ y Al_2O_3 para el desarrollo de sólidos porosos de interés biomédico. Tesis doctoral. Universidad Nacional de Colombia: Medellín. 2009.
48. Palmer D.A., Fernández-Prini R., Harvey A.H. *Aqueous systems at elevated temperatures and pressures.* ed. E. Ltd. 2004, Kidlington, Oxford
49. Demazeau G. Solvothermal Processes: Definition, Key Factors Governing the Involved Chemical Reactions and New Trends. *Z. Naturforsch.* 65b: 999-1006. 2010.
50. Haines J. *Thermal methods of Analysis: Principles, Applications and Problems.* Blackie Academic and Professional. London. 1995.
51. Hatakeyama T., Qinn F.X. *Thermal Analysis. Fundamentals and applications to polymer science.* 2a. edición. John Wiley and Sons. USA. 1999.

52. Skoog D., Holler J. y Nieman T. Principios de análisis instrumental. McGraw Hill. USA. 2001.
53. Cullity B.D. y Stock S.R. Elements of X-Ray Diffraction. 3a. edición. Addison-Wesley Publishing Company. USA. 1956.
54. Feliu S. Técnicas de análisis de superficies por espectroscopia electrónica. Conceptos y aplicaciones generales. Revista de Metalurgia de Madrid. 29(5): 307-319. 1993.
55. William D.B. y Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science. Springer. USA. 1996.
56. Whan R.E. ASM Handbook: Materials characterization. Vol.10 ASM International. 1992.
57. William D.B. y Carter C.B. Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science, 1 st Ed., Springer, USA. 1996.
58. Whan R.E. ASM Handbook: Materials characterization. Vol.10 ASM International. 1992.
59. Macdonald J.R. Impedance spectroscopy. John Wiley & Sons. USA. 1987.
60. MacCallum J.R. y Vincent C.A. Polymers Electrolyte Reviews-I. Elsevier Applied Science. London. 1987.
61. Antaño R. Aplicación de un algoritmo basado en un “modelo de medición” para la detección de errores en las medidas experimentales de impedancia. Tesis de maestría. UAM-I. México. 1997.

62. Cristian J. y Gholam N. Solid State Batteries: Materials Design and Optimization. Kluwer. Boston. 1994.
63. Tarascon J.M. y Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature 414: 359-367. 2001.
64. Weppner W. y Huggins R.A. Determination of the kinetic parameters of mixed conducting electrodes and application to the system Li_3Sb . J. Electrochem. Soc. 124(9): 1569–1578. 1977. Choi Y.M., Pyun S.I., Bae J.S. y Moon S.I. Effects of lithium content on the electrochemical lithium intercalation reaction into LiNiO_2 and LiCoO_2 electrodes. J. Power Sources 56(10): 25-30. 1995. Bae J.S. y Pyun S.I. Electrochemical lithium intercalation reaction of anodic vanadium oxide film. J. Alloys Comp. 217: 52-58. 1995.
65. Metrohm Autolab B.V. Galvanostatic Intermittent Titration Technique. Autolab Application Note BAT03. Disponible en: http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_BAT03.pdf. Marzo 2014.
66. Julien C. Microionics-Solid State Integrable Batteries. Elsevier Science Publishers. Bruselas. 1991.
67. Loría-Bastarrachea M. I., Herrera-Kao W., Cauich-Rodríguez J. V., Cervantes-Uc J. M., Vázquez-Torres H., Ávila-Ortega A. J. Therm. Anal Calorim. 104: 737-742. 2011.

68. Park J. S., Baek S.H., Jeong Y.I., Noh B.Y. y Kim J.H. Effects of a dopant on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a lithium-ion battery anode material. *J. Power Sources* 244: 527-531. 2013.
69. Scharner S. y Weppner W. Cation distribution in ordered spinels of the $\text{Li}_2\text{O TiO}_2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ system. *J. of Solid State Chem.* 134:170-180. 1997.
70. Kleykamp H. Phase equilibria in the Li-Ti-O system and physical properties of Li_2TiO_3 . *Fusion Eng. Design.* 61-62: 361–366. 2002.
71. Izquierdo G., West A.R. Phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$. *Mater. Res. Bull.* 15(11): 1655-1660. 1980.
72. Mikkelsen J.C. Pseudobinary Phase Relations of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. *Journal of the American Ceramic Society.* 63(5-6): 331-335. 1980.
73. Yang L.H., Dong C., Guo Juan. Hybrid microwave synthesis and characterization of the compounds in the Li-Ti-O system. *Journal of Power Sources* 175: 575–580. 2008.
74. Kang E., Jung Y.S., Gi-Heon Kim, Chun J., Wiesner U., Dillon A. C., Kim J. K., Lee J. Highly Improved Rate Capability for a Lithium-Ion Battery Nano- $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Negative Electrode via Carbon Coated Mesoporous Uniform Pores with a Simple Self Assembly Method. *Advanced Functional Materials* 21: 4349-4357. 2011.
75. Gaberscek M., Moskon J., Erjavec B., Dominko R., Jamnik J. The Importance of Interphase Contacts in Li Ion Electrodes: The Meaning of

the High-Frequency Impedance Arc. *Electrochem. Solid-State Lett.* 11(10): A170-A174. 2008.

76. Atebamba J.M., Moskon J., Pejovnik S., Gaberscek M. On the Interpretation of Measured Impedance Spectra of Insertion Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 157(11): A1218-A1228. 2010.
77. Rai A.K., Anh L.T, Park C-J., Kim J. Electrochemical study of NiO nanoparticles electrode for application in rechargeable lithium-ion batteries. *Ceramics International* 39(6): 6611-6618. 2013.
78. Hao Y., Lai Q., Xu Z., Liu X., Ji X. Synthesis by TEA sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery. *Solid State Ionics* 176 (2004-2010): 1201–1206.2005.
79. Hao Y., Yu Q., Lu J.Z., Wang H., Chen Y.D., Ji X.Y. Synthesis and characterization of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material by oxalic acid-assisted sol-gel method. *J. Power Sources* 158(2): 1358–1364. 2006.
80. Du Pasquier A., Laforgue A., Simon P. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl)thiophene asymmetric hybrid electrochemical device. *J. Power Sources* 125(1):95-102. 2004.
81. Atef Y., Shenouda K.R. Murali. Electrochemical properties of doped lithium titanate compounds and their performance in lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* 176(1): 332–339. 2008.

82. Tian B., Xiang H., Zhang L., Li Z., Wang H. Niobium doped lithium titanate as a high rate anode material for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 55(19): 5453-5458. 2010.
83. Wang J. *Analytical Electrochemistry*. Chapter 2. John Wiley & Sons. 2000.
84. Hun-Gi J., Seung-Taek M., Chong S.Y., Seung-Bum S., Kyu Hwan Oh, Khalil A., Scrosati B. and Yang-Kook S. Microscale spherical carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as ultra high power anode material for lithium batteries. **Energy Environ. Sci.** 2011(4):1345-1351. 2011.
85. Ting-Feng Y., Shub J., Yan-Rong Z., Xiao-Dong Z., Rong-Sun Z., An-Na Z. Advanced electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{V}_{0.05}\text{O}_{12}$ as a reversible anode material down to 0 V. *Journal of Power Sources*. 195(1):285–288. 2010.
86. Kubiak P., Garcia A., Womes M., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Lippens P-E., Jumas J-C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe. *Journal of Power Sources*. 119-121:626-630.2003.
87. Jeng-Yu L., Chao-Chia Hsu, Hsin-Ping Ho, She-huang Wu. Sol-Gel synthesis of aluminum doped lithium titanate anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* 87():126-132. 2013.

88. Feixiang W., Xinhai L., Zhixing W., Huajun G. Synthesis of chromium-doped lithium titanate microspheres as high-performance anode material for lithium ion batteries. *Ceramics international* 40(8): 13195-13204.
89. Chun-Chen Y., Huai-Chou H., Lin S.J., Wen-Chen C. Electrochemical performance of V-doped spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite anode in Li-half and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiFePO}_4$ -full cell. *Journal Power Sources*. 258(): 424-433. 2014.
90. Wang D., Zhang C., Zhang Y., Wang J., He D. Synthesis and electrochemical properties of La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for Li-ion battery. *Ceramics International* 39(): 5145-5149. 2013.
91. Jeong E.D., Han H.J., Jung O.K., Ha M.G., Doh C.H., Hwang M.J., Yang H-S, Hong K.S. Characterizations and electrochemical performance of pure and metal-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for anode materials of lithium-ion batteries. *Materials Research Bulletin* 47: 2847–2850. 2012.
92. Ho-Rho Y., Kanamura K. Li^+ ion diffusion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin film electrode prepared by PVP sol–gel method. *J. of Solid State Chemistry* 177(6)2094-2100. 2004.
93. Wunde F., Berkemeier F., Schmitz G. Lithium diffusion in sputter-deposited $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ thin films. *J. Power Sources* 215(5):109-115. 2012.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

RUBÍ AGLAÉ HERNÁNDEZ CARRILLO

Candidato al Grado de

Doctor en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales

Título de Tesis:

Desarrollo de $Li_4Ti_{5-x}Fe_xO_{12}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2), con potencial aplicación como ánodo en baterías ion-litio

Rubí Aglaé Hernández Carrillo nació en Monterrey, Nuevo León, México, el 21 de octubre de 1987, es hija del Sr. Francisco Javier Hernández Carrillo y la Sra. María Nancy Carrillo Palomo. En el año 2009 recibió el título de Licenciado en Química Industrial por la Universidad Autónoma de Nuevo León. En enero de 2010, inició sus estudios de Maestría en Ciencias con orientación en Química de los Materiales en la Universidad Autónoma de Nuevo León. Realizó estancias de investigación en el Centro de Investigación en Nanociencias y Nanotecnología (CIN2, 2011, Barcelona, España), y en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa (UAMI, 2015, Cd. México, México). Se desempeñó como ingeniero de procesos en la empresa ROT Química S.A. de C.V. Es co-autora de tres artículos en revistas científica de alto impacto y ha participado en ocho congresos nacionales e internacionales. Actualmente se desenvuelve como Investigador Asociado en la empresa Vitro Vidrio y Cristal S.A. de C.V., en el desarrollo de recubrimientos nanoestructurados para su aplicación sobre vidrios de control solar en la industria automotriz.

ANEXO A

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2)

En los últimos años se viene manifestando un gran interés por el estudio de la conductividad eléctrica en sólidos conductores iónicos, motivado principalmente por la utilidad de estos materiales en la fabricación de dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

Como se mencionó anteriormente, el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ es un material atractivo para sustituir los ánodos de grafito, ampliamente utilizados en baterías de ion litio, debido a sus características intrínsecas, sin embargo, su aplicación masiva se ha visto frenada por su baja conductividad eléctrica (10^{-13} S/cm) [1]. En la escala de la red cristalina, esta propiedad es necesaria para preservar la neutralidad de carga total durante el transporte del ión litio, mientras que en escala micro- y meso-, una alta conductividad electrónica es deseable para prevenir la polarización del electrodo durante el ciclado.

Con el fin de incrementar la conductividad eléctrica en el LTO, se han reportado diferentes estrategias que involucran modificaciones tanto en la composición, como en la morfología del compuesto, así como la incorporación de una segunda fase con alta

conductividad electrónica (grafeno, nanotubos de carbón, TiO_2 , etc.) [2-3]. En la literatura, existen reportes en donde se manifiesta que el dopaje del $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con iones metálicos (V^{5+} , Nb^{5+} , Zr^{4+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Sn^{2+} , etc.), en los sitios ocupados por titanio y litio, contribuye a mejorar la conductividad eléctrica así como la estabilidad electroquímica de los electrodos [4].

En este trabajo se propone la síntesis de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) vía solvotermal, y se estudió el efecto del dopaje en las propiedades eléctricas. La medición de la conductividad se realizó utilizando un método de corriente directa con cuatro puntas, además se determinó el band-gap de los compuestos por medio de espectroscopia UV-vis.

A1. Conductividad eléctrica de $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$ ($x= 0, 0.1$ y 0.2) por el método Van der Paw.

Las propiedades eléctricas de los materiales ponen de manifiesto su respuesta a la acción de un campo eléctrico aplicado. De acuerdo a la forma como se realizan los mecanismos de conducción eléctrica, un material se pueden dividir como: conductores, aislantes y semiconductores [5]. La conductividad (σ) se define como la facilidad con la que un compuesto transmite una corriente eléctrica, mientras que su inverso, conocido como resistividad eléctrica (ρ), es la magnitud que mide la capacidad de un material para oponerse al flujo de una corriente

eléctrica. Es importante aclarar que el concepto de resistencia de un material no es el mismo que el de resistividad. La diferencia reside en que la resistividad es una propiedad intensiva de cada compuesto, mientras que la resistencia, es un parámetro que depende de la geometría de la probeta utilizada.

El método de Van der Paw es una técnica diseñada para la medición de la resistividad en materiales sólidos. Se utiliza en muestras de forma arbitraria, siempre y cuando tengan un espesor uniforme, y composición homogénea. Requiere el uso de cuatro electrodos, situados en la periferia de la muestra. Por dos de ellos se circula una corriente constante (I), mientras que la diferencia de potencial generada, se mide entre los electrodos restantes (ΔV), evitando así el error debido a la caída de potencial en los contactos eléctricos.

Para muestras en bulto, donde el espaciamiento entre los electrodos es mucho menor que el espesor de la muestra, la resistividad (ρ) vendrá dada por la expresión:

$$\rho = 2\pi tR$$

Donde t , es el espesor de la pastilla y R corresponde a la resistencia del material, y está dada por V/I [6-7].

A1.2. Parte experimental.

La conductividad únicamente se determinó en los compuestos sintetizados vía solvothermal. Para las mediciones se prepararon pastillas mediante prensado isostático de 8000 kg/m². Las dimensiones de las tabletas fueron de 12 mm de diámetro y aproximadamente 1.2 mm de espesor. Antes de los experimentos, las pastillas se sometieron a un proceso de sinterización a 800 °C por 4 h. Posteriormente, en la superficie de las tabletas se colocaron contactos eléctricos con pintura de plata y sobre ellos se conectaron electrodos de cobre para la medición. Los experimentos se hicieron utilizando una fuente de voltaje/corriente pico-amperométrica (Modelo 2400, Keithley Instruments); aplicando un voltaje de 1 μ V-210 V, a temperatura ambiente.

A1.2. Resultados y Discusión.

Los datos de conductividad obtenidos a partir de la prueba de cuatro puntas se presentan en la tabla I, en estos se observa que el compuesto LTO-FeO₂ es el que presentó el valor más alto de conductividad.

Tabla I. Conductividad de los materiales sintetizados vía solvotermal.

Muestra	Conductividad (S/cm)
LTO	1.22×10^{-9}
LTO-Fe01	1.25×10^{-9}
LTO-Fe02	1.89×10^{-9}

Los resultados obtenidos confirman el comportamiento observado en las mediciones de impedancia, en donde quedó expuesto que el proceso de transferencia de carga se favorece en el material con mayor contenido de hierro (LTO Fe02), como consecuencia del aumento de conductividad eléctrica.

Es ampliamente conocido que el titanato de litio es un compuesto eléctricamente aislante. Su estructura electrónica se caracteriza por tener una energía de banda prohibida de 2-3 eV, generada por la diferencia entre los orbitales Ti-3d vacíos y los O-2p ocupados [8]. El dopaje de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con metales de transición, introduce nuevos estados electrónicos que reducen esa brecha energética y favorecen la movilidad de electrones. En el caso de la sustitución con iones pentavalentes (M^{5+}), la conductividad es tipo n debido al exceso de electrones en el orbital Ti-3d. Por el contrario, el dopaje con metales trivalentes (M^{3+}) induce la creación de vacancias, por lo tanto el mecanismo de conducción que tiene lugar es del tipo p.

Para analizar el cambio en el band gap del titanato de litio en función de la cantidad de Fe^{3+} añadida, en la figura 1 se presentan los espectros de reflectancia difusa para los tres compuestos sintetizados.

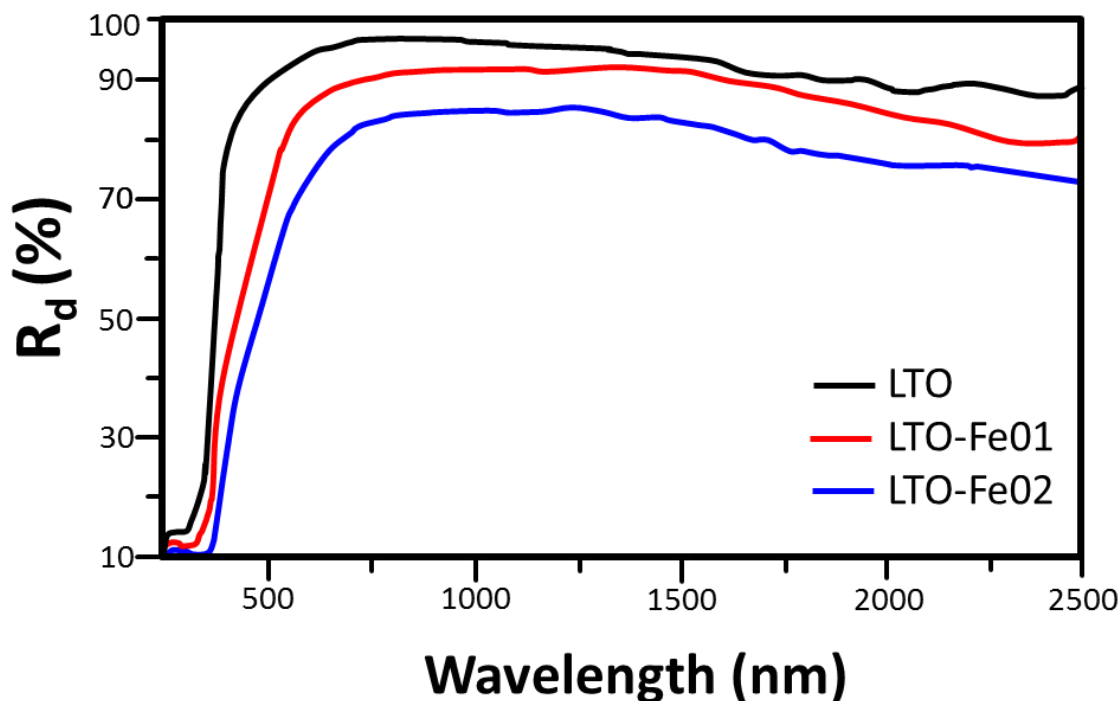


Figura 1. Espectros de reflectancia difusa correspondientes a los compuestos LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02.

Como puede observarse en los tres materiales, la máxima reflexión de energía tiene lugar en la zona comprendida debajo de los 700 nm. El compuesto LTO-Fe02 fue el que presentó la menor reflectancia en el rango del espectro electromagnético analizado, esto significa que el material absorbe una mayor cantidad de energía comparado con LTO y LTO-Fe01.

El cálculo de la brecha de energía se realizó tomando en cuenta la región por debajo de los 800nm, ya que los fotones con mayor longitud de onda no tienen la energía suficiente para promover transiciones electrónicas. En la figura 2 se representa la relación entre el cuadrado del coeficiente de absorción, respecto a la energía del fotón. El ancho de banda prohibida fue estimado por extrapolación de la región lineal con el eje de las abscisas, cuando α tiende a cero [9-10]. La tabla II muestra los valores de la brecha de energía obtenidos para los tres materiales estudiados.

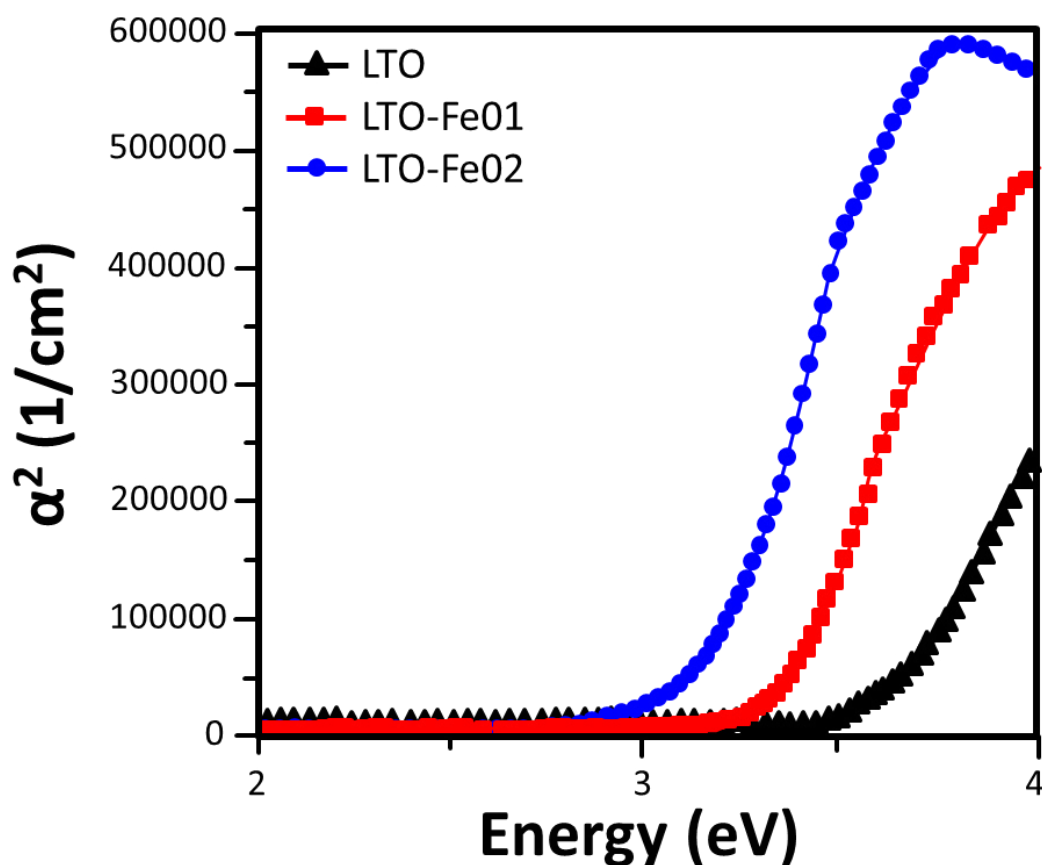


Figura 2. Energía de banda prohibida de las muestras LTO, LTO-Fe01 y LTO-Fe02.

Tabla II. Energía de banda prohibida de los materiales sintetizados vía solvotermal.

Muestra	E_g (eV)
LTO	3.65
LTO-Fe01	3.37
LTO-Fe02	3.19

Para el $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{12}$ (LTO-Fe02) se obtuvo un valor de $E_g=3.19$ eV, que corresponde a una absorción óptica del material alrededor de los 389 nm, y puede ser corroborado en el espectro de reflectancia. Este resultado nos demuestra que el dopaje del titanato de litio con Fe^{3+} , disminuyen la brecha de energía del material e incrementan la conductividad eléctrica. Este efecto se hace más evidente a mayor concentración de hierro.

Referencias

- [1] H. Li, L. Shen, X. Zhang, J. Wang, P. Nie, Q. Che, B. Ding. J. Power Sources 221 (2013) 122-127.
- [2] A. Guerfi, P. Charest, K. Kinoshita, M. Perrier, K. Zaghbi, J. Power Sources 126 (2004) 163-168.
- [3] J. Lim, E. Choi, V. Mathew, D. Kim, D. Ahn, J. Gim, S.H. Kang, J. Kim. J. Electrochem. Soc. 158 (2011) A275-A280.
- [4] Q. Zhang, M. G. Verde, J. K. Seo, X. Li, Y. S. Meng. J. Power Sources 280 (2015) 355-362
- [5] Y. Singh. Int.l J. l Modern Physics: Conference Series 22(2013) 745-756.

- [6] L. J. vanderPauw: Philips Res. Reports 13 (1958) 72.
- [7] R. Chwang, B. J. Smith y C. R. Cowell. Solid state electronics 17 (1974) 1217-1227.
- [8] P.P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, P. Villano, Solid State Ionics 144 (2001) 185-192.
- [9] Kubelka, P., Munk, F. Tech. Phys. 12(1931) 593-601.
- [10] P. Kubelka. J. Opt. Soc. Am. 38(1948) 448-457.