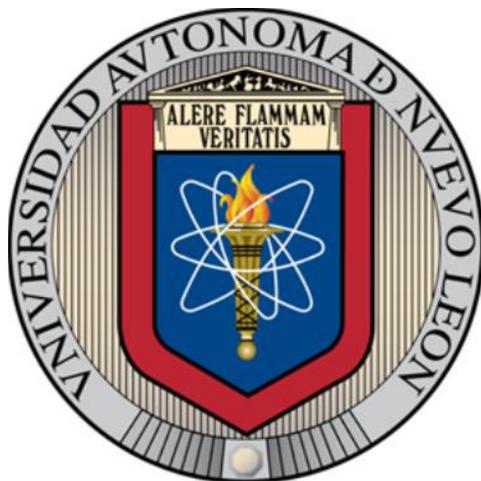


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{Li}_2\text{FESiO}_4/\text{C}$ VÍA MICROEMULSIÓN
BICONTINUA Y SU APLICACIÓN COMO CÁTODO
EN BATERÍAS HÍBRIDAS LI-MG**

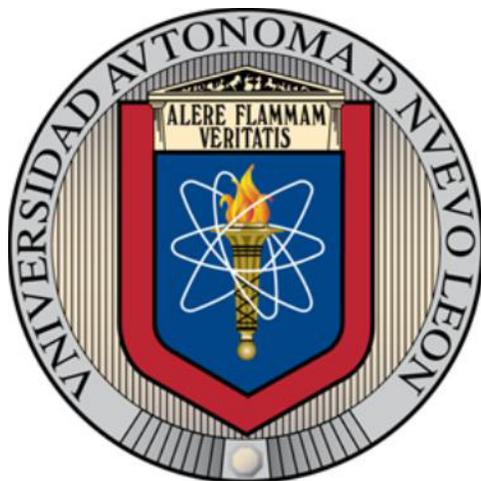
POR

OLGA ESTEFANY GUTIÉRREZ GARZA

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

ENERO, 2018

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



**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ VÍA MICROEMULSIÓN
BICONTINUA Y SU APLICACIÓN COMO CÁTODO
EN BATERÍAS HÍBRIDAS Li-Mg**

Por

OLGA ESTEFANY GUTIÉRREZ GARZA

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

ENERO, 2018

**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ VÍA MICROEMULSIÓN
BICONTINUA Y SU APLICACIÓN COMO CÁTODO
EN BATERÍAS HÍBRIDAS Li-Mg**

Comité de revisión de tesis:

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
Asesor de Tesis

Dra. Margarita Sánchez Domínguez
Co-director de Tesis

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Dr. Luis Carlos Torres González

Dr. Tomás Constantino Hernández García

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

**SÍNTESIS DEL COMPÓSITO $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ VÍA MICROEMULSIÓN
BICONTINUA Y SU APLICACIÓN COMO CÁTODO
EN BATERÍAS HÍBRIDAS Li-Mg**

Comité de aprobación de tesis:

Dra. Lorena Leticia Garza Tovar
Asesor de Tesis

Dra. Margarita Sánchez Domínguez
Co-director de Tesis

Dra. Nora Aleyda García Gómez

Dr. Luis Carlos Torres González

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
Subdirectora de Estudios de Posgrado

AGRADECIMIENTOS

Por todo el apoyo económico y técnico-científico que fue facilitado para el desarrollo de esta investigación financiada por el proyecto SEP-CONACYT CB-2012-01 ref. 189865 y el programa PAICYT-UANL a través de proyectos de investigación IT468-15.

Primeramente agradezco a mi asesora de tesis la Dra. Lorena L. Garza Tovar, por la confianza depositada en mí para el desarrollo de este proyecto, por su tiempo y su apoyo incondicional.

A mi co-directora de tesis, Dra. Margarita Sánchez Domínguez, gracias por sus sugerencias, apoyo y por estar siempre pendiente de mi avance en el desarrollo de este proyecto.

Agradezco a mis padres Sr. Hugo Gutiérrez y Sra. Olga L. Garza por su amor incondicional y por enseñarme con su ejemplo que para cumplir mis metas solamente se necesita paciencia y dedicación. Gracias por todo su esfuerzo y sacrificio en formarme como persona. A mi hermana y amiga Joselyn por sus pláticas al final del día, sigue esforzándote para cumplir tus metas, sé que llegarás muy lejos.

Agradezco a mi prometido Sabas A. Ovalle, por estar conmigo durante este proyecto y etapa de mi vida, verte todos los días fue mi mayor motivación para seguir adelante en las dificultades, gracias por tu paciencia apoyo, por brindarme tus ideas y consejos, te amo.

Quiero agradecer a mis amigas de preparatoria y licenciatura, con quienes a pesar de los años sigo en contacto, gracias por su apoyo.

Agradezco al grupo de trabajo del laboratorio de materiales II quienes estuvieron presentes y fueron de apoyo durante el desarrollo de esta tesis. Gracias Issy, Ale, Ariel, Ricardo, Miguel, Paco, Francisco, Arturo, Roberto Mario, Patricio, Sr. Jorge, Sabas y Nayely.

Gracias a mi comité de tesis, Dr. Tomás Hernández, Dr. Luis Carlos Torres y de manera especial a la Dra. Nora García por su tiempo, apoyo y retroalimentación.

Agradezco al Dr. Enrique Quiroga por apoyo durante la estancia de investigación en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Gracias por adoptarme como un miembro más de su equipo de trabajo, por compartir sus conocimientos de espectroscopia de impedancia electroquímica sin los cuales este proyecto estaría inconcluso. Igualmente mi agradecimiento a todos los miembros del laboratorio de energía especialmente a Paty, Oscar y Mayara por todo el apoyo brindado, les deseo mucho éxito.

DEDICATORIA

A mis padres, hermana y prometido por ser pilar fundamental en todo lo que soy, por su incondicional apoyo.

RESUMEN

Nombre Olga Estefany Gutiérrez Garza Fecha de Graduación: Enero, 2018

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: Síntesis del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ vía microemulsión
bicontinua y su aplicación como cátodo en baterías híbridas
Li-Mg

**Número de páginas: 103 Candidato para el grado de Maestría en ciencias
con orientación en Química de Materiales**

Área de Estudio: Química de Materiales

Propósito y Método del Estudio: La formación de dendritas (litio en forma de aguja) en las baterías de litio, ha llevado al estudio de nuevos sistemas para el almacenamiento de energía. Recientemente se han investigado baterías recargables híbridas Li-Mg como una alternativa en la cual no hay formación de dendritas, además de emplear un ánodo de Mg^0 abundante y de bajo costo. En este proyecto se propuso la síntesis de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ vía microemulsión bicontinua (MEB). El material se caracterizó por análisis DTA, DRX, SEM, espectroscopía FT-IR, espectroscopía Raman y BET. Se realizaron pruebas electroquímicas voltamperometría cíclica, EIS y curvas de carga-descarga en el material como cátodo en baterías híbridas Li-Mg y se comparó con baterías de Li.

Contribuciones y Conclusiones: Se logró sintetizar m- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ vía MEB asistida por tratamiento térmico 550°C , 6 h, N_2 . El contenido de carbón fue de 21.19 % P/P. Se estudió una batería híbrida Li-Mg formada por ánodo de Mg, cátodo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y electrolito APC + LiCl 1 M en una ventana potencial de 0.5 a 2.0 V. La capacidad de descarga fue de 119 mAh g^{-1} a C/15 en el primer ciclo y se estabilizó a $\sim 40 \text{ mAh g}^{-1}$ del ciclo 2 al 10, esto corresponde con la intercalación-desintercalación de un ion Li^+ en la estructura. A modo de comparación, se estudió también una batería de Li empleando, ánodo de Li, cátodo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y electrolito LiPF_6 1 M en EC-DMC, en una ventana de 0.5 a 4.0 V.

La capacidad de descarga a C/10 fue de 331 mAh g^{-1} y 170 mAh g^{-1} para el ciclo 1 y 10 respectivamente, correspondiente con la intercalación-desintercalación de 2 iones Li^+ de la estructura durante los primeros ciclos y posteriormente un ion Li^+ .

FIRMA DEL ASESOR: _____

TABLA DE CONTENIDO

Capítulo	Página
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	
1.1 Introducción.....	1
1.2 Justificación.....	3
1.3 Antecedentes	4
1.4 Análisis Crítico	8
1.5 Aportación científica.....	9
1.6 Hipótesis	9
1.7 Objetivos y metas.....	10
1.7.1 Objetivo General	10
1.7.2 Objetivos Específicos.....	10
1.7.3 Metas académicas	11
1.7.4 Metas Científicas.....	11
Capitulo 2 MARCO TEÓRICO	
2.1 Baterías.....	12
2.1.1 Baterías híbridas Li-Mg	13
2.1.2 Cátodo.....	14
2.1.2.1 Estructura del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	15
2.1.2.2 Mecanismo de inserción de Litio	18
2.1.2.3 Transición de fase de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	20
2.1.2.4 Expansión del volumen en $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	20
2.1.2.5 Propiedades físicas y químicas del Hierro.....	21
2.1,3 Ánodo de Mg.....	22
2.1.3.1 Ánodo de Li vs ánodo Mg.....	23
2.1.3.2 Propiedades físicas y químicas del Magnesio.....	24
2.1.4 Electrolito	26
2.1.4.1 Electrolitos empleados en baterías de magnesio.....	26

Capítulo	Página
2.1.4.2 Electrolitos empleados en baterías híbridas Li-Mg.....	28
2.2 Método de síntesis via microemulsión.....	29
2.2.1 Microemulsión como medio de reacción	30
2.2.2 Microemulsión bicontinua.....	32
2.2.2.1 Surfactantes	32
2.2.2.2 Surfactantes no ionicos.....	33
2.2.2.2.1 Temperatura de inversión de fases	34
2.3 Estrategias para el desarrollo de materiales con mayor desempeño electroquímico.....	35
2.3.1 Adición de carbón como material conductor electrónico	35
2.3.2 Tamaño de partícula	36
2.4 Métodos de caracterización	37
2.4.1 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial (TGA-DTA).....	40
2.4.1.1 Análisis térmico gravimétrico TGA	40
2.4.1.2 Análisis térmico diferencial DTA.....	40
2.4.2 Difracción de rayos X	37
2.4.2.1 Ecuación de Scherrer.....	37
2.4.3 Microscopía electrónica de barrido SEM.....	38
2.4.4 Espectroscopía infrarroja	41
2.4.5 Espectroscopía Raman.....	43
2.4.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	44
2.4.7 Absorción atómica.....	46
2.5 Caracterización electroquímica	48
2.5.1 Voltamperometría cíclica.....	48
2.5.2 Pruebas galvanostáticas	49
2.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	51

Capítulo 3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales.....	53
3.2 Métodos	54

3.2.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ vía microemulsión bicontinua.	54
3.2.2 Manejo y disposición de residuos	54
3.3 Caracterización	56
3.3.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA)	56
3.3.1 Difracción de rayos X (XRD)	56
3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	57
3.3.4 Espectroscopia infrarrojo.....	57
3.3.5 Espectroscopia Raman	57
3.3.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET)	58
3.3.7 Absorción atómica.....	58
3.4 Caracterización electroquímica	59
3.4.1 Voltamperometría cíclica.....	60
3.4.2 Experimentos galvanostáticos.....	61
3.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)	61

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización	62
4.1.1 Análisis Térmico DTA.....	63
4.1.2 Difracción de rayos X en polvos.....	64
4.1.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	69
4.1.4 Espectroscopia infrarrojo.....	71
4.1.5 Espectroscopia Raman	71
4.1.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET)	73
4.1.7 Absorción atómica.....	75
4.2 Caracterización Electroquímica en una batería Li-Mg.....	76
4.2.1 Voltamperometría cíclica.....	76
4.2.2 Pruebas galvanostáticas	78
4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	84
4.3 Caracterización Electroquímica en batería de Li°	85
4.3.1 Voltamperometría cíclica.....	86

Capítulo	Página
4.3.2 Pruebas galvanostáticas	87
4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica	90
Capítulo 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	
5.1 Conclusiones.....	92
5.1 Recomendaciones.....	93
REFERENCIAS	95
APÉNDICES	102
APÉNDICE A. Polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	103

LISTA DE TABLAS

Tabla

Página

Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y su aplicación como cátodo en baterías de Li°	7
--	---

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

Tabla 2.1 Cambio en el volumen de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	21
Tabla 2.2 Propiedades del hierro	22
Tabla 2.3 Propiedades del magnesio.....	25
Tabla 2.4 Vibraciones presentes en SiO_4	25

Capítulo 3 MATERIALES Y MÉTODOS

Tabla 3.1 Composición teórica de la microemulsión..5¡ Error! Marcador no definido.	
Tabla 3.2 Disposición de residuos.....	55

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.1 Absorción atómica del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ tratamiento térmico a 550°C , 6 h, N_2	76
Tabla 4.2 Valores de voltaje correspondientes a los eventos en la batería Li-Mg: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ APC + LiCl 1M Mg°	78
Tabla 4.3 Capacidades específicas de descarga para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ a diferentes tasas de carga-descarga.....	81
Tabla 4.4 Resistencias y CPE obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes.....	85
Tabla 4.5 Valores de voltaje correspondientes a los eventos en la batería de Li: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ LiPF_6 1 M en EC:DMC Li°	87
Tabla 4.6 Capacidad específica de descarga para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	89

Tabla	Página
Tabla 4.7 Resistencias y CPE obtenidos por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes.....	91

APÉNDICE

Tabla A Parámetros de red de los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$	103
--	-----

LISTA DE FIGURAS

Figura

Página

Capítulo 2 MARCO TEÓRICO

Figura 2.1 Diagrama de una batería de ion Li..... 12

Figura 2.2 Esquema general de una batería híbrida Li-Mg..... 1 **¡Error! Marcador no definido.**

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones. Figura 2.4

Caminos de difusión de iones Li^+ en $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 18

Figura 2.5 Posiciones favorables de adsorción para Li (001) y Mg (0001).. 24

Figura 2.6 Estructura de un surfactante etoxilado (Synperonic 91/5..... 34

Figura 2.7 Difracción de rayos X producida por un cristal..... 28

Figura 2.8 Interacción de la muestra y las partículas emitidas a distinta profundidad..... **¡Error! Marcador no definido.1**

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones. Figura 2.10

Tipos de vibraciones moleculares..... 42

Figura 2.11 Origen de la dispersión de Rayleigh y Raman **¡Error! Marcador no definido.4**

No se encuentran elementos de tabla de ilustraciones. Figura 2.13

Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica..... **¡Error! Marcador no definido.7**

Figura 2.15 Voltamperograma cíclico 48

Figura 2.16 Esquema de la valoración galvanostática intermitente (GITT)50

Figura 2.17 Diagrama de Nyquist (a); diagrama de Bode (b)..... 52

Capítulo 3 MATERIALES Y MÉTODOS

Figura 3.1 Microemulsión composición C1 (a) inestable, (b) estable..... 54

Figura 3.2 Conformación de la celda para las pruebas electroquímicas... 60

Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Figura 4.1	Curva DTA del producto obtenido por microemulsión.....	63
Figura 4,2	Primera derivada de la curva de DTA para el producto obtenido por microemulsión	6; Error! Marcador no definido.
Figura 4.3	Difractogramas de la síntesis C1 del compuesto a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sin tratamiento térmico, b) calcinado a 550 °C, 3 h N_2 , c) calcinado a 550 °C, 6 h, N_2 , d) patrón reportado para m- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ PDF 01-080-7250	67
Figura 4.4	Difractograma de la síntesis C2 del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ a) calcinado a 550 °C, 3 h, N_2 , C2, b) m- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ PDF 01-080-7250, c) Li_2SiO_3 PDF 00-029-0828 y d) LiFeO_2 PDF 00-017-0938	68
Figura 4.5	Imagen SEM de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a 550 °C, 3 h, N_2 , C1	69
Figura 4.6	Imagen SEM de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N_2 , C1	69
Figura 4.7	Espectro FT-IR de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N_2 , C1	70
Figura 4.8	Espectro Raman de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido a 550 °C durante 6 h en N_2	71
Figura 4.9	Isoterma de adsorción-desorción de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ – 3 h.....	73
Figura 4.10	Isoterma de adsorción-desorción de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ – 6 h 7; Error! Marcador no definido.	
Figura 4.12	Voltamperogramas de u na batería Li-Mg: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4 / \text{C}$ APC Mg°	77
Figura 4.13	Perfiles de carga-descarga a C/5 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ APC + LiCl 1 M Mg°	79
Figura 4.14	Perfiles de carga-descarga a C/10 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ APC + LiCl 1 M Mg°	79
Figura 4.15	Perfiles de carga-descarga a C/15 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ APC + LiCl 1 M Mg°	80

Figura 4.16 Capacidad vs Numero de ciclo para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ APC + LiCl 1 M Mg° a diferentes tasas de carga-descarga	81
Figura 4.17 Diagramas dQ / dV vs voltaje para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ APC + LiCl 1 M Mg° a C/5	82
Figura 4.18 Diagrama de Nyquist de una batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ APC+ LiCl 1 M Mg°	8; Error! Marcador no definido.
Figura 4.19 Voltamperograma de una batería de Li: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ LiPF_6 1 M en EC:DMC Li°	86
Figura 4.20 Perfiles de carga-descarga a C/10 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ LiPF_6 1M en EC:DMC Li°	88
Figura 4.21 Capacidad vs número de ciclo a C/10 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ LiPF_6 1M en EC:DMC Li°	89
Figura 4.22 Diagrama de Nyquist de una batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ LiPF_6 1M en EC:DMC Li° ; valores experimentales (negro) simulación (azul)	91

APÉNDICE

Figura A Diagrama esquemático de las transiciones de fase de los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ al modificar la temperatura y presión	103
---	-----

NOMENCLATURA

APC	Electrolito PhMgCl 1 M con AlCl ₃ 0.4 M en THF
BET	Brunauer, Emmett and Teller
CV	voltamperometría cíclica
DTA	Análisis térmico diferencial
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
TGA	Análisis termogravimétrico
DME	Dimetiléter
DRX	Difracción de rayos X
EC	Etilencarbonato
GITT	Titulación galvanostática intermitente
M	Cualquier metal de transición; i.e. Fe, Mn, Ti, etc.
NC	Número de coordinación
PTFE	Politetrafluoroetileno
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopía electrónica de barrido)
TEOS	Tetraethyl orthosilicate (ortosilicato de tetraetilo)
THF	tetrahidrofurano

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

El creciente consumo de dispositivos electrónicos portátiles, así como el interés por el uso de fuentes de energía limpia como la energía solar y eólica, han promovido la búsqueda de sistemas para el almacenamiento de energía que sean eficientes y sostenibles^[1, 2].

Las baterías de litio son ampliamente utilizadas para almacenamiento de energía, sin embargo, presentan la formación de dendritas (litio en forma de aguja) después de varios ciclos de carga-descarga ocasionando corto circuito y limitando los ciclos de vida de la batería. Por lo tanto, es necesaria la búsqueda de alternativas que solucionen este problema^[3-5]

El magnesio es el 7° elemento más abundante en la corteza terrestre (fracción de abundancia de 2.76×10^{-2}), posee bajo costo (1-1.5 USD/lb), capacidad energética aproximadamente el doble en comparación con el litio debido a su naturaleza divalente ($Mg = 3833 \text{ mAh/cm}^3$ vs $Li = 2046 \text{ mAh/cm}^3$).

Además, a diferencia del Li el Mg no forma dendritas, lo cual constituye un problema de seguridad que en las baterías de litio sigue siendo una cuestión perjudicial a pesar de los diferentes enfoques desarrollados^[1,2,5].

Recientemente se han investigado baterías recargables híbridas Li-Mg como una posible alternativa para el almacenamiento de energía debido a que combinan las ventajas del empleo de Li^+ como cátodo proporcionando rápida intercalación además del uso de Mg metálico como ánodo el cual no forma dendritas.

Diversos autores han desarrollado baterías híbridas Li-Mg empleando LiMo_6S_8 , TiS_2 , LiFePO_4 y TiO_2 como material del cátodo^[6-9].

Se ha demostrado mediante EDS, SEM y DRX que en las baterías híbridas Li-Mg, el Mg no interviene en las reacciones electroquímicas en el cátodo, (debido a que no se ha observado contenido apreciable de éste). En el cátodo se lleva a cabo la intercalación-desintercalación del ion Li^+ . Mientras que en el ánodo se lleva a cabo la reacción de oxidación-reducción de Mg^0 ^[6-9].

A pesar de que las baterías híbridas Li-Mg se han reportado como prometedoras, debe tenerse en cuenta que la combinación de un ánodo de magnesio y cátodo de litio, no necesariamente garantiza un par electroquímico reversible con rendimiento superior.

De acuerdo a lo anterior, el desarrollo de materiales con potencial aplicación como cátodos en baterías híbridas Li-Mg es un campo de investigación prometedor. En este trabajo se plantea el desarrollo de una batería híbrida a partir de un ánodo de magnesio y cátodo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

1.2 Justificación

El almacenamiento de energía electroquímica eficiente es fundamental para el desarrollo de fuentes de energía alternativas.

El enorme interés hacia el desarrollo de sistemas para almacenamiento de energía y las características de las baterías de litio tales como alta densidad de energía, baja tasa de auto-descarga, ausencia de efecto memoria, etc. han colocado a las baterías de litio como la tecnología mayormente empleada en muchos dispositivos electrónicos portátiles (teléfonos celulares, cámaras fotográficas, laptops, herramientas eléctricas, etc.), automóviles híbridos y redes eléctricas domésticas.

Las baterías híbridas litio-magnesio son una alternativa prometedora para su aplicación en el almacenamiento de energía por muchas razones, ya que combinan las ventajas del magnesio como ánodo (abundancia natural en la corteza terrestre, bajo costo, estabilidad en el ambiente, capacidad volumétrica) con las ventajas de intercalación rápida de un cátodo de litio.

En la búsqueda de materiales catódicos, el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ha sido reportado como cátodo prometedor para su aplicación en baterías de litio debido a su excelente estabilidad química, térmica, de ciclado y seguridad, además, Fe y Si son abundantes en la corteza terrestre, no son tóxicos y poseen bajo costo.

En este trabajo, se propone la síntesis del material $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, vía microemulsión bicontinua así como la evaluación de su desempeño electroquímico en su aplicación como cátodo en una batería híbrida litio-magnesio.

El interés de este trabajo de investigación radica en realizar aportaciones del desempeño de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ como cátodo en una batería híbrida litio-magnesio un campo de estudio poco abordado y altamente prometedor.

1.3 Antecedentes

Numerosos materiales han sido estudiados para su uso como cátodo en baterías de litio, incluyendo óxidos metálicos, sulfuros metálicos, polianiones, etc. La investigación sobre los compuestos tipo polianión como cátodos en baterías de litio ha despertado notable interés desde su uso exitoso en 1997, al reportarse mayor estabilidad en el cátodo en comparación con los óxidos de elementos de metales de transición debido a que se comportan como un grupo aceptor de electrones atrayendo la densidad electrónica mediante los enlaces covalentes ejerciendo una acción contraria a un nivel relativamente alto de electronegatividad^[3].

El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es un compuesto polianión, posee excelente estabilidad química, térmica, de ciclado y seguridad impartidas por el grupo SiO_4 unido

covalentemente. Además, Fe y Si son abundantes en la corteza terrestre, poseen bajo costo y baja toxicidad.

El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ posee una capacidad teórica de 166 mAh/g por ion Li^+ intercalado, equivalente a la capacidad de LiCoO_2 y LiFePO_4 empleados comercialmente^[9-11].

A continuación, se describen brevemente los avances en el campo de las baterías híbridas.

Yagi *et al.* en el 2014 reportaron una batería híbrida Li-Mg con cátodo de LiFePO_4 (capacidad teórica 169 mAhg^{-1}), ánodo de Mg° y electrolito PhMgCl 1.00 M, LiBF_4 0.20 M ó 0.40 M, AlCl_3 0.20 M en tetrahidrofurano (THF). Se realizaron ciclos de carga-descarga a C/10 (donde C = capacidad o carga eléctrica Q extraída, y en el denominador se coloca el tiempo en horas en el cual se realiza el proceso, 10 h en este caso) se obtuvo una capacidad de 124 mAh/g y 78 mAhg^{-1} en el 1° y 2° ciclo, la disminución en la capacidad se atribuyó a la descomposición del electrolito debido a la reacción de BF_4^- con el PhMgCl para dar B(Ph)_4 ^[7].

Cheng *et al.* en el 2014 reportaron una batería híbrida Li-Mg con cátodo de Mo_6S_8 sintetizado vía sal fundida, ánodo de Mg° y electrolito PhMgCl 1 M con AlCl_3 0.4 M en THF conocido como APC al cual se añadió LiCl 1 M. Se realizaron ciclos de carga-descarga en una ventana de potencial de 0.4 a 2.2 V a C/10, se obtuvo una capacidad de 128 mAhg^{-1} y 100 mAhg^{-1} en el ciclo 1 y 3000, respetivamente. El electrolito demostró estabilidad para la ventana de potencial estudiada,

además mediante la caracterización por SEM, DRX, EDS, no se observó la presencia de dendritas^[6].

Yoo *et al.* en 2015 reportaron una batería híbrida Li-Mg con cátodo de TiS_2 comercial, ánodo de Mg° y electrolito APC 0.4 M + LiCl 1.0 M en THF. Se realizaron ciclos de carga-descarga a C/10 la capacidad en el 1er ciclo fue de 220 mAhg^{-1} . Realizaron una comparación empleando el mismo material en el cátodo, ánodo de Li° y electrolito LiPF_6 1M en etilen carbonato-dimetil carbonato (EC-DMC). Se observó físicamente que no hay transferencia de material entre el cátodo y el ánodo, es decir las reacciones ocurren de manera independiente. Además, la batería con ánodo de Mg° no mostró corto circuito en los primeros 300 ciclos, lo cual sucedió con la batería con ánodo de Li en el ciclo ~ 100 ^[9].

También se ha reportado el uso del electrolito $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 0.5 M, LiBH_4 1.5 M en dimetiléter de tetraetilenglicol (tetraglima) en una batería híbrida Li-Mg por Su *et al.* en el 2015 empleando TiO_2 (anatasa) como cátodo (capacidad teórica 335 mAhg^{-1}) y ánodo de Mg° . Se realizaron ciclos de carga-descarga a C/5, se obtuvo una capacidad de 155.8 mAhg^{-1} y 148.9 mAhg^{-1} en el 1° y 2° ciclo^[8].

El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ha sido sintetizado por diferentes métodos, estado sólido, sol-gel, hidrotermal (solvotermal), microondas, spray pirolisis, combustión. En la tabla 1.1 se muestra el método, condiciones de síntesis, tamaño de partícula y capacidad reportada por diversos autores en su aplicación como cátodo en baterías de litio.

Tabla 1.1. Síntesis de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y su aplicación como cátodo en baterías de Li° .

Método	T / t (°C/h)	Morfología	Tamaño (nm)	Capacidad (mAhg ⁻¹)/ J	Ref.
Estado sólido	650/10	Aglomerada	—	144.8/0.1	Guo <i>et al.</i> 2009 ¹³
	700/15	Redondeada	200	102/—	Popovich <i>et al.</i> 2014 ¹⁴
	700/10	Aglomerada	100	142/1.0/100	Huang <i>et al.</i> 2012 ¹⁵
Sol-gel	650/10	Mesoporosa	20–30	163/0.06	Zhou <i>et al.</i> 2013
	600/10	Aglomerada	15	187/0.1	Qu <i>et al.</i> 2015 ¹⁶
Hidrotermal / solvothermal / supercrítico	150/92	Flor	20–50	130/0.1	Komaba <i>et al.</i> 2007 ¹⁷
	650/10	Esferas huecas	0.5–2 μm	152/0.05	Xu <i>et al.</i> 2015 ¹⁸
	600/6	Hot-dog	200	150/—	Dippel <i>et al.</i> 2012 ¹⁹
	200/72	Esférica	~20	136/0.2	Zhang <i>et al.</i> 2012 ²⁰
	180/192	Shuttle jerárquico	31.8	159.4/0.01	Yang <i>et al.</i> 2013 ¹²
	600/10	3D jerarquía porosa	~60	170/0.1	Yang <i>et al.</i> 2015 ²¹
	380/0.5	Barra	20–80	177/0.01	Devaraju <i>et al.</i> 2013
Microondas	650/6	Nanoesfera	~20	148/0.05	Muraliganth <i>et al.</i> 2010 ²²
	700/20	Aglomerada	—	116.2/0.05	Peng <i>et al.</i> 2009 ²³
Spray pirolisis /combustion/ hidroquímico	700/10	Esférica	1–5 μm	123/1.0	Zeng <i>et al.</i> 2015 ²⁴
	600/4	Esférica	65	154/0.05	Shao <i>et al.</i> 2012 ²⁵
	800/10	Aglomerada	29	130/0.06	Dahbi <i>et al.</i> 2012 ²⁶

Se propuso como método de síntesis la microemulsión bicontinua. Las microemulsiones son sistemas coloidales en los cuales dos líquidos inicialmente inmiscibles (agua y aceite) coexisten en una sola fase debido a la presencia de una monocapa de moléculas de surfactante que las estabiliza. Los precursores y el agente precipitante se encuentran embebidos en gotas nanométricas que reaccionan entre sí para formar nanopartículas. Este método de síntesis emplea temperatura y presión cercana a la ambiental^[27-31].

Se ha reportado la síntesis de Li_2SiO_3 via microemulsión agua en aceite (w/o); por Kulkarni *et al.* y tratamiento térmico a 800 °C y 4 h, a partir de TEOS, LiOH y Triton X-100 (surfactante), hexanol (co-surfactante) en ciclohexano y agua. Se

obtuvieron partículas de 4-12 nm. La síntesis de Li_2SiO_3 sirve como base para considerar que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ puede ser sintetizado vía microemulsión bicontinua, utilizando precursores y agentes precipitantes solubles en la fase acuosa^[32].

En el presente trabajo, considerando lo expuesto anteriormente se propuso una nueva batería híbrida Li-Mg empleando cátodo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, ánodo de Mg° y PhMgCl con AlCl_3 y LiCl en THF como electrolito.

1.4 Análisis Crítico

La búsqueda de materiales para el almacenamiento y conversión de energía constituye un desafío global. Las baterías híbridas Li-Mg son una alternativa prometedora para su aplicación en el almacenamiento de energía. Los ánodos de magnesio se han reportado como prometedores para su empleo en baterías debido a su abundancia en la corteza terrestre, bajo costo, capacidad y no formación de dendritas. A la fecha, el electrolito PhMgCl con AlCl_3 0.4 M y LiCl 0.1 M en THF ha sido empleado como el principal electrolito en baterías híbridas Li-Mg debido a sus características de estabilidad electroquímica y deposición reversible de Mg.

El desarrollo de nuevos compuestos con aplicación como electrodos en baterías han llevado al descubrimiento de estructuras polianiónicas las cuales permiten una fácil intercalación de los iones durante los procesos de carga y descarga, un

ejemplo de ello son los silicatos. Diversos autores reportan que el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ es un material prometedor para su aplicación como cátodo en baterías de ion litio.

El $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ha sido sintetizado mediante los métodos cerámico tradicional, solvotermal, hidrotermal asistido con etilenglicol y sol-gel Pechini, sin embargo, se espera que al emplear el método de microemulsión bicontinua se obtenga un material de tamaño nanométrico con mejores propiedades electroquímicas, capacidad específica y estabilidad en proceso de ciclado, en comparación con el material en bulto, lo cual se atribuye a un mejor contacto entre el electrodo y el electrolito, permitiendo el transporte electrónico y de iones litio a través de trayectorias más cortas.

1.5 Aportación científica

Construir y probar una batería híbrida Li-Mg utilizando como cátodo el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y como ánodo Mg° metálico.

1.6 Hipótesis

El compósito $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ sintetizado vía microemulsión bicontinua asistida por tratamiento térmico presenta capacidad específica adecuada para su aplicación como cátodo en baterías híbridas Li-Mg.

1.7 Objetivos y Metas

1.7.1 Objetivos General

Evaluar el desempeño electroquímico de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido por microemulsión bicontinua asistida por tratamiento térmico en su aplicación como cátodo en una batería híbrida Li-Mg.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ mediante microemulsión bicontinua asistida por tratamiento térmico.
- Caracterizar los materiales obtenidos por DRX, DTA-TGA, SEM, RAMAN, FTIR.
- Ensamblar baterías híbridas Li-Mg tipo botón empleando el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ como cátodo.
- Evaluar los procesos de inserción electroquímica de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ en una batería híbrida Li-Mg mediante experimentos galvanostáticos.
- Evaluar los fenómenos de transferencia de carga en la batería híbrida Li-Mg mediante EIS.

1.7.3 Metas Académicas

- Obtener el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.
- Publicar al menos 1 artículo científico en una revista indexada.
- Exposición del trabajo desarrollado en un congreso nacional o internacional.

1.7.4 Metas Científicas

- Realizar aportaciones a la ciencia básica respecto al estudio de materiales con estructura tipo $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ y su desempeño en la aplicación como cátodo en baterías híbridas Li-Mg.
- Desarrollar la capacidad para la preparación de materiales y su aplicación en baterías híbridas Li-Mg.

CAPITULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Baterías

Una batería es un dispositivo que almacena energía química para convertirla en energía eléctrica y viceversa. Una batería está formada por un cátodo (electrodo positivo), ánodo (electrodo negativo) separados por un aislante eléctrico e inmersos en un electrolito. Al descargar una batería, las reacciones electroquímicas que corresponde a la oxidación en el ánodo y reducción en el cátodo provocan la transferencia de iones a través de la interface y electrones a través de un conductor externo (de ánodo a cátodo) originando una corriente eléctrica, por consiguiente, la conversión de energía química en energía eléctrica, durante la carga de la batería ocurre el proceso contrario. La Figura 2.1 muestra el esquema general de una batería durante la descarga^[33, 34].

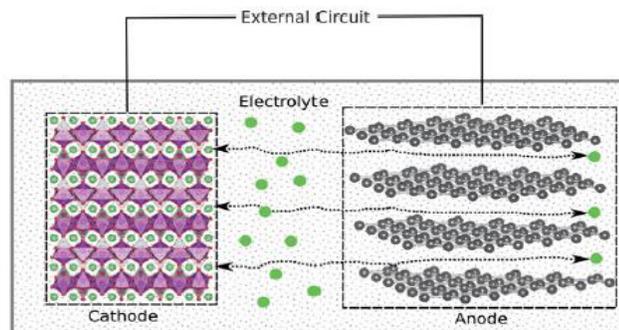


Figura 2.1 Diagrama de una batería de ion Li.

2.1.1 Baterías híbridas Li-Mg

En el 2000 Aurbach *et al.* propusieron el empleo de una batería recargable de magnesio (Mg) como alternativa a las baterías de litio (Li) debido a que funcionan mediante el mismo fenómeno de intercalación-desintercalación. La batería consistía de ánodo de Mg^0 , cátodo de $Mg_2Mo_6S_8$, electrolito de $PhMgCl$ con $AlCl_3$ 0.4 M en THF^[2,5,35].

Sin embargo, se reportó que la transferencia de iones Mg^{2+} durante la carga y descarga en las baterías de Mg posee lenta movilidad en comparación con la intercalación-desintercalación de iones Li^+ o Na^+ , debido a la fuerte polarización del ion divalente Mg^{2+} ^[1,2].

Recientemente se han investigado baterías recargables híbridas Li-Mg que combinan las ventajas de ánodo de Mg^0 y la rápida intercalación de ion Li^+ como cátodo. La idea de emplear múltiples iones en el mismo dispositivo electroquímico es análoga a la pila de Daniell de Zn^0-Cu^0 en 1836.

En la batería Li-Mg se emplea un electrolito de magnesio al cual se adiciona una sal de litio, en el cátodo se llevará a cabo la reacción de intercalación-desintercalación de Li^+ debido a que el Mg^{2+} difunde varios órdenes de magnitud más lento en comparación con Li^+ , mientras que en el ánodo tiene lugar la deposición / disolución de Mg^{2+}/Mg debido al potencial redox 0.67 V superior al

potencial de Li^+ / Li , (Figura 2.2). En consecuencia se obtiene una batería de alto voltaje y alta capacidad^[37,36,37].

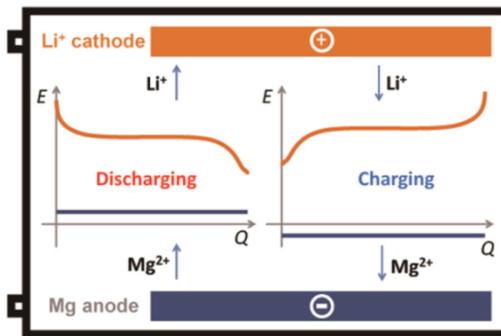


Figura 2.2 Esquema general de una batería híbrida Li-Mg.

2.1.2 Cátodo

El material del cátodo juega un papel muy importante en términos de costo, seguridad, energía y potencia en una batería. Se han empleado algunos cátodos como óxidos con fórmula general LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{etc.}$) constituidos por capas; óxidos de fórmula general LiM_2O_4 ($M = \text{V}, \text{Mn}, \text{etc.}$), que cristalizan en una estructura de espinela; compuestos que contienen polianiones LiM_xO_n ($X = \text{B}, \text{P}, \text{Si}; M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{etc}$) de estructura tipo olivino.

Los compuestos tipo polianión han ganado mayor importancia en los últimos años debido a que estabilizan la estructura al atraer la densidad electrónica mediante los enlaces covalentes y ejercer una acción contraria a un nivel relativamente alto de electronegatividad^[33].

A continuación, se proporcionan las características deseables de un material para su empleo como cátodo de inserción en una batería de litio.

- La reacción de intercalación-desintercalación de litio debe ser reversible, con un mínimo o ningún cambio en la estructura, proporcionando mayor número de ciclos.
- El compuesto de intercalación debe poseer buena conductividad electrónica y de iones litio para reducir al mínimo la polarización. La conductividad de iones litio y electrones depende de la estructura cristalina, la disposición geométrica de los poliedros MX_n , la interconexión de los sitios de litio, configuración electrónica, posiciones relativas y energías del M^{n+} y X^{n-} (M = Metal, X = anión).
- La energía redox del cátodo y el ánodo debe estar dentro de la ventana de potencial del electrolito.
- El compuesto de intercalación debe ser de bajo costo, amigable con el ambiente, estable química y térmicamente.

2.1.2.1 Estructura del Li_2FeSiO_4

El ortosilicato Li_2MSiO_4 es isoestructural al fosfato de litio tetrahédrico (Li_3PO_4).

El Li_2FeSiO_4 posee una estructura cristalina hexagonal distorsionada, los iones Li, Fe y Si ocupan la mitad de los sitios tetrahédricos de iones oxígeno, evitando el intercambio entre los pares de sitios tetrahédricos.

El Li_2MSiO_4 posee seis polimorfos, en los cuales los tetraedros formados por el catión se encuentran acomodados de distinta manera, Figura 2.3, los polimorfos de Li_2MSiO_4 se describen a continuación.

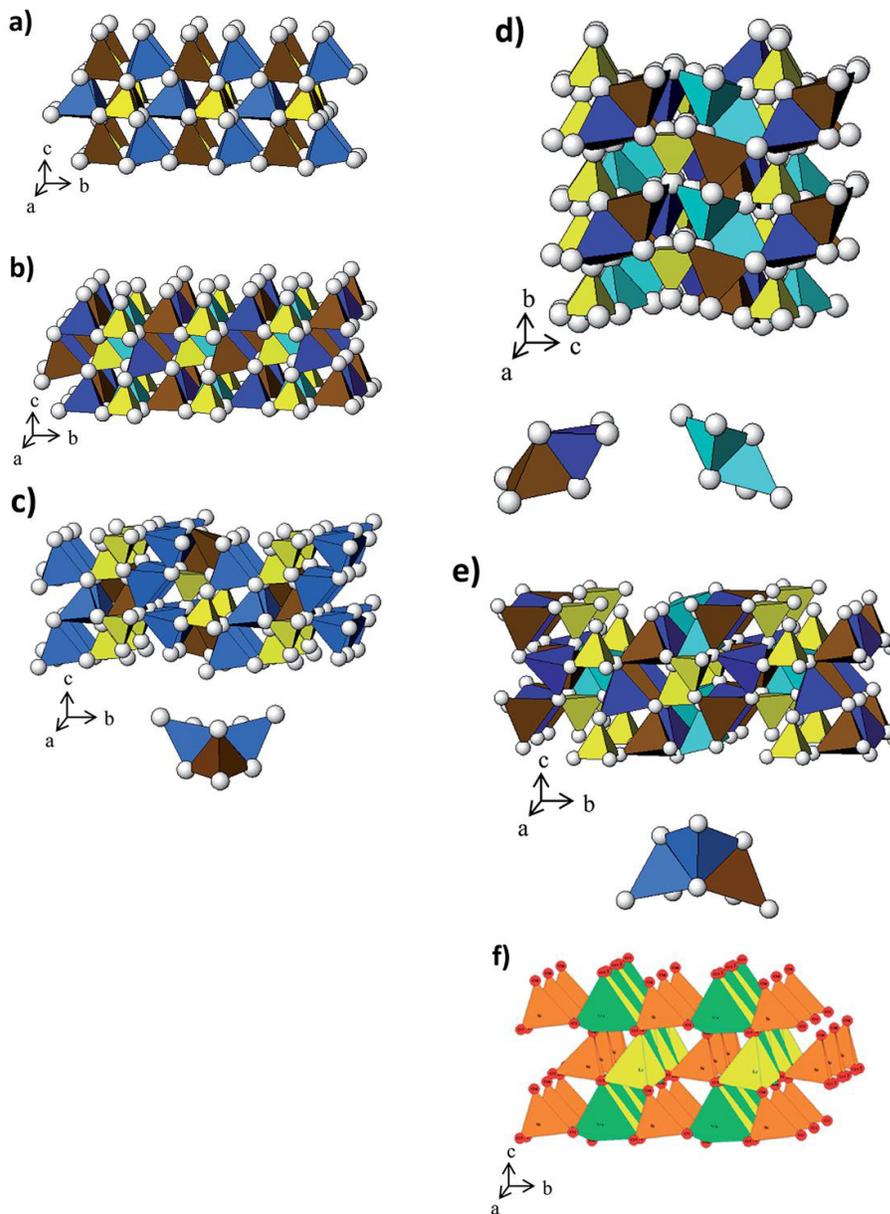


Figura. 2.3. Estructuras de Li_2MSiO_4 : (a) ortorrómbica β_{II} ($Pmn2_1$); (b) ortorrómbica β_I ($Pbn2_1$, $Pna2_1$); (c) ortorrómbica γ_{II} ($Pmna$, $Pmnb$, $Cmca$); (d) monoclinica γ_S ($P2_1/n$, $P2_1$); (e) monoclinica γ_0 ($P2_1/n$); (f) monoclinico Pn . SiO_4 (amarilla); MO_4 (café/verde); LiO_4 (azul/naranja); tetraedros azul claro y oscuro representan sitios Li distintos.

En la estructura ortorrómbica β_1 ($Pbn2_1$, $Pna2_1$); Figura 2.3 (a) todos los tetraedros apuntan hacia la misma dirección y comparten las esquinas; en el eje a se encuentran cadenas LiO_4 y cadenas alternadas MO_4 y SiO_4 . En la estructura inversa β_{II} ($Pmn2_1 -I$), todos los tetraedros apuntan en la misma dirección a lo largo del eje c/b y comparten las esquinas. Los tetraedros SiO_4 están aislados unos de otros y comparten las esquinas con los tetraedros de LiO_4 y $(Li/Fe)O_4$. Esta es la configuración más estable a baja temperatura.

Estructura ortorrómbica β_{II} ($Pmn2_1$) Figura 2.3. (b) todos los tetraedros apuntan en la misma dirección; a lo largo del eje b se ubican cadenas LiO_4 y MO_4 , alternadas a cadenas LiO_4 y tetraedros SiO_4 .

Estructura ortorrómbica γ_{II} ($Pmna$, $Pmnb$, $Cmma$); Figura 2.3. (c) los tetraedros están dispuestos en grupos de tres, el tetraedro central apunta en dirección opuesta a los dos tetraedros exteriores con los que comparte bordes según la secuencia de Li-M-Li.

Estructura monoclinica γ_s ($P2_1/n$, $P2_1$); Figura 2.3. (d) la mitad de los tetraedros apunta en direcciones opuestas, contiene pares de tetraedros LiO_4/MO_4 y LiO_4/LiO_4 que comparten bordes.

Estructura monoclinica γ_0 ($P2_1/n$); Figura 2.3. (e) es similar a la estructura γ_{II} , los tetraedros están dispuestos en grupos de tres compartiendo los bordes de acuerdo a la secuencia de Li-Li-M.

La estructura monoclinica (P_n): de la Figura 2.3. (f) es similar a la estructura ortorrómbica β_{II} ($Pmn2_1$), que es una forma metaestable de Li_2MnSiO_4 y puede convertirse a β_{II} por encima de 370 °C. Los tetraedros MnO_4 y SiO_4 apuntan en la misma dirección paralela a el eje c .

En el ap A se muestra un diagrama de las transiciones de fase de los polimorfos de Li_2FeSiO_4 al modificar la temperatura y la presión, además de los parámetros de red reportados^[38].

Entre los diversos polimorfos la estructura ortorrómbica es más estable que la estructura monoclinica^[38,39].

2.1.2.2 Mecanismo de inserción de litio

Araujo *et al.* y Armstorng *et al.* reportaron las vías de movilidad de Li^+ en Li_2FeSiO_4 considerando una estructura ortorrómbica^[10].

Se encontraron dos caminos de difusión a) los iones Li^+ se mueven en zig-zag entre las capas de Si-Fe-Si, Figura 2.4. (a); b) los iones Li^+ atraviesan los tetraedros de FeO_4 y SiO_4 en línea recta a lo largo del eje a , Figura 2.4. (b).

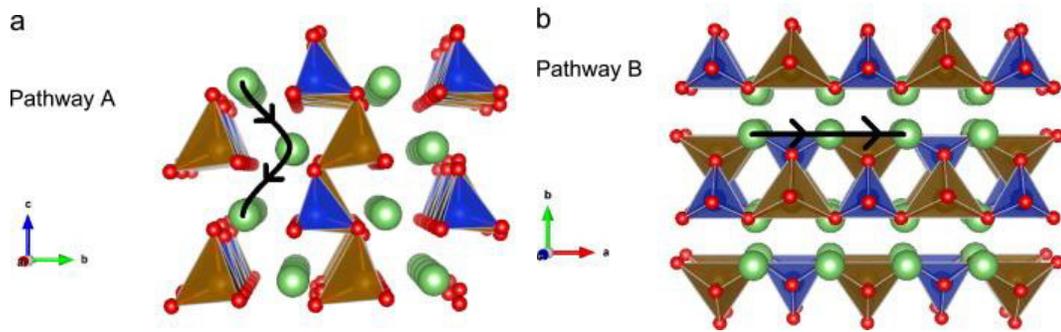


Figura 2.4. Caminos de difusión de iones Li^+ en $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; (a) Li^+ se mueve en zig-zag. (b) difusión lineal de Li^+ a lo largo del eje a . FeO_4 tetraedros café, SiO_4 tetraedros azul; Li^+ verde.

Araujo *et al.* reportan una energía de activación de 0.98 eV y una distancia de 3.70 Å recorrida por los iones Li^+ mediante la vía A (zig-zag), mientras que para la vía en línea recta B, la energía de activación es 0.88 eV y distancia de 3.74 Å. Armstorng *et al.* reportan una energía de activación de 0.91 eV y una distancia de 3.03 Å recorrida por los iones Li^+ mediante la vía A (zig-zag), mientras que para la vía B (línea recta) la energía de activación es 1.55 eV y distancia de 3.03 Å.

Para la difusión en el LiFeSiO_4 semilitado también se consideraron los mismos caminos de difusión, pero con incremento del 2% de la energía de activación.

Durante la difusión mediante la vía A (zig-zag) un ion Li^+ es repelido electrostáticamente por dos átomos de Fe y dos átomos de Si. En la difusión a través de la vía B (línea recta) la repulsión electrostática se produce por un átomo de Fe y un átomo de Si.

Por lo tanto, a pesar de que la barrera de energía mediante la vía A es menor, la repulsión electrostática es menor para la vía B y se considera ésta como la vía de migración de Li⁺.

2.1.2.3 Transición de fase de Li₂FeSiO₄

Durante la primera descarga del estado litiado (Li₂FeSiO₄) a deslitiado (LiFeSiO₄) ocurre un reordenamiento estructural irreversible, de fase monoclinica (P2) a ortorrómbica inversa (Pmn21, β)^[40].

La transición implica el intercambio de algunos sitios de M y Li acompañada de una caída de potencial. En todos los casos se observó que la fase ortorrómbica se conserva después de los ciclos.

La transformación estructural depende de la tasa de ciclado, densidad de corriente aplicada, temperatura y presión. Por ejemplo, Armstrong *et al.* reportaron la transición a 50 °C en C/16; Chen *et al.* reportaron la transición a 30°C en C/20.

2.1.2.4 Expansión del volumen en Li₂FeSiO₄

Saracibar *et al.* y Zhang *et al.* en 2012 reportaron mediante cálculos de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) el cambio en volumen para la extracción del

1° y 2° ion Li^+ de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ para los polimorfo $\text{Pmn}2_1$, $\text{P}2_1/n$, Pmnb . Los resultados se resumen en la tabla 2.1^[41,42].

Tabla 2.1. Cambio en el volumen de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Estructura	Extracción 1° Li	Extracción 2° Li
Pmn2₁	1.5%	11%
P2₁/n	-2.5%	3%
Pmnb	1%	7%

Se determinó que hay un pequeño cambio en la longitud de enlace Si-O durante la extracción de Li^+ para todos los polimorfos, lo cual sugiere que el fuerte enlace covalente contribuye a la estabilidad estructural durante la desintercalación de Li^+ , al mismo tiempo hay una disminución de la longitud de enlace Fe-O debido a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} .

2.1.2.5 Propiedades físicas y químicas del Hierro

El hierro es que el segundo metal más abundante en la corteza terrestre (fracción en la corteza terrestre 6.2×10^{-2}). Posee baja solubilidad como óxido de hierro en agua ($2,3 \cdot 10^{-8}$ mol/L o $1,3 \cdot 10^{-3}$ mg/L). Los minerales principales de hierro son la magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), siderita (FeCO_3), limonita ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y piritas de hierro (FeS_2). Algunas de las propiedades de hierro se resumen en tabla 2.2^[43].

Tabla 2.2. Propiedades del hierro

Número atómico	26
Peso molecular g/mol	55.847
Isótopos	Fe 54, 56, 57, 58
Electronegatividad (Pauling)	1.83
Radio metálico (Å)12 coordinado	1.26
Radio iónico (Å) Fe(II) Fe (III)	0.61,0.78 (espin bajo y alto) 0.55, 0.645 (espin bajo y alto)
Punto de fusión (K)	1811
Punto de ebullición (K)	3134
Densidad (293 K) g/cm³	7.874
Resistividad eléctrica (293 K) Ω cm	9.71x10 ⁻⁸
Coefficiente linear de expansión térmica (K⁻¹)	12.3x10 ⁻⁶

2.1.3 Ánodo de magnesio

En los últimos años el magnesio ha ganado popularidad como potencial ánodo en baterías de Mg⁰ y de iones Li⁺, debido a que es más barato y abundante que el Li⁰[2].

El magnesio posee una capacidad farádica de 2.205 Ah/g, es decir, teóricamente ofrece una gran cantidad de electrones por unidad de masa para generar corriente. Sin embargo, otras características deseables son:

- 1) Potencial de descarga negativo, es decir, el ánodo de magnesio posee capacidad de entregar electrones para el suministro de energía.

2) Tiempo de activación corto, lo cual significa que el potencial de descarga puede llegar rápidamente en el estado estacionario en el curso de la descarga^[44].

2.1.3.1 Ánodo de litio vs ánodo magnesio

Una de las ventajas del empleo de Mg° como ánodo es que a diferencia del Li° , no forma dendritas. Li° y Mg° difieren en número de coordinación y estructura, Li° posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo (NC 8), mientras que Mg° posee una estructura hexagonal compacta (NC 12).

Li° y Mg° poseen energía cohesiva similar 1.61 eV/atom y 1.50 eV/átomo, respectivamente, pero al considerar la coordinación en el enlace metal-metal, la energía de Mg° es superior al Li° , indicando una tendencia para la formación de aglomerados de Mg° que no se presenta en Li° .

A partir de la determinación de la superficie más estable y energía superficial en Mg° y Li° , se reportó que en Li la superficie más estable posee índices (001), (011) y (111), la energía superficial en el plano (001) es de 0.46 J/m², mientras que en el Mg° la superficie más estable en el plano (0001) tiene una energía superficial de 0.52 J/m².

En la Figura 2.5 se observa la adsorción en un hueco cuádruple en el plano (001) del Li° y la adsorción en un hueco triple en el plano (0001) en el Mg° , por lo tanto,

aunque ambos valores de energía son similares debido a la coordinación superior en Li° la adsorción es más fuerte en Mg° .

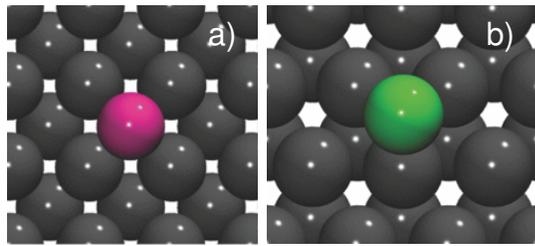


Figura 2.5. Posiciones favorables de adsorción para
a) Li° (001) y b) Mg° (0001).

La velocidad de difusión más lenta del Mg° vs Li° permite la formación estructuras superficiales suaves en la cuales los átomos pueden formar capas superficiales completas, por su parte, la mayor velocidad de difusión de Li° resulta en estructuras más ásperas y de baja dimensionalidad, (1D) dendritas.

En resumen, se ha reportado que la estructura cristalina, energía de cohesión, adsorción y difusión, contribuyen a la ausencia de dendritas en baterías de Mg° y la preferencia hacia el crecimiento de dendritas en las baterías de Li° ^[45, 46].

2.1.3.2 Propiedades físicas y químicas del magnesio

El magnesio (Mg) tiene número atómico 12, forma parte de la familia de los metales alcalinotérreos. Es un metal suave y de color plateado, reacciona con agua, aunque no tan rápidamente como los metales alcalinos, para formar $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Al encontrarse finamente dividido se quema en aire produciendo una

llama blanca y deslumbrante. Algunas de las propiedades físicas del magnesio se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Propiedades del magnesio

Número atómico	12
Peso molecular g/mol	24.305
Isótopos	Mg 24, 25 y 26
Electronegatividad (Pauling)	1.31
Radio atómico (Å)	1.60
Punto de fusión (K)	923
Punto de ebullición (K)	1363
Densidad (293 K) g/cm³	1.738
Resistividad eléctrica 293 K Ω cm)	43 Ω
Dureza (M)	2.5

El magnesio es el séptimo elemento más abundante en la corteza terrestre, se encuentra en más de 60 minerales, Dolomita- $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$, Magnesita (MgCO_3), Brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$, Carnallita ($\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Talco ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) y olivino $[(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4]$ etc.

El Mg° es el tercer elemento más abundante en agua de mar, por ello se puede obtener mediante de la recuperación de MgCl_2 a partir de agua de mar con $\text{Ca}(\text{OH})_2$, o también mediante calentamiento de Dolomita, $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ con $\text{FeSi}^{[47]}$.

2.1.4 Electrolito

El término electrolito se refiere a una solución conductora iónica (medio para el transporte de carga en forma de iones) consistente en un disolvente y una sal. Un electrolito líquido no acuoso ideal debe poseer las siguientes propiedades^[48].

- Alta conductividad (3×10^{-3} a 2×10^{-2} S/cm) en un amplio intervalo de temperatura.
- Amplia ventana de potencial, 1.5 V a 4.5 V.
- Baja presión de vapor.
- Buenas propiedades de solvatación para los iones.
- Buena estabilidad química y térmica.
- Baja toxicidad, biodegradable y bajo costo.

2.1.4.1 Electrolitos empleados en baterías de magnesio

Debido a la reactividad del magnesio con agua y oxígeno, la investigación de los electrolitos para baterías de magnesio se desarrolló tomando como referencia a los electrolitos no acuosos empleados en baterías de litio.

Al investigar electrolitos no acuosos se encontró que en las baterías de magnesio el empleo de percloratos, triflatos y LiPF_6 en disolventes orgánicos como acetonitrilo, carbonato de propileno o N,N-dimetilformamida, la sal se reduce por

el Mg metálico y se deposita en la superficie del electrodo (pasivación) inactivándolo, de manera que ya que no fuera electroquímicamente reversible^[2]. Los electrolitos a base de reactivos de Grignard en éteres, como THF, fueron los primeros en demostrar una deposición electroquímica reversible, sin embargo, con muy baja conductividad iónica, decenas de $\mu\text{S} / \text{cm}$ y ventana de estabilidad electroquímica de 0.5 a 1 V vs Mg° .

Aurbach *et al.* en 2008 reportan que el uso de electrolitos a partir de sales organomagnesio en éter son electroquímicamente estables y permiten la deposición de Mg de forma reversible. Se probó un amplio espectro sustituyentes de la fórmula $\text{R}_x\text{MgCl}_{2-x}$ y $\text{R}_y\text{AlCl}_{3-y}$ (R = metilo, etilo, butilo, y t-butilo, N- $(\text{SiCH}_3)_2$; $0 < x < 2$, $0 < y < 3$). Concluyeron que las reacciones ácido-base de Lewis entre los reactivos de magnesio y aluminio resultan en la reacción de transmetalación, en el que los ligandos de cloruro residen principalmente en el núcleo de magnesio y los ligandos orgánicos están unidos a aluminio, sólo si no hay exceso de ligandos orgánicos. La especie exacta existente en equilibrio depende de parámetros como la relación entre los componentes de la solución, la relación Al / Mg influye en la conductividad iónica (la relación Al / Mg determina si la especie en solución es iónica o neutra), la relación Cl / R modifica la ventana de la estabilidad electroquímica, (cuanto mayor es la relación de Cl / R más ancha es la ventana de la estabilidad electroquímica, es decir, la solución será más resistente a electrooxidación por sales organometálicas, además, es menor la densidad de electrones en el núcleo de Al-C. Por lo tanto, los ligandos orgánicos que no contienen enlaces C-H tales como metilo, t-butilo, fenilo y hexametildisilazida

(HMDS), no pueden formar dobles enlaces (C=C) y se espera que sean más estables hacia la oxidación. Además, la relación disolvente, concentración total y la temperatura también influyen^[49].

Aurbach *et al.* identificaron que el electrolito de la reacción de PhMgCl con AlCl₃ 0.4 M en THF conocido como (APC), posee bajo sobrevoltaje < 0.2 V, ventana electroquímica de 3 V y conductividad específica de 2×10^{-3} a $5 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a una temperatura de -10 a 30 °C^[50,51].

2.1.4.2 Electrolitos empleados en baterías híbridas Li-Mg

En las baterías híbridas se utiliza un electrolito de doble sal, Mg²⁺ y Li⁺, que permite el transporte de iones al cátodo y ánodo.

Se ha reportado el uso del electrolito PhMgCl con AlCl₃ en THF al cual se añade LiCl, NaCl o LiBF₄ para formar el electrolito de doble sal. Sin embargo, la utilización de LiBF₄ como aditivo, disminuye la estabilidad del electrolito, lo cual se atribuye a la formación de B(Ph)₄^[6, 7, 36, 37].

Se ha reportado que la adición de LiCl a PhMgCl con AlCl₃ en THF produce iones THF-Li⁺ y los iones Cl⁻ se encuentra en solución como un ligando de especies ácidas. Se encontró además que LiCl en exceso reacciona con MgCl₂ para producir el anión MgCl₄²⁻ tetracloruro de magnesio.

También se ha reportado el uso de $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2/\text{LiBH}_4/\text{tetraglima (TG)}$ ($[\text{LiBH}_4] = 1.5 \text{ M}$) como electrolito en baterías híbridas^[8,49].

2.2 Método de síntesis vía microemulsión

Una amplia gama de técnicas, se han desarrollado para la preparación de los nanomateriales. Estas incluyen métodos físicos tales como molienda mecánica y la condensación de gas inerte, junto con los métodos químicos, como reducción química, reducción fotoquímica, electrodeposición, hidrotermal y sol-gel. Entre los métodos químicos de síntesis, la microemulsión ha demostrado ser un método muy versátil que permite obtener nanopartículas^[29].

Una microemulsión es una dispersión coloidal termodinámicamente estable en el cual dos líquidos inmiscibles de distinta polaridad (comúnmente agua y aceite) coexisten en una fase debido a una monocapa interfacial de moléculas de surfactante con propiedades hidrofílicas-liofílicas balanceadas^[31]. Las microemulsiones tienen tamaño en el intervalo de 2 a 50 nm y son diferentes a las emulsiones. Estos sistemas también se conocen como “micelas hinchadas”. En comparación con las emulsiones, que requieren de grandes cantidades de energía para formarse; las microemulsiones se forman espontáneamente bajo las condiciones adecuadas de composición y temperatura. La formación de estos sistemas depende principalmente del tipo y estructura del surfactante, así como la combinación aceite/surfactante, la temperatura y la salinidad. Las

microemulsiones pueden existir en tres tipos de estructuras dependiendo la relación aceite/agua:

1. Microemulsiones aceite-en-agua (o/w): consisten en gotas de aceite de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en agua.
2. Microemulsiones agua-en-aceite (w/o): consisten en gotas de agua de tamaño nanométrico, estabilizadas por una monocapa de surfactante, dispersadas en aceite.
3. Microemulsiones bicontinuas: consisten en dominios continuos de agua y aceite similar a los canales interconectados de una esponja.

En una microemulsión la tensión interfacial está en el rango de 10^{-2} a 10^{-4} mNm⁻¹, en consecuencia la dispersión espontánea de una gran cantidad de gotas de agua o aceite provoca un incremento en la entropía, formando un sistema termodinámicamente estable^[52].

2.2.1 Microemulsión como medio de reacción

Las microemulsiones son sistemas dinámicos en donde ocurren un gran número de colisiones entre las gotas, esto gracias al constante movimiento Browniano. Las capas de surfactante se rompen cuando las colisiones son lo suficientemente fuertes, ocasionando la formación de dímeros transitorios y permitiendo el intercambio del contenido de gotas.

El método de microemulsión ofrece una serie de ventajas con respecto al resto de los métodos de síntesis (co-precipitación, sol-gel, evaporación láser, etc.), principalmente por el uso de equipo sencillo y la posibilidad de preparar una gran variedad de materiales con un alto control de tamaño de partícula y composición. Además, ofrece la ventaja de sintetizar nanopartículas con estructuras cristalinas y una alta área superficial relativamente alta (50-300 m²/g), por medio de uso de condiciones de temperatura y presión cercanas al ambiente.

Entre la gran variedad de nanomateriales que se han sintetizado por este método se encuentran: nanopartículas metálicas y bimetálicas, óxidos metálicos así como mezclas de óxidos, estructuras núcleo-coraza y materiales cerámicos complejos como espinelas y perovskitas^[29,53]

A nivel molecular la modificación de variables macroscópicas alterará la forma, el tamaño y la interacción de las micelas, distribución de cargas alrededor de las partículas, curvatura de la película de surfactante, potencial de repulsión efectivo de Coulumb, interacciones Van der Waals, interacciones hidrófobas, agregación de las partículas, etc^[29].

Se consideran variables macroscópicas para este tipo de sistemas la relación molar tensioactivo-agua-aceite, longitud de la cadena de las moléculas de disolvente, pH, concentración de las especies disueltas, velocidad de introducción de reactivos, temperatura, tiempo de envejecimiento, velocidad y tipo de agitación, adición de co-tensioactivos, adición de electrolitos etc.^[29].

2.2.2 Microemulsión bicontinua

La síntesis de nanomateriales con estructura jerárquica es de gran interés debido a que la presencia de bloques de construcción de baja dimensionalidad conduce una mejora significativa de las propiedades físicas y químicas. La microemulsión bicontinua como medio de reacción confinado es una gran alternativa para la obtención de nanomateriales con estructura jerárquica debido a que posee canales infinitos interconectados a escala nanométrica.

La síntesis química de nanomateriales inorgánicos con estructuras definidas es de gran importancia en catálisis, tecnologías de separación de membranas, ciencia de biomateriales, sensores, etc. Las estructuras jerárquicas resultan del ensamblaje de nanomateriales de baja dimensionalidad (0D, 1D) que fungen como bloques de construcción de estructuras extendidas en más de una dimensión^[54].

2.2.2.1 Surfactantes

Los surfactantes son sustancias anfífilas constituidos por dos entidades principales, un grupo hidrófilo “cabeza” y un grupo hidrófobo (o lipófilo) “cola”.

La parte polar se orienta hacia los solventes polares en particular el agua, por el contrario el grupo apolar se encuentra orientado hacia un solvente orgánico y se localiza en una interface^[55].

El tensioactivo actúa como un agente estabilizante y dispersa las nanopartículas en la solución proporcionando sitios para la nucleación de partículas y previniendo la agregación.

Los surfactantes se clasifican de acuerdo a la naturaleza iónica del grupo soluble en agua (grupo polar o cabeza). Los surfactantes se dividen en: iónicos (aniónicos y catiónicos), no iónicos y zwitteriónicos (anfotéricos). A continuación se muestran algunos ejemplos^[56].

2.2.2.2 Surfactantes no iónicos

Los surfactantes no iónicos son moléculas anfifílicas que poseen un grupo hidrofílico polar que no se disocia en iones en solución acuosa (no genera carga) y una cadena lipofílica no polar.

Los surfactantes no iónicos se utilizan en una gran cantidad de productos de uso doméstico e industrial. Son buenos detergentes, humectantes, emulsionantes y algunos presentan un bajo nivel de toxicidad. Existen numerosos tipos de surfactantes no iónicos, principalmente se usan los etoxilados que poseen una cadena de poli-óxido de etileno como grupo hidrofílico (Figura 2.6)^[53].

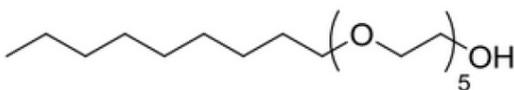


Figura 2.6. Estructura de un surfactante etoxilado (Synperonic 91/5).

Una característica especial de los surfactantes no iónicos es la sensibilidad de sus propiedades hidrofílicas-lipofílicas frente a la temperatura. El grupo de polioxietileno es soluble en agua debido a las interacciones por puentes de hidrógeno, al incrementar la temperatura se deshidratan las cadenas del polioxietileno y se vuelven lipofílicos^[52, ¡Error! Marcador no definido.].

Las soluciones micelares conformadas de surfactantes no iónicos tienden a volverse visiblemente turbias a una temperatura definida (punto de enturbiamiento) y por encima de ésta debido a la separación del tensoactivo, originada por el cambio en la densidad producida por el incremento en el número de agregación y la disminución de las repulsiones intermicelares^[53].

2.2.2.2.1 Temperatura de Inversión de Fases

La temperatura a la cual un surfactante no iónico es soluble depende de la composición del sistema y es denotada como temperatura de inversión de fases (T_{HLB})^[52,53]

Por consiguiente, el tipo de microemulsión que es posible formar de acuerdo a la temperatura, se presenta en los siguientes puntos:

-
- Si $T < PIT$, se forma una microemulsión aceite-en-agua (O/W).
 - Si $T > PIT$, se forma una microemulsión agua-en-aceite (W/O).
 - Si $T = PIT$, se forma una microemulsión bicontinua.

2.3 Estrategias para el desarrollo de materiales con mayor desempeño electroquímico

2.3.1 Adición de carbón como material conductor electrónico

Con el fin de disminuir la resistencia eléctrica de los electrodos en la batería, se añade al cátodo o al ánodo, carbón conductor o grafito.

Generalmente, se añade menos de 10% en peso de carbón al electrodo, debido a que esta masa no participa en el proceso de oxidación-reducción de la celda electroquímica.

El carbón conductor proporciona la matriz conductora que permite el transporte de electrones entre el componente activo, influye en la penetración de electrolito en el electrodo, estabilizando la humectación e hinchazón, además, puede mejorar el contacto del electrodo al colector de corriente.

El carbón mejora el contacto entre las partículas del material activo del electrodo, puesto que se une en la superficie del material activo, mientras que el grafito,

llena los huecos entre las partículas del material activo creando una trayectoria conductora a través del electrodo^[57].

2.3.2 Tamaño de partícula

Se ha reportado que la reducción del tamaño de partícula de micras a nanómetros puede influir de manera positiva sobre las propiedades conductoras del compuesto debido a que se produce un incremento de la superficie (área) dando lugar a un mayor número de iones de litio para la difusión (durante la descarga de la batería), así como mayor área de contacto entre el electrodo y el electrolito lo cual aumenta la oportunidad de que los iones de litio se puedan intercalar de nuevo en la estructura (durante la carga de la batería). Por lo tanto la disminución en el tamaño de partícula promueve un transporte iónico más rápido debido a la disminución de la resistencia interfacial^[58-61]. 59, 60].

2.4 Métodos de caracterización

2.4.1 Análisis térmico gravimétrico y térmico diferencial

TGA-DTA

2.4.1.1 Análisis térmico gravimétrico TGA

En un análisis térmico gravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o

del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. En este método, las reacciones de descomposición, oxidación, vaporización, sublimación y desorción, provocan un cambio en la masa de la muestra. La masa inicial y final, así como la diferencia de masas (ΔW) son características de la muestra y pueden ser usadas para cambios cuantitativos de composición, mientras que las regiones horizontales corresponden a los intervalos de temperatura en los que el compuesto es estable.

2.4.1.2 Análisis térmico diferencial DTA

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.

Los picos de análisis térmico diferencial son el resultado tanto de los cambios físicos como de reacciones químicas inducidas por los cambios de temperatura en la muestra.

Los máximos son el resultado de los procesos exotérmicos en los que el calor se desprende de la muestra, provocando que su temperatura aumente; un mínimo es la consecuencia de un proceso endotérmico (fusión, vaporización, sublimación, absorción y desorción) en el cual, el calor es absorbido por el analito. Las reacciones químicas pueden ser exotérmicas (oxidación, polimerización y

reacciones catalíticas) o endotérmicas (deshidratación, reducción en atmósfera gaseosa y descomposición).

El análisis térmico diferencial proporciona una manera sencilla y exacta para determinar los puntos de fusión, ebullición y descomposición de compuestos^[61].

2.4.2 Difracción de rayos X

Cuando un haz de rayos X choca con la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde de nuevo una fracción es dispersada y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz (Figura 2.7).

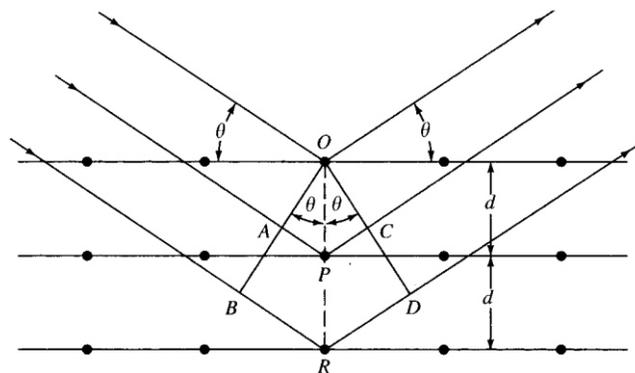


Figura 2.7. Difracción de rayos X producida por un cristal

En 1912 W.L. Bragg determinó que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, están dadas por la ecuación [1].

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad [1]$$

La difracción de rayos X de polvo cristalino se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único. Así, si se encuentra una igualdad exacta entre el diagrama de una muestra desconocida y el de una muestra fiable, se puede dar por sentada su identidad química^[62].

2.4.2.1 Ecuación de Scherrer

El tamaño de cristal se puede determinar mediante la ecuación de Scherrer. Esta ecuación establece que si la red cristalina está libre de deformación se puede estimar el tamaño promedio de un cristal, ecuación [2].

$$\beta = \frac{K\lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta} \quad [2]$$

Donde: β es el tamaño promedio de cristal. K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}), θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra^[63].

2.4.3 Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido, SEM por sus siglas en inglés permite observar la morfología de una muestra mediante el barrido con un haz de electrones generado por una corriente alta que pasa a través de un filamento de tungsteno o cristales de LaB₆ o CeB₆. Los electrones expulsados del filamento son enfocados por un cilindro de Wehnelt cargado negativamente y atraídos hacia una placa cargada positivamente que contiene una pequeña abertura. Los electrones que se escapan a través de la abertura se dirigen a la muestra y en consecuencia se producen en la superficie diversos tipos de señales que son almacenadas en un sistema computarizado donde posteriormente se convierten en una imagen morfológica o topográfica. Estas señales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversa energía (Figura 2.8)^[64].

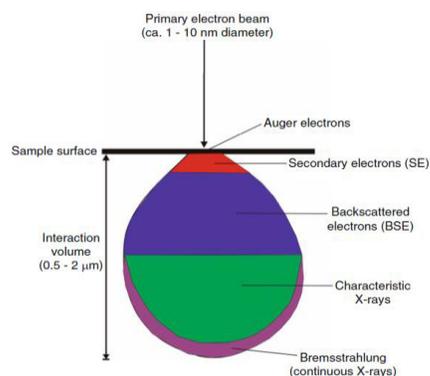


Figura 2.8 Interacción de la muestra y las partículas emitidas a distinta profundidad.

El contraste que surge de una superficie irregular se debe a un número diferente de electrones liberados por la muestra. Cuando el haz incide el borde de la

muestra, muchos electrones secundarios se liberan por la interacción con este volumen ("efecto del borde"), en cambio, cuando el haz interactúa con una llanura del sustrato, menos electrones secundarios se originan cerca de la superficie de la muestra (Figura 2.9).

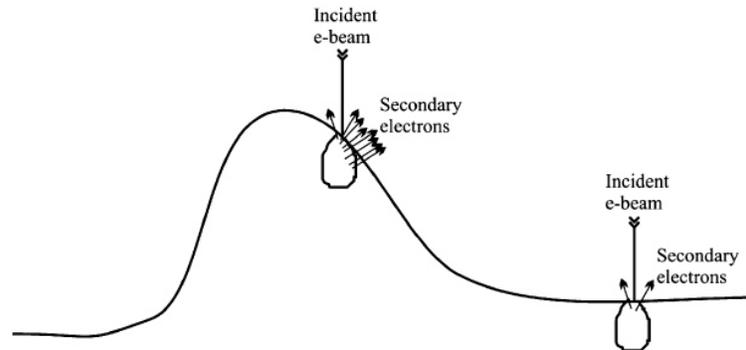


Figura 2.9. Utilización de SEM para la proyección de una imagen topográfica.

2.4.4 Espectroscopía infrarroja

La espectroscopia de absorción Infrarroja (IR) permite la identificación de interacciones entre átomos, que poseen un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento vibracional y rotacional. Comprende el intervalo de longitudes de onda de $850\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$.

Cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia de vibración de la molécula, se produce una transferencia de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular y absorción de radiación.

Existen dos tipos de vibraciones: 1) Tensión: supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. 2) Flexión: se caracteriza por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos:

tijereteo, balanceo, aleteo, torsión. Los distintos tipos de vibraciones se representan esquemáticamente en la Figura 2.10.

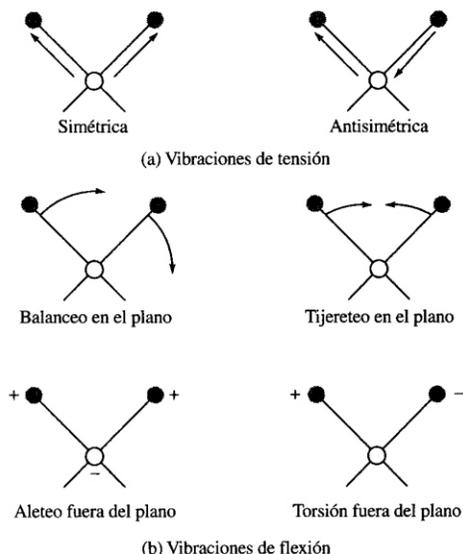


Figura 2.10 Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento hacia adelante del plano de la página, - hacia atrás.

La energía de radiación absorbida es $\Delta E = h\nu$, donde h es la constante de Planck, y ν es la frecuencia.

Un espectro de absorción se representa en un gráfico de La determinación cualitativa de un compuesto a partir de un espectro de infrarrojo (dónde x = longitud de onda en cm^{-1} , y = % transmitancia) se realiza identificando los grupos funcionales en la región comprendida entre $3600\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ y la región de la huella dactilar característica de cada compuesto comprendida entre $1200\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ [65, 66].

De acuerdo con la teoría de grupos de simetría ($3n - 6$) donde n = número de átomos, en el compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ tendría 9 posibles vibraciones que

corresponden al grupo SiO₄. En la Tabla 2.4 se resumen dichas vibraciones^[67].

Tabla 2.4. Vibraciones presentes en SiO₄

Especie simetría	Modo Vibracional		Descripción
A₁	ν_s	$\Gamma_{\text{Vib}}^{\text{SiO}_4}$	Estiramiento simétrico O-Si-O
E	δ_{scis}		Tijereteo O-Si-O
F	ν_{as}		Estiramiento antisimétrico O-Si-O
F	δ_{bend}		Flexión O-Si-O
F₁	$R_{x, y, z}$	$\Gamma_{\text{External}}^{\text{SiO}_4}$	SiO ₄ rotación
F₂	$T_{x, y, z}$		SiO ₄ translación ↔ estiramiento antisimétrico Si-(SiO ₄)-Si
A₁	O_s	$\Gamma_{\text{Vib}}^{\text{SiO}_4}$	Estiramiento simétrico Si-(SiO ₄)-Si
E	Δ_{scis}		Tijereteo Si-(SiO ₄)-Si
F₂	Δ_{bend}		Flexión Si-(SiO ₄)-Si

2.4.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite la identificación de interacciones en las moléculas en el material debido a la distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace, cuando una muestra es irradiada con una fuente luz monocromática en la región IR cercano. Fue descubierta en 1928 por el Físico hindú Raman.

La radiación electromagnética puede interactuar con las vibraciones de una molécula mediante dispersión elástica o inelástica de la luz irradiada, produciendo dispersión de Rayleigh o dispersión Raman.

En la dispersión Raman se producen eventos Stokes (menor frecuencia que la luz irradiada) y anti-Stokes (mayor frecuencia que la luz irradiada) Figura 2.11^[65,68].

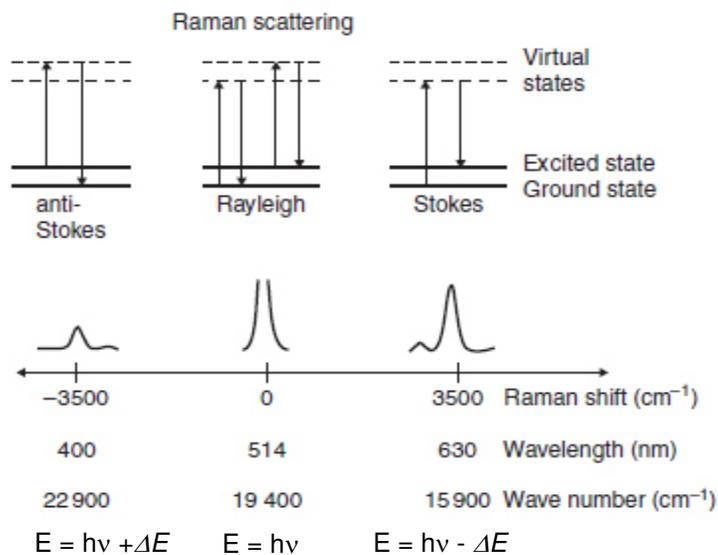


Figura 2.11. Origen de la dispersión Rayleigh y Raman.

2.4.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET)

La fisisorción de gases consiste en la absorción de una cantidad conocida de gas generalmente N₂ sobre la superficie de las partículas en un intervalo de baja presión y baja temperatura (77 K) formando una monocapa debido a fuerzas de Van Der Waals, que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol⁻¹.

La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción-desorción. Cuando la condensación capilar se produce a una presión diferente a la que se produce la

evaporación del poro, se observará histéresis, es decir el camino de desorción no coincidirá con el de adsorción. A partir de la isoterma se puede calcular la superficie específica (poros), el volumen de poro y la distribución de tamaño de poros.

El método BET es el más utilizado para la determinación de las áreas superficiales. La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación [3]:

$$\frac{P}{V} (P_0 -) = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad [3]$$

Dónde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato; P₀ es la presión de saturación del N₂ a 77 K; V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra se obtiene, una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), a partir de la ecuación [4]:

$$S = \frac{V_m N_A a_m}{m V_0} \quad [4]$$

Dónde N_A representa el número de Avogadro; V₀ es el volumen molar del gas; a_m es el área ocupada por cada molécula de N₂ adsorbida (0.162 nm²) y m la masa de la muestra adsorbible^[69].

En la literatura podemos encontrar miles de isothermas de adsorción medidas sobre una amplia variedad de sólidos porosos. A pesar de tal diversidad la mayoría de estas isothermas, pueden ser agrupadas en seis clases según la clasificación de la IUPAC Figura 2.12^[70].

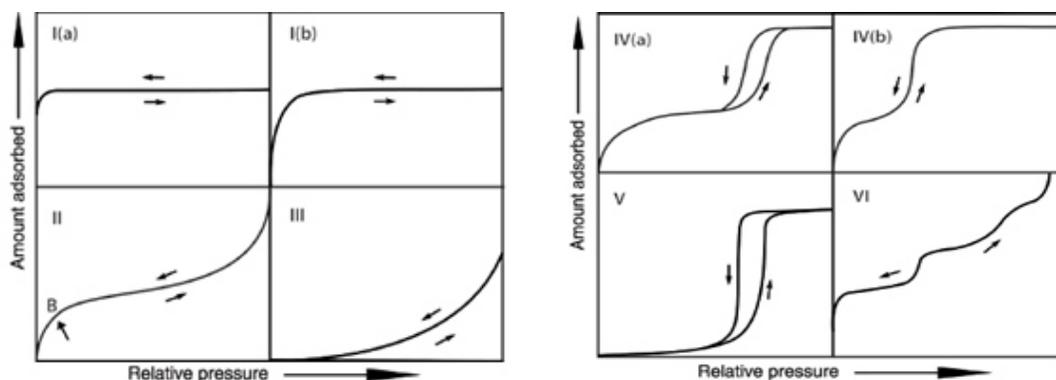


Figura 12. Clasificación de las isothermas de fisisorción.

2.4.7 Absorción atómica

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica utilizada para la determinación de metales traza, se basa en la absorción de la radiación por átomos en estado gaseoso los cuales dan lugar a un espectro atómico que sirve para la determinación tanto cualitativa como cuantitativa, de los elementos de interés. El espectro de absorción atómica consta de líneas de resonancia, que son el resultado de transiciones del estado fundamental a niveles energéticos superiores.

Los métodos de atomización principales son los hornos (calentamiento en atmósfera inerte) para muestras sólidas y llamas (formadas por una combinación

de gases, oxidante y combustible) para muestras en disolución. Existen dos tipos de llamas, combustión (aire o dióxido de nitrógeno con acetileno, propano o hidrógeno) y difusión (gas inerte con aire).

El proceso de determinación Figura 2.13, consiste en atomización de la muestra, absorción de la radiación emitida por el elemento a determinar mediante una lámpara de cátodo hueco, monocromación de la radiación, detección de la señal, finalmente se calcula la concentración del analito con la ley de Lambert-Beer, ecuación [5].

$$A = \epsilon bc \quad [5]$$

Donde ϵ es la absorptividad molar, b es la trayectoria de la radiación a través de la muestra y c es la concentración^[71].

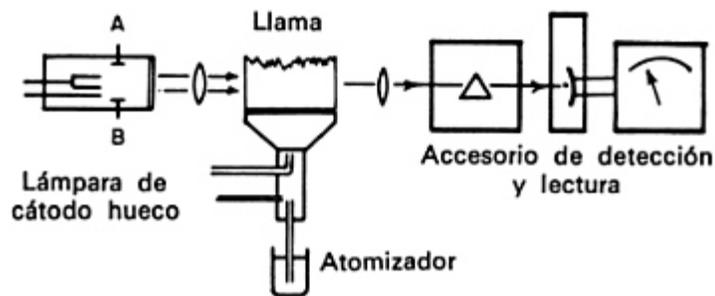


Figura 2.13. Esquema de los componentes básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica.

2.5 Caracterización electroquímica

2.5.1 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica permite conocer el comportamiento redox de uno o varios analitos en un intervalo de potencial estudiado. Se obtiene al graficar la corriente leída al potencial asociado vs el potencial Figura 2.14.

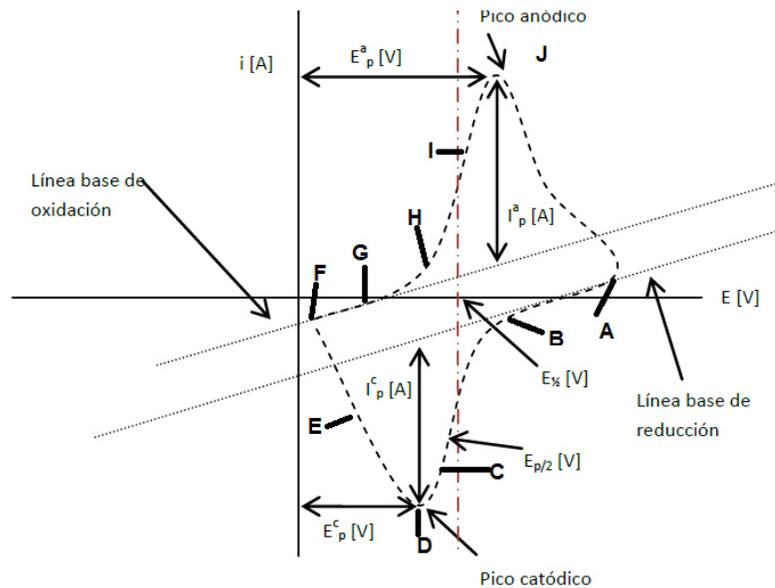


Figura 2.14. Ejemplo de voltamperograma cíclico

Cuando se realiza el barrido de potencial Figura 2.14 desde un valor en donde no ocurre la electrólisis (punto A) y se llega a un valor en el que ocurre la electrólisis (punto B), la $i_{\text{catódica}}$ crece exponencialmente en este punto (punto C). Conforme se sigue realizando el barrido de potencial la concentración de la especie en disolución disminuye cerca de la superficie del electrodo y como se realiza en condiciones de difusión pura, el aporte de masa por medio de difusión no alcanza a mantener una concentración en estado estacionario en la región cercana al electrodo porque la reacción de transferencia de electrones es mucho

más rápida que la velocidad de difusión y ésta última es el paso determinante, por lo tanto la concentración del analito se agota y es cuando la corriente llega a un máximo (punto D). Posteriormente, al pasar el máximo se sigue realizando el barrido de potencial, ahora en condiciones limitadas por difusión la corriente disminuye debido a que no hay más compuesto que pueda llegar a la superficie del electrodo, en este punto la corriente es proporcional a t . Cuando el barrido de potencial se invierte de E_2 a E_1 (punto F) la corriente sigue siendo catódica (punto G) porque está en valores en donde aún puede reducir al analito, posteriormente se llega a valores en donde comienza la oxidación del analito (punto H a punto I), produciendo el compuesto inicial. La corriente se registra hasta que también llega a un máximo (punto J) y la corriente disminuye (punto K) conforme la cantidad de analito reducido disminuye cerca del electrodo.

2.5.2 Pruebas galvanostáticas

Los métodos galvanostáticos analizan las características de la batería al aplicar una corriente constante y obtener el cambio de voltaje de la batería a través del tiempo. El flujo de electrones genera la reducción/oxidación de los electrodos, así como el flujo de especies móviles del ánodo al cátodo. La cinética de transporte de la especie móvil en el electrolito es mayor al flujo de la especie móvil en la especie a insertar, produciendo una acumulación de especies activas en la superficie del electrodo. Este gradiente de concentración genera una caída del potencial de la celda hasta un potencial de trabajo E_w en función de la cantidad insertada, Figura 2.15.

Para mantener la electroneutralidad, fluye una corriente de electrones por el circuito externo del ánodo hacia el cátodo. Cuando cesa la acumulación de iones en la superficie, los iones fluyen al interior de la red cristalina disminuyendo su concentración e incrementando el potencial. Este proceso se repite ahora invirtiendo el sentido de la corriente. Finalmente se construyen diagramas I vs V y V vs composición para obtener la capacidad, la reversibilidad, la resistencia y la velocidad de difusión del ion litio^[72].

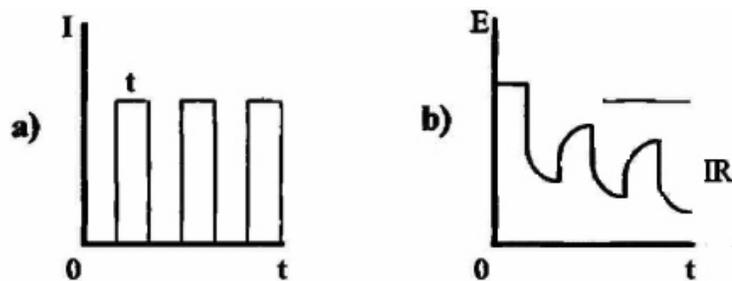


Figura 2.15. Esquema de la valoración galvanostática intermitente (GITT). Respuesta que presenta el sistema (b) de acuerdo a la variable controlada (a).

A partir de los valores de tiempo (t), voltaje (E), corriente (I) y masa del material activo (m), se calcula la carga (Q) y la capacidad específica mediante la ecuación [6] y ecuación [7]:

$$Q = It \quad [6]$$

$$\text{Capacidad específica} = Q / m \quad [7]$$

2.5.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Cuando un sistema lineal es perturbado por una onda sinusoidal de entrada $x(i\omega)$, la señal de salida $y(i\omega)$ también será sinusoidal con la misma frecuencia, pero con diferente fase y amplitud.

En un sistema electroquímico analizado en un intervalo de frecuencia, al aplicar una corriente alterna de entrada se obtiene voltaje como respuesta. La relación salida / entrada para la frecuencia correspondiente genera una respuesta tridimensional (3D) conjunto de datos (frecuencia angular ($i\omega$) Z'_i real, Z''_i imaginaria), el cual se convierte a una imagen 2D, que se representa en coordenadas cartesianas o coordenadas polares, ecuación [8] y ecuación [9].

$$Z(i\omega_i) = Z'_i + iZ''_i \quad [8]$$

$$Z(i\omega_i) = |Z_i|e^{i\Phi} \quad [9]$$

Donde $|Z_i| = (Z_i'^2 + Z_i''^2)^{1/2}$ es el módulo y $\phi = \arctan (Z_i''/Z_i')$ es la fase correspondiente a una frecuencia dada.

Un sistema puede ser descrito como un circuito electroquímico con sus ecuaciones matemáticas y modelo correspondiente.

El análisis de datos de impedancia se basa en la comparación de los resultados experimentales con un modelo aceptado que describa las propiedades del sistema investigado, identificando los parámetros correspondientes con los datos experimentales, finalmente se realiza la validación estadística del modelo.

La impedancia se representa mediante el diagrama de Nyquist, Figura 2.16.a y el diagrama de Bode, Figura 2.16.b. En el diagrama de Nyquist,

cada punto corresponde a una determinada frecuencia (ω/ s^{-1} ó f/Hz , donde, $\omega = 2\pi f$). El diagrama de Bode ilustra la dependencia del $\log|Z_i|$ y φ_i , en $\log \omega_i$.

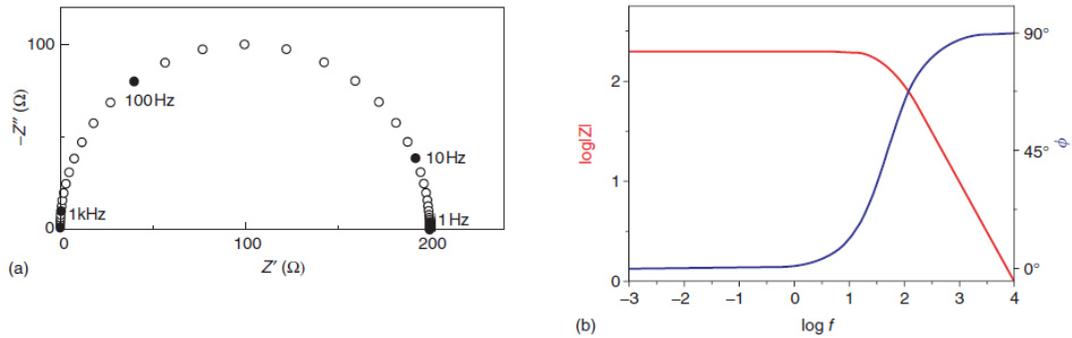


Figura 2.17. Diagrama de Nyquist (a); diagrama de Bode (b).

Los fenómenos electroquímicos reales además de elementos eléctricos de resistencia, capacitancia e inductancia poseen el elemento de Warburg (W) (describe la difusión en una capa finita, limitada) y el elemento de fase constante (CPE) (representación del comportamiento dependiente de la frecuencia).

Existen dos tipos de fenómenos principales que gobiernan el comportamiento operativo en las baterías y las celdas de combustible: la actividad cinética (procesos de transferencia de carga) y las limitaciones de transporte. Para pequeñas corrientes de carga, los procesos cinéticos dominan el comportamiento y el resultado es de carácter no lineal característico de voltaje-corriente^[73].

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Materiales

Para la síntesis del material se utilizó LiNO_3 (99%, Alfa Aesar), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.7%, Fermont) y ortosilicato de tetraetilo TEOS (98%, Sigma Aldrich), Synperonic 91/5 3,6,9,12,15-pentaoxatetracosano-1-ol (HPLC, CRODA) como surfactante no iónico, isooctano ($\geq 99.5\%$, Chromasolv) como fase oleosa y H_2O destilada de un equipo Milli-Q con resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ como fase acuosa. Se empleó etanol (100 %, CTR) como solvente de lavado. El cátodo se elaboró con el material sintetizado $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, politetrafluoroetileno (dispersión 60% en H_2O , Sigma Aldrich) y carbón Super P (99%, Alfa Aesar). Se empleó como ánodo laminilla de Mg° (99.9 %, MTI) de 0.1mm de espesor. El electrolito APC fue preparado a partir de AlCl_3 (99.9%, Sigma Aldrich), PhMgCl (2 M en THF, Sigma Aldrich), LiCl (99.9%, Sigma Aldrich) y THF destiladoⁱ ($< 99.9\%$, Sigma Aldrich).

ⁱ Adición de Na° y benzofenona (6-8 g por 500 ml de solvente), hasta cambiar coloración a morado y posteriormente destilación.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ vía microemulsión bicontinua

Se prepararon microemulsiones con las composiciones propuestas en la Tabla 3.1. Una de las características de una microemulsión estable es que debe ser transparente, fluida y ópticamente isotrópica (no birrefringente). Las muestras se homogeneizaron y se colocaron en un baño con agua a temperatura controlada, se modificó la temperatura de 10 °C a 40° hasta observar un fluido transparente e isotrópico. En la Figura 3.1 se observa una fotografía de la diferencia de estabilidad para la microemulsión de composición C1 con la temperatura.

Tabla 3.1. Composición teórica de la microemulsión

Exp.	Fase acuosa			Tensoactivo	Fase oleosa		T MEB estable (°C)
	LiNO_3 (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2O (g)	Synperonic 91/5 (g)	TEOS (g)	Isooctano (g)	
C1	0.0682	0.1997	2.6503	2.8500	0.1030	4.1970	32-38°C
C2	0.0682	0.1997	1.8643	2.7360	0.1030	5.0970	30-36°C

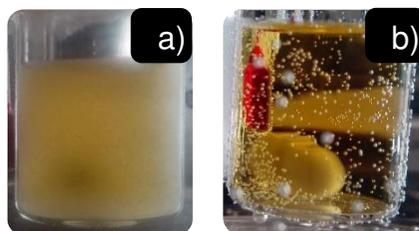


Figura 3.1 Microemulsión C1 a) inestable, b) estable

La síntesis se llevó a cabo a partir de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y TEOS en relación molar 1:1, H_2O desionizada (28.5% P/P), Synperonic 91/5 (28.5% P/P), isooctano (43%

P/P); como precursores, fase acuosa, surfactante no iónico y fase oleosa respectivamente.

La microemulsión se precipitó con solución acuosa de NH_4OH al 28.7 % y se dejó reaccionar durante 24 horas bajo agitación y temperatura constante. El producto formado se separó mediante centrifugación y lavados con etanol. Posteriormente el producto fue secado en un horno de vacío a 70°C . Se adicionó LiNO_3 al producto seco y se homogenizó mecánicamente en un mortero de ágata. Finalmente se realizaron tratamientos térmicos a 550°C durante 6 h en un horno tubular con atmósfera de N_2 .

3.2.2 Manejo y disposición de residuos

La disposición de residuos se realizará conforme a los lineamientos de la facultad de ciencias químicas de acuerdo con la clasificación mostrada en la tabla 3.2

Tabla 3.2 Disposición de residuos

Residuo	Contenedor
Combinaciones orgánicas sólidas	G
Sales inorgánicas	B
Soluciones de sales inorgánicas	(N)→A
Solventes orgánicos no halogenados	C

3.3 Caracterización

El producto obtenido se caracterizó mediante las técnicas DTA-TGA, DRX, SEM, FT-IR y Raman. También se determinó el comportamiento electroquímico del

material en una batería híbrida Li-Mg mediante VC, experimentos galvanostáticos a diferentes tasas de carga-descarga y EIS.

3.3.1 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Con esta técnica se pudo conocer la estabilidad térmica del producto de microemulsión al ser sometido a un programa de temperatura.

El análisis se realizó en un analizador térmico simultáneo SDT Q600 de TA-Instruments, con una rampa de calentamiento de 10 °C / min desde temperatura ambiente hasta la temperatura de 800 °C en atmósfera inerte de N₂.

3.3.2 Difracción de rayos X (XRD)

Esta técnica se empleó para identificar y determinar el grado de cristalinidad y las estructuras cristalinas del compuesto obtenido. Este análisis se realizó en un equipo Bruker D2 Phaser, empleando la radiación Cu-K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) en el rango de $2\theta = 5 - 90^\circ$ con un tamaño de paso de 0.05° cada 0.5 segundos.

Se utilizó la base de datos PDF-2 2013-2018 siglas en inglés Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data, para identificación de fases cristalinas presentes.

Además, se determinó el tamaño de cristal a partir de los patrones de difracción de rayos X del m-Li₂FeSiO₄/C sintetizado utilizando la ecuación de Scherrer con ayuda del software DIFFRAC.EVA.

3.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Con el fin de caracterizar morfológicamente y determinar el tamaño de partícula del compuesto sintetizado, se recurrió a la técnica de microscopía electrónica de barrido. Las imágenes/micrografías fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM-6490LV y con voltaje de aceleración de 15 a 25 kV. Además se obtuvieron imágenes en un microscopio con mayor resolución en un equipo Nova NanoSEM 200 de la marca FEI Company, acoplado a un detector de Energía dispersiva de Rayos X Modelo Incasight 6650 Marca Oxford.

3.3.4 Espectroscopía infrarrojo

Se empleó con el fin de identificar las bandas de estiramiento y flexión correspondientes a los enlaces Si-O y Si-O-Si. Se llevaron a cabo análisis de espectroscopía FT – IR del material en un rango de longitud de onda de 400 a 1600 cm^{-1} en un equipo interspec 200-X de Interspectrum, previamente el material fue mezclado con bromuro de potasio para ser prensado en forma de pastilla.

3.3.5 Espectroscopia Raman

Esta técnica se empleó para investigar el enlace Si-O presente en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$,

además de la presencia de carbón en el compuesto sintetizado. El análisis se realizó en un equipo Raman LabRAM HR Evolution de Horiba acoplado a un microscopio Olympus BX-4 empleando un láser de 532 nm ó 633 nm.

3.3.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Para determinar las propiedades texturales de los materiales sintetizados ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ tratamiento térmico 3 h y 6 h en atmósfera de N_2) se empleó un analizador textural BEL Japan, Belsorp Mini II. El análisis se llevó a cabo usando N_2 líquido como adsorbato a una temperatura de 77° K. se pesaron 200 mg de muestra en una celda de cuarzo, enseguida se llevó a cabo la desgasificación de la muestra a 200 °C durante 1 h en un vacío de 10^{-4} bar para asegurar que la superficie estuviera limpia, seca y libre de especies adsorbidas (H_2O y CO_2). Con los datos obtenidos se realizó el análisis matemático empleando el método de BET para determinar el área superficial, mediante el método BJH se determinó la distribución de tamaño de poro y volumen de poro.

3.3.7 Absorción atómica

Se analizó mediante absorción atómica la concentración de Li y Fe presentes en el compuesto de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenida por tratamiento a 550 °C durante 6 h.

El compuesto fue digerido con HCl, se filtró con papel libre de cenizas Whatman # 42, se aforó a un volumen de 200 mL y se determinó Li y Fe en un

equipo de absorción atómica GBC modelo 932AA. El contenido de Si, O y carbón se determinó de manera gravimétrica como SiO₂ y C (como diferencia en peso) por calentamiento a 900 °C durante 1 h del papel filtro con el residuo del tratamiento ácido de la muestra.

3.4 Caracterización electroquímica

El Li₂FeSiO₄/C sintetizado se empleó como cátodo en el ensamblaje de una batería híbrida Li-Mg, posteriormente se realizó voltamperometría cíclica, pruebas galvanostáticas y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para determinar su comportamiento electroquímico.

Para la fabricación de las baterías se preparó una pasta tomando en cuenta las siguientes proporciones en masa, material activo (Li₂FeSiO₄/C) 80 % P/P, carbón conductor 10 % P/P y teflón (Politetrafluoroetileno, PTFE) 10 % P/P. La pasta se mezcló y homogeneizó en un mortero de ágata con un poco de etanol, el producto se secó por 30 min en horno a 100 °C. Con la pasta se preparó una película delgada, colocándola entre películas de celofán y extendiendo la muestra con ayuda de un rodillo de cuarzo. Se cortaron pequeñas piezas que fueron posteriormente prensadas a 4-6 toneladas por 1 minuto sobre malla de acero (círculos de 1 cm de diámetro) para formar los electrodos.

Se ensamblaron baterías tipo botón (CR2032) en una caja seca de acero inoxidable OMNI-LAB marca VAC con atmósfera de Ar, la conformación de la

celda consiste en tapa (+), cátodo ($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$), separador de fibra de vidrio, electrolito PhMgCl con AlCl_3 0.4 M y LiCl 1 M en THF, ánodo (Mg°), separador de acero, resorte, tapa (-); como se observa en la Figura 3.2.

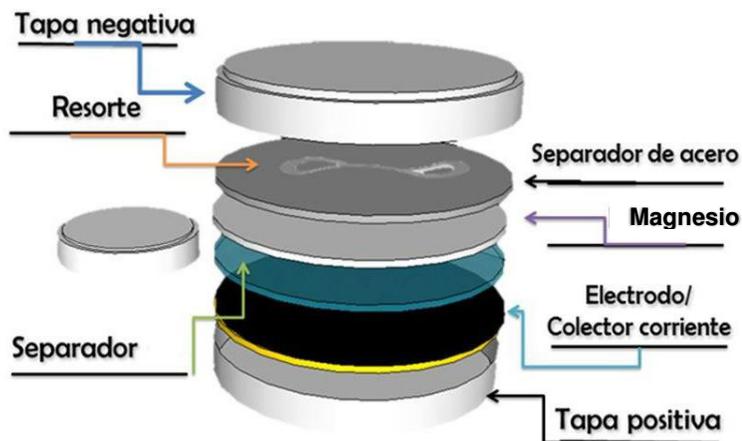


Figura 3.2 Conformación de la celda para las pruebas electroquímicas.

3.4.1 Voltamperometría cíclica

Se realizó voltamperometría cíclica a el material empleado como cátodo en una batería CR2032, las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente en un equipo Zahner Zennium Pro Electrochemical Workstation en una ventana de potencial de 0.5 V a 2 V empleando una velocidad de barrido de $100 \mu\text{V s}^{-1}$.

3.4.2 Experimentos galvanostáticos

Las baterías ensambladas se conectaron a un sistema analizador de baterías potenciostato/galvanostato modelo BTS-4000, marca Neware el cual está

específicamente diseñado para el estudio de reacciones redox lentas de materiales sólidos.

Se realizaron ciclos de carga-descarga de la batería, se determinó la capacidad y la reversibilidad. Los ciclos carga-descarga se realizaron mediante la aplicación de una intensidad de corriente a la batería. La corriente utilizada fue 6.6 mA g^{-1} , 1.66 mA g^{-1} y 10.73 mA g^{-1} correspondiente con una tasa de descarga de C/5, C/10 y C/15, respectivamente. Se utilizó dentro de una ventana de potencial de 0.5 a 2.0 V registrando la variación del potencial (E).

3.4.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

Esta técnica se utilizó para identificar procesos de transferencia de carga durante el proceso de inserción (resistencia del electrolito entre los electrodos, doble capa eléctrica en la interfase electrodo/disolución y difusión), así como reacciones electroquímicas en baterías tipo botón CR2032.

Las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente, utilizando un analizador de respuesta a la frecuencia, unido a una interfase electroquímica; controlada por una computadora. En un equipo Zahner Zennium Pro Electrochemical Workstation en un intervalo de frecuencias de 0.01 a 500000 Hz, a voltaje de circuito abierto (VOC $\sim 1.25 \text{ V}$) con una perturbación de 5 mV.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización

La caracterización de los productos de reacción obtenidos mediante síntesis por microemulsión bicontinua se llevó a cabo mediante las técnicas de:

- Análisis térmico diferencial (DTA)
- Difracción de rayos X en polvos (DRX)
- Microscopía electrónica de barrido (SEM)
- Espectroscopía Raman
- Espectroscopía FT-IR
- BET
- Análisis químico, Absorción atómica.

4.1.1 Análisis Térmico Diferencial, DTA

Se realizó el análisis térmico diferencial al producto obtenido de la microemulsión bicontinua después de secarse en horno de vacío a 70 °C, el análisis se realizó con el fin de determinar la temperatura de cristalización del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ para establecer las condiciones de temperatura de síntesis del compuesto.

En la Figura 4.1 se muestra la curva DTA donde se observó un evento endotérmico en el intervalo de 55 – 75 °C el cual se asoció a la pérdida de agua y solventes orgánicos utilizados en los lavados. En el intervalo de temperatura de 228 – 242 °C se presentó el segundo evento endotérmico que se atribuyó a la descomposición de materia orgánica correspondiente al surfactante residual.

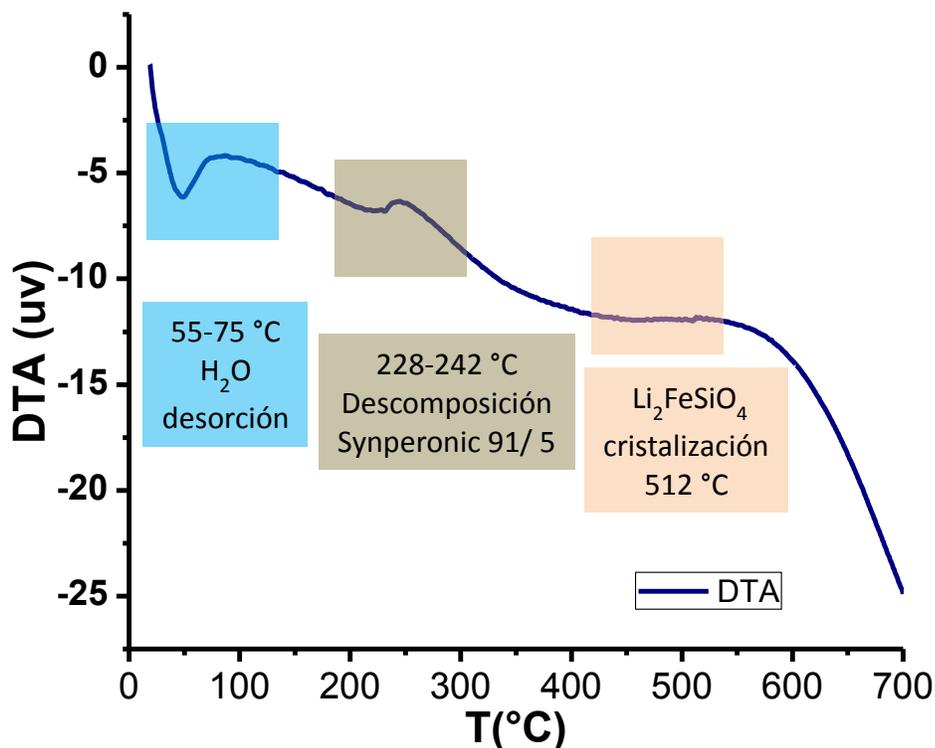


Figura 4.1. Curva DTA del producto obtenido por microemulsión.

Mediante la aplicación de la primera derivada a la curva de DTA se obtuvo la gráfica mostrada en la Figura 4.2. En esta, se consiguió observar/detectar un cambio a 512 °C, el cual se consideró como la posible temperatura de cristalización del compuesto Li₂FeSiO₄/C

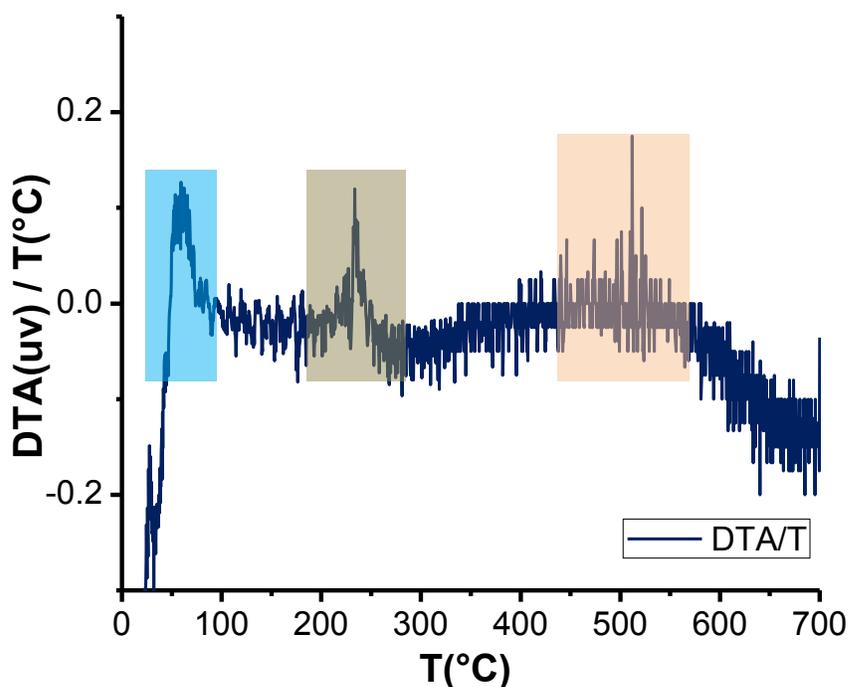


Figura 4.2. Primera derivada de la curva de DTA para el producto obtenido por microemulsión.

Se considera que mediante la síntesis vía microemulsión bicontinua se obtuvieron los precursores $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y grupos $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, de acuerdo con lo reportado por Zhang *et al.* [74] mediante la técnica de coprecipitación. Estos precursores con la adición de LiNO_3 y el tratamiento térmico en atmósfera de N_2 , permiten la obtención de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

4.1.2 Difracción de rayos X en polvos

Las fases cristalinas presentes, así como la estructura de los materiales se determinaron mediante difracción de rayos X en polvos. Con esta técnica también

se determinó el tamaño promedio de cristalito calculado empleando la ecuación de Scherrer, ecuación [2].

$$\beta = \frac{K\lambda}{FWHM(S) \cdot \cos \theta} \quad [2]$$

Donde: β es el tamaño promedio de cristal, K es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}), θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

En la figura 4.3 (a-d), se muestran los difractogramas correspondientes con los productos de reacción por microemulsión bicontinua de la composición (a) C1 sin tratamiento térmico, (b) y (c) con posterior tratamiento térmico a 550 °C durante 3 h y 6 h en atmósfera de N_2 , respetivamente, así como (d) el patrón reportado para el compuesto Li_2FeSiO_4 de estructura monoclinica con la tarjeta de PDF 01-080-7250.

El producto de reacción de microemulsión bicontinua (a) C1 obtenido sin tratamiento térmico presenta un patrón de difracción con características de un material amorfo.

Después de la adición de $LiNO_3$ y tratamiento térmico (Figura 4.3. b-c), se observan señales anchas que coinciden con las reflexiones del patrón reportado (tarjeta PDF 01-080-7250) para el compuesto Li_2FeSiO_4 (Figura 4.3. d) con estructura monoclinica y parámetros de celda $a = 8.232 \text{ \AA}$, $b = 5.022 \text{ \AA}$, $c = 8.231 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99.27^\circ$.

Se observó que la reflexión principal con ángulo $2\theta \sim 24.5^\circ$ tiene una menor intensidad mientras la reflexión a $2\theta \sim 33.3^\circ$ tiene una intensidad mayor a la reportada en la tarjeta PDF 01-080-7250, este comportamiento coincide con lo obtenido por Mi et al. en 2014^[75], que encontraron una disminución en la relación de intensidades de las reflexiones con planos (111) y (-103), en $2\theta = 24.3^\circ$ y 33.1° , al sintetizar el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con adición de glucosa y ácido cítrico como fuente de carbón. Esta variación en la relación de intensidades se atribuye a un intercambio parcial en la ocupación de Fe y Li en la estructura. No se observó la presencia de fases secundarias o reactivos.

Los tamaños promedio de cristalito para los materiales con tratamiento térmico durante 3 h y 6 h obtenidos utilizando la ecuación de Scherrer y empleando el software DIFFRAC.EVA fueron 16.4 nm y 20.5 nm respectivamente.

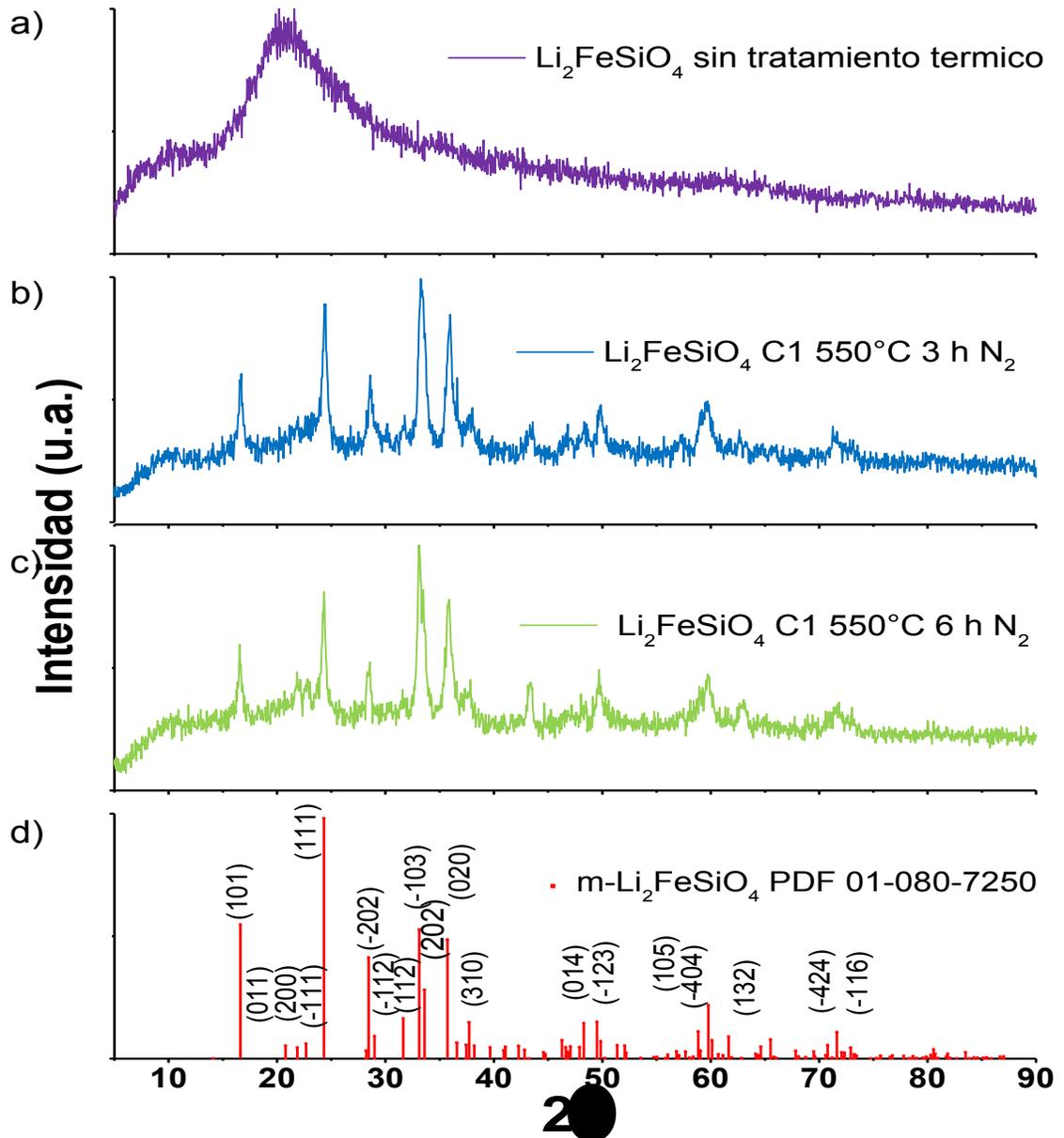


Figura 4.3 Difractogramas de la síntesis C1 del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$: a) sin tratamiento térmico; b) tratamiento térmico a 550 °C, 3 h, N_2 ; c) tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N_2 ; d) m- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (PDF 01-080-7250).

En la Figura 4.4, se muestra el difractograma correspondiente para el producto de reacción por microemulsión bicontinua de la composición C2 (a) con tratamiento térmico a 550 °C durante 6 h en atmósfera de N_2 . Se puede observar una cantidad mayor de picos muy bien definidos, los cuales pertenecen a una

mezcla que incluye: el compuesto de interés (b) $m\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$ PDF 01-080-7250 y otras dos fases de silicato de litio, (c) Li_2SiO_3 PDF 00-029-0828 (reflexiones a $2\theta = 18.9^\circ, 26.9^\circ, 33.1^\circ, 38.6^\circ, 59.1^\circ$) y óxido de hierro y litio (d) LiFeO_2 PDF 00-017-0938 ($2\theta = 43.6^\circ, 63.3^\circ, 79.8^\circ$) respectivamente.

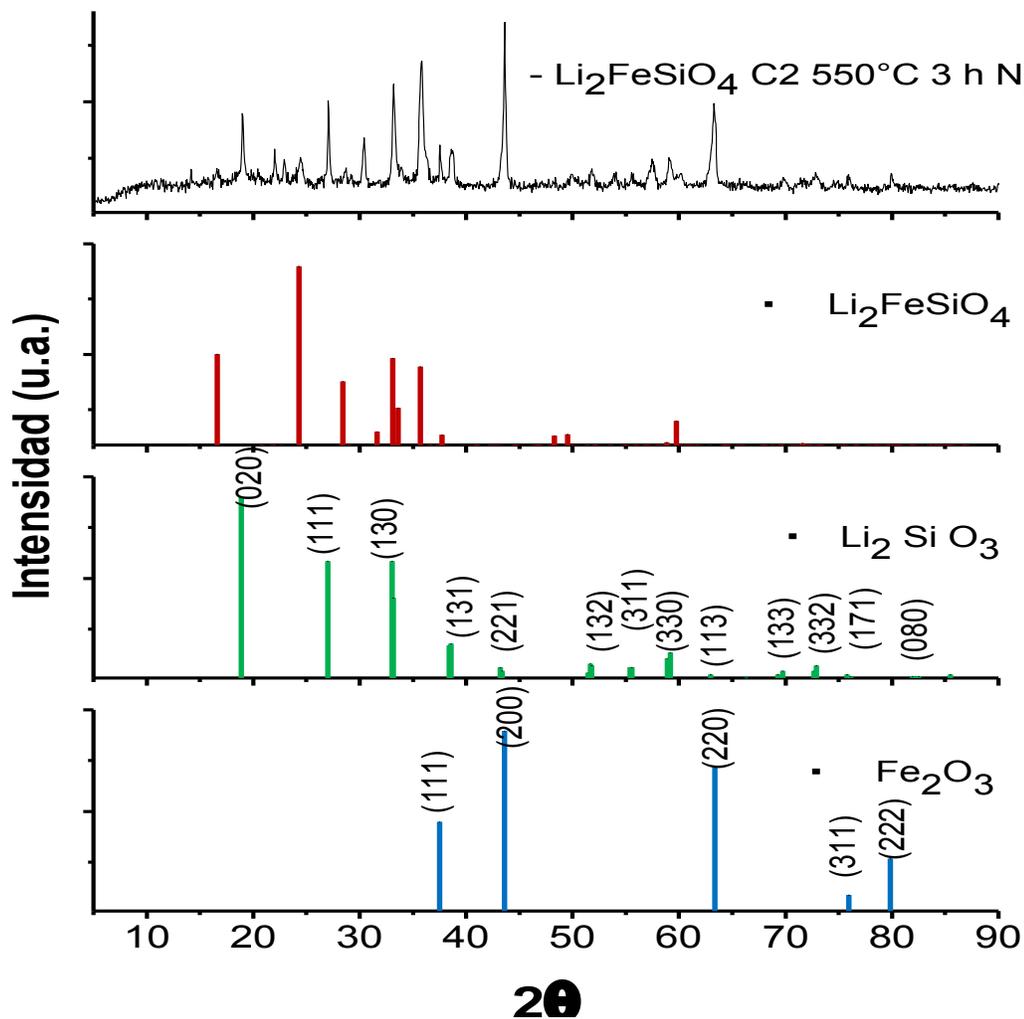


Figura 4.4. Difractograma de la síntesis C2 del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$: a) calcinado a 550°C , 3 h, N_2 , b) $m\text{-Li}_2\text{FeSiO}_4$ PDF 01-080-7250, c) Li_2SiO_3 PDF 00-029-0828 y d) LiFeO_2 PDF 00-017-0938.

4.1.3 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

En las Figuras 4.5 y 4.6, se muestran las imágenes SEM correspondientes a la caracterización morfológica de los productos de síntesis por microemulsión bicontinua de los compósitos $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$; con tratamientos térmicos a $550\text{ }^\circ\text{C}$, en atmósfera de N_2 , durante 3 y 6 h respectivamente.

Para ambos tratamientos se observaron aglomerados formados por partículas granulares con un tamaño medio de $270\text{ nm} \pm 73\text{ nm}$ y $357\text{ nm} \pm 113\text{ nm}$, en el tratamiento a 3 h y 6 h, respectivamente. También se pueden observar algunos cristales alargados tipo bastones o cintas en menor proporción.

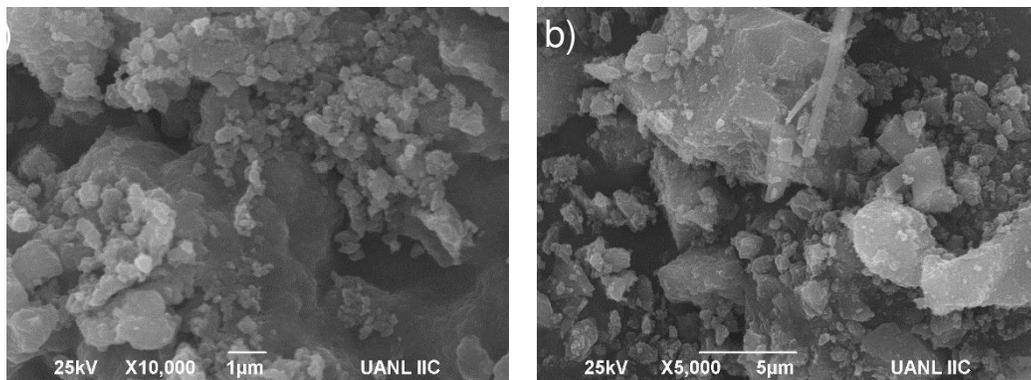


Figura 4.5. Imagen SEM de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, 3 h, N_2 , C1

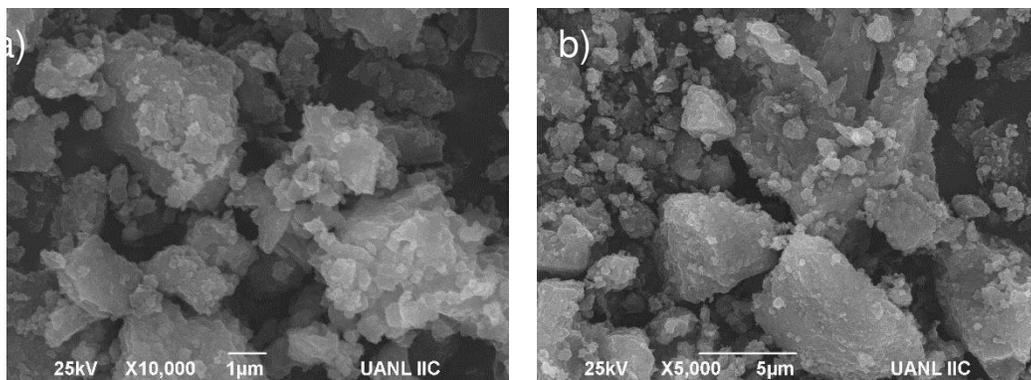


Figura 4.6. Imagen SEM de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$, 6 h, N_2 , C1

Se logró analizar una muestra del material sintetizado por microemulsión bicontinua y tratado a 550 °C por 6 h, utilizando un equipo de mayor resolución, en un rango de 5 000 a 400 000 magnitudes con el cual fue posible comprobar la presencia de aglomerados con partículas granulares con tamaños de 49 nm ± 10 nm (Figura 4.7. c). Cabe resaltar que se obtuvieron partículas nanométricas de tamaño intermedio al obtenido mediante los métodos de síntesis individuales, microemulsión bicontinua con tamaños aproximados de 5-50 nm^[30] (no reportado para este compuesto), y estado sólido que se encuentran entre 100-200 nm^[13-15] a pesar de utilizar tratamientos térmicos que favorecieron la formación de la fase de interés.

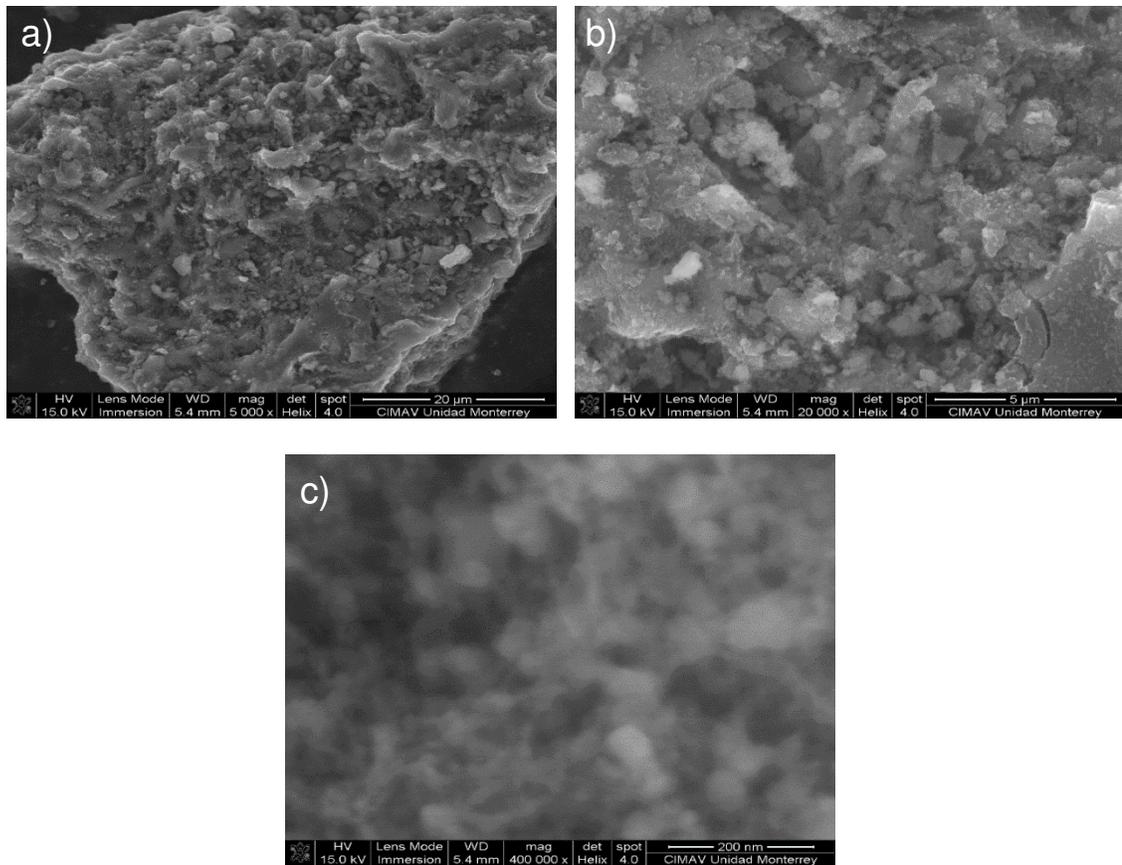


Figura 4.7. Imágenes SEM de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ con tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N_2 , C1

4.1.4 Espectroscopia infrarrojo

En la Figura 4.7 se presenta el espectro FT-IR obtenido para el material con tratamiento térmico a 550 °C durante 6 h en atmósfera de N₂. En dicho espectro fue posible observar la vibración característica del grupo SiO₄ aproximadamente a 900 cm⁻¹. En la huella digital no se observan las bandas características al grupo SiO₃ en 780 y 1100 cm⁻¹, por lo cual se puede decir que el compuesto está libre de impurezas de Li₂SiO₃. El espectro de FT-IR obtenido está de acuerdo con lo reportado por Lv, *et al.* en 2011 al sintetizar Li₂FeSiO₄^[76].

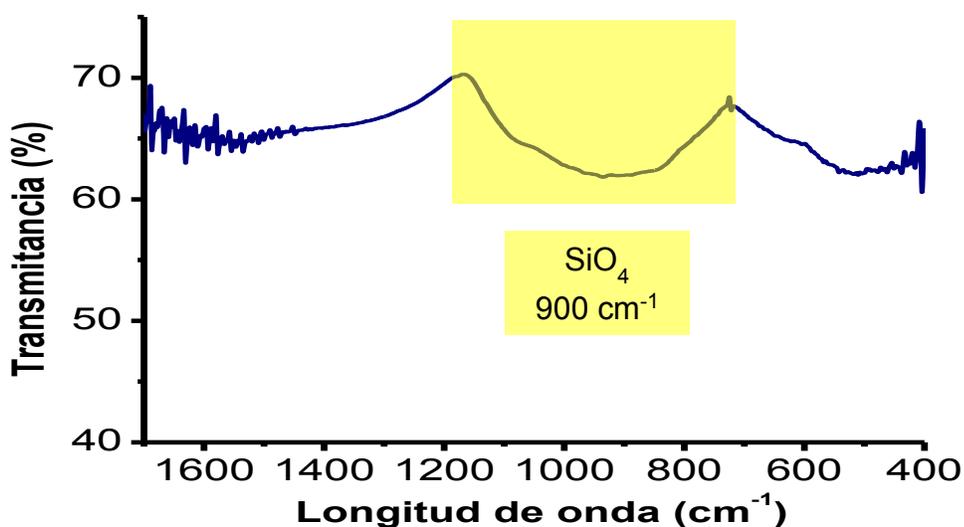


Figura 4.7. Espectro FT-IR de Li₂FeSiO₄/C con tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N₂, C1.

4.1.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se utilizó para caracterizar el compuesto Li₂FeSiO₄/C obtenido por tratamiento térmico a 550 °C durante 6 h en atmósfera de N₂.

En la Figura 4.8. se presenta el espectro Raman del material sintetizado. Se observaron dos bandas anchas a 1315 y 1587 cm⁻¹, las cuales se asociaron con

las bandas D y G del carbón. La relación de intensidades de las bandas D y G del carbón I_D / I_G para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ es 1.28 lo que sugiere un bajo grado de orden en el material, es decir, el carbón presente se encuentra en estado amorfo. La presencia del carbón en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ se atribuye a la descomposición de surfactante residual de la microemulsion bicontinua y posterior tratamiento térmico en atmósfera inerte de N_2 , se determinó un contenido de ~20 % p/p de carbón en el material fue mediante análisis por absorción atómica. También se observó la señal de estiramiento simétrico del anión SiO_4 alrededor de 670 cm^{-1} . El espectro Raman obtenido, está de acuerdo con lo reportado por Muraliganth *et al.* en 2010 al sintetizar $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

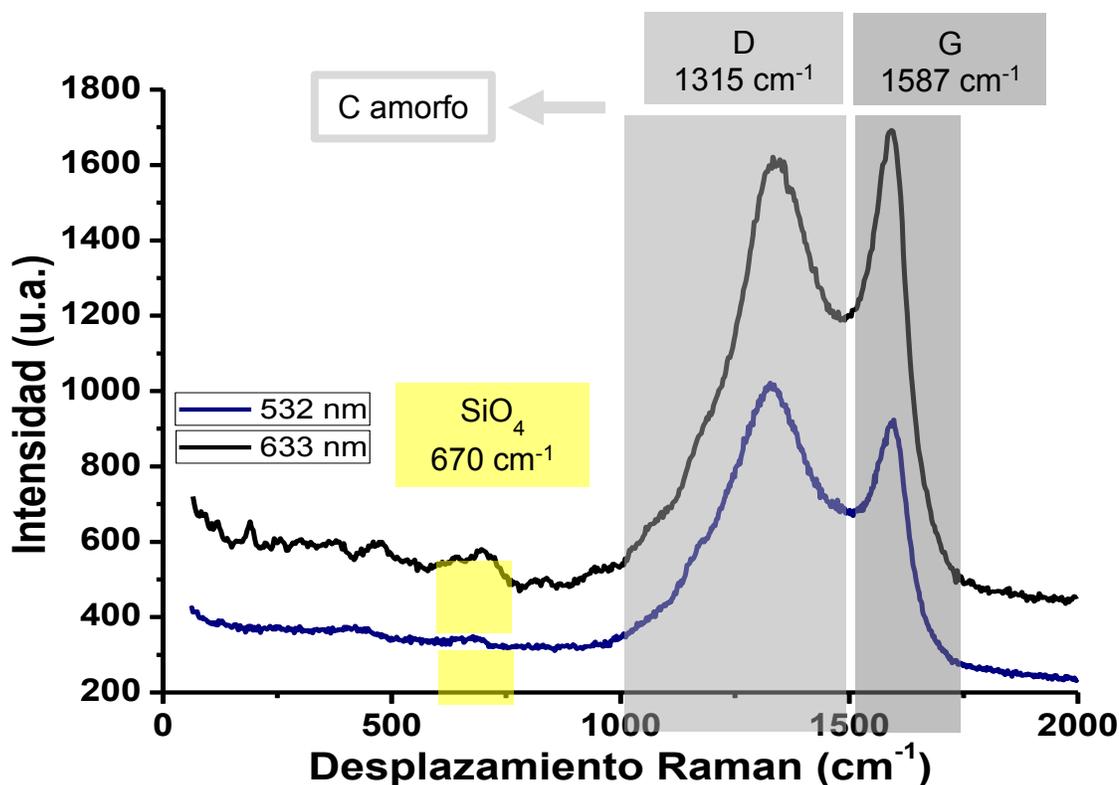


Figura 4.8. Espectro Raman de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h en N_2 .

4.1.6 Brunauer, Emmett, Teller (BET)

Se realizó el análisis de fisisorción de N_2 para determinar las propiedades texturales: área superficial (BET) y porosidad (BJH) de los compuestos Li_2FeSiO_4/C obtenidos por MEB y tratamiento térmico a $550\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 h y 6 h en atmósfera de N_2 .

Las isothermas de adsorción-desorción de los compuestos $Li_2FeSiO_4/C - 3\text{ h}$ y $Li_2FeSiO_4/C - 6\text{ h}$ se muestran en la Figura 4.9 y Figura 4.10 respectivamente. Ambas muestras presentaron isothermas del tipo 3 característica de materiales con macroporosidad, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC^[69]. Además, ambas isothermas presentan una histéresis del tipo H3.

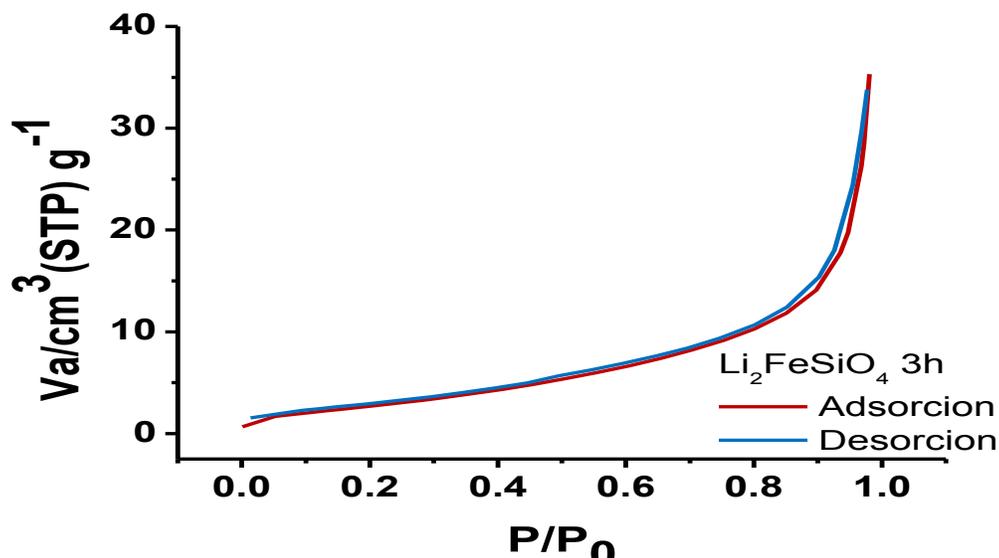


Figura 4.9. Isotherma de adsorción-desorción de $Li_2FeSiO_4/C - 3\text{ h}$

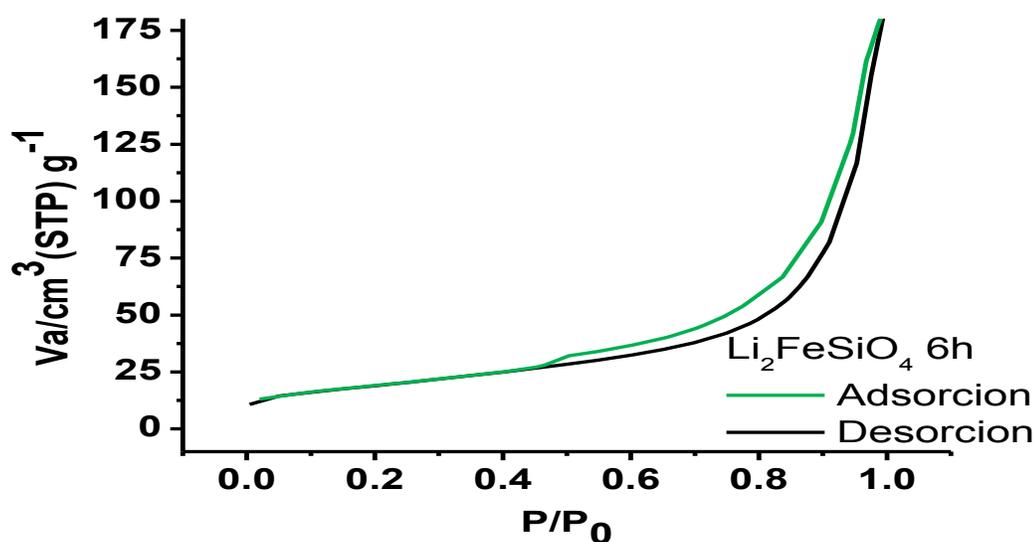


Figura 4.10. Isotherma de adsorción-desorción de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} - 6 \text{ h}$

A partir de las isothermas y empleando el método BET, se obtuvieron valores de área superficial de $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, para los materiales calcinados a 550°C por 3 y 6 h respectivamente. Las muestras presentaron diferentes valores de área superficial, se esperaría que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento a una misma temperatura el área superficial disminuyera, pero en estos resultados se observa el comportamiento opuesto. Las muestras fueron analizadas solamente una vez por lo que sugiere llevar a cabo por lo menos dos replica y obtener un promedio. No obstante, también pudiera considerarse que estos resultados son debido a una importante presencia de surfactante residual en el material inicial, el cual obstruye los poros y en general disminuye la superficie del material; al aumentar el tiempo de tratamiento térmico, se logra eliminar parte de dichas obstrucciones resultando en un aumento del área superficial.

El volumen de poro es de $0.055 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$; el área superficial fue $11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para las muestras $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} - 6 \text{ h}$ cuenta con poros de radio en el rango de 1-100 nm,

con un máximo en 5 nm, el volumen de poro es $0.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y área superficial es $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

El incremento en el volumen de poro se puede atribuir a la descomposición del surfactante durante el tratamiento térmico por un mayor período de tiempo, que en consecuencia se traduce a mayor liberación de moléculas gaseosas las cuales van formando poros en el material que al estar muy cercanos entre sí, se unen para formar un poro más grande.

4.1.7 Absorción atómica

Se determinó mediante absorción atómica y análisis gravimétrico la concentración de Li, Fe, Si, O y C presentes en el compuesto de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ obtenido por tratamiento a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. La concentración de los elementos presentes en el compuesto se muestra en la tabla 4.1.

El contenido de carbón en el material fue de 21.19% P/P. El carbón se atribuye a la descomposición de materia orgánica del surfactante residual.

De acuerdo con lo reportado en la síntesis vía microemulsión aceite en agua, por Pérez *et al.*^[77] al emplear una composición H_2O 60 % p/p, synperonic 91/5 20 % P/P e isoctano 20 % P/P, el contenido de carbón residual es de ~5 % P/P. Debido a que en la síntesis vía microemulsión bicontinua, el contenido de synperonic e isoctano es mayor, 28.5% p/p y 43 % p/p, era de esperarse un mayor contenido de carbón, que en este caso fue de ~20 % p/p. Sin embargo, podría incrementarse el número de lavados con el fin de disminuir el contenido

de carbón residual ya que esta masa no participa en el proceso de oxidación-reducción del material en la celda electroquímica.

Tabla 4.1 Absorción atómica del compuesto

Li₂FeSiO₄/C tratamiento térmico a 550 °C, 6 h, N₂.

	%P/P Teórico Li₂FeSiO₄	%P/P Teórico Li₂FeSiO₄/C	%P/P Experimental Li₂FeSiO₄/C
Li	8.58	6.75	6.17
Fe	34.51	27.17	24.52
Si	17.36	13.66	15.37
O	39.55	31.13	32.65
C	--	21.29	21.29

4.2 Caracterización Electroquímica en batería Li-Mg

4.2.1 Voltamperometría cíclica

Se realizó la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de 0.5 V a 2.2 V, a una velocidad de 100 $\mu\text{V s}^{-1}$.

En la Figura 4.12, se muestran los voltamperogramas obtenidos del material probado como electrodo en una batería híbrida Li-Mg, durante los primeros 3 ciclos.

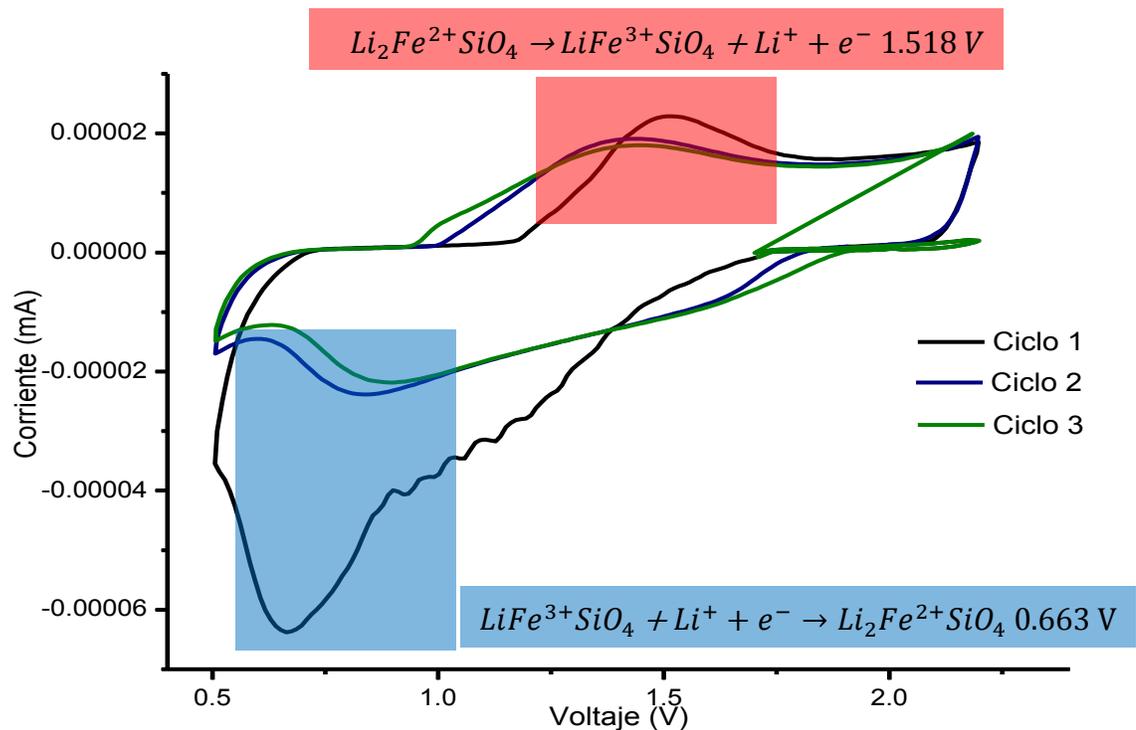


Figura 4.12. Voltamperogramas de una batería Li-Mg:



Durante el ciclo 1 se observó un pico anódico a 0.663 V el cual se atribuye a la oxidación de Fe^{2+} a Fe^{3+} y extracción de un ion Li^+ de la estructura del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, durante el proceso de carga. Se observó también un pico catódico a 1.518 V atribuido a la reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} correspondiente a la inserción del litio durante el proceso de descarga.

Procesos similares se observaron en los siguientes ciclos, sin embargo, existe un desplazamiento del pico catódico a valores de voltaje menores en el ciclo 2 ~ 1.3 V en comparación con el ciclo 1. De acuerdo con lo reportado por Mi *et al.*^[75] este efecto fue asociado a un reordenamiento estructural. Los valores de voltaje de oxidación y reducción del par $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ se observan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Valores de voltaje correspondientes a los eventos en la batería Li-Mg: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{APC} + \text{LiCl } 1\text{M} \mid \text{Mg}^\circ$.

	Oxidación Fe^{2+} a Fe^{3+} (V)	Reducción Fe^{3+} a Fe^{2+} (V)
Ciclo 1	0.663	1.518
Ciclo 2	0.834	1.438
Ciclo 3	0.892	1.448

La reacción electroquímica que corresponde a los procesos llevados a cabo en la batería se muestra en la Ecuación 10.



4.2.2 Pruebas galvanostáticas

Se analizó el comportamiento electroquímico del compuesto sintetizado en baterías con configuración $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{APC} + \text{LiCl } 1\text{ M} \mid \text{Mg}^\circ$. Las baterías se probaron en modo galvanostático evaluando su capacidad de carga-descarga y ciclabilidad a diferentes velocidades de ciclado C/5, C/10 y C/15 dentro de una ventana de potencial de 0.5 V a 2.0 V. Dichas condiciones experimentales fueron tomadas a partir de los resultados obtenidos previamente por voltamperometría cíclica, además de considerar los reportes en la literatura de la estabilidad electroquímica del electrolito.

Los perfiles de carga-descarga correspondientes a los ciclos 1 al 10 se muestran en las Figuras 4.13, 4.14 y 4.15 respectivamente.

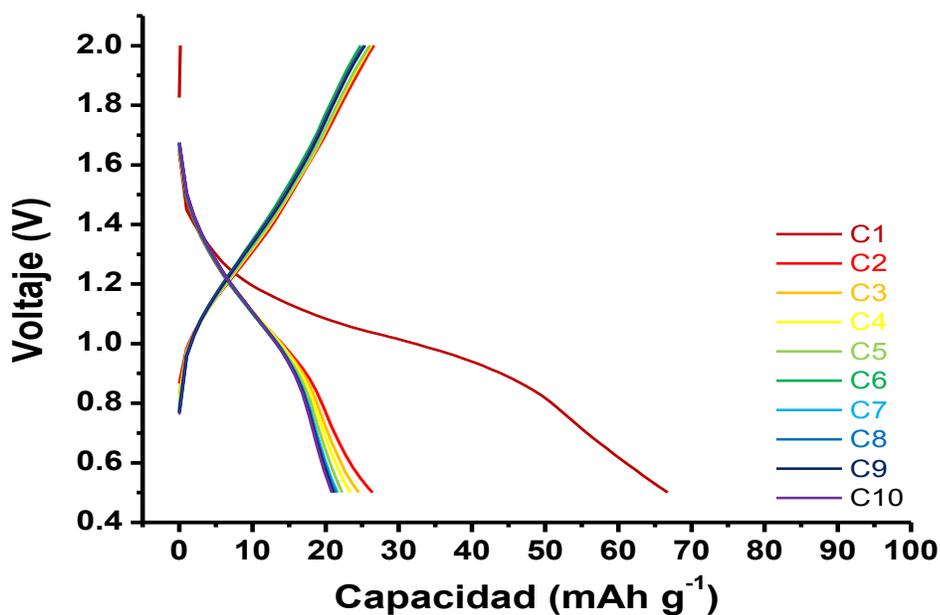


Figura 4.13. Perfiles de carga-descarga a C/5 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{APC} + \text{LiCl } 1 \text{ M} \mid \text{Mg}^\circ$.

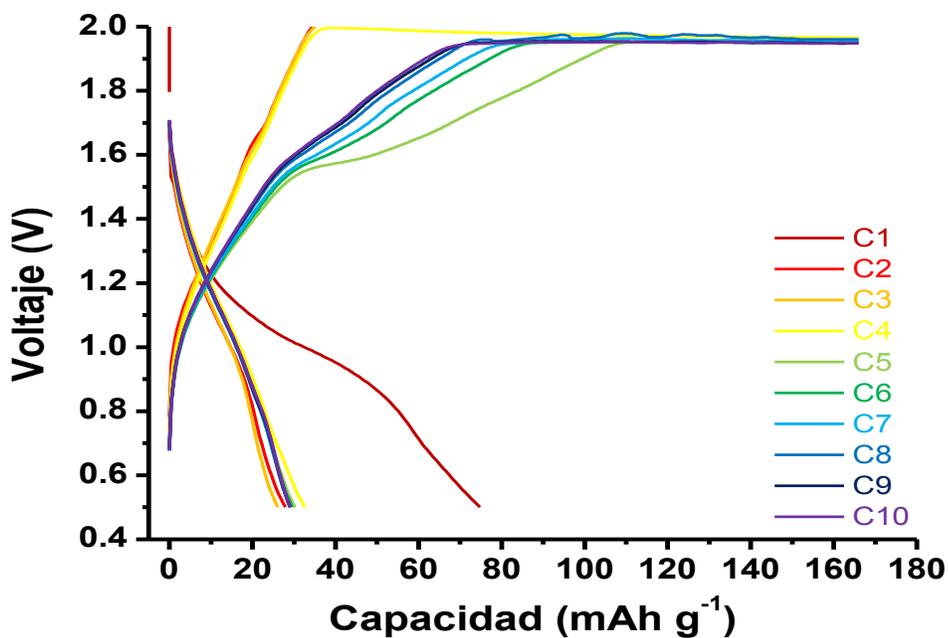


Figura 4.14. Perfiles de carga-descarga a C/10 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{APC} + \text{LiCl } 1 \text{ M} \mid \text{Mg}^\circ$.

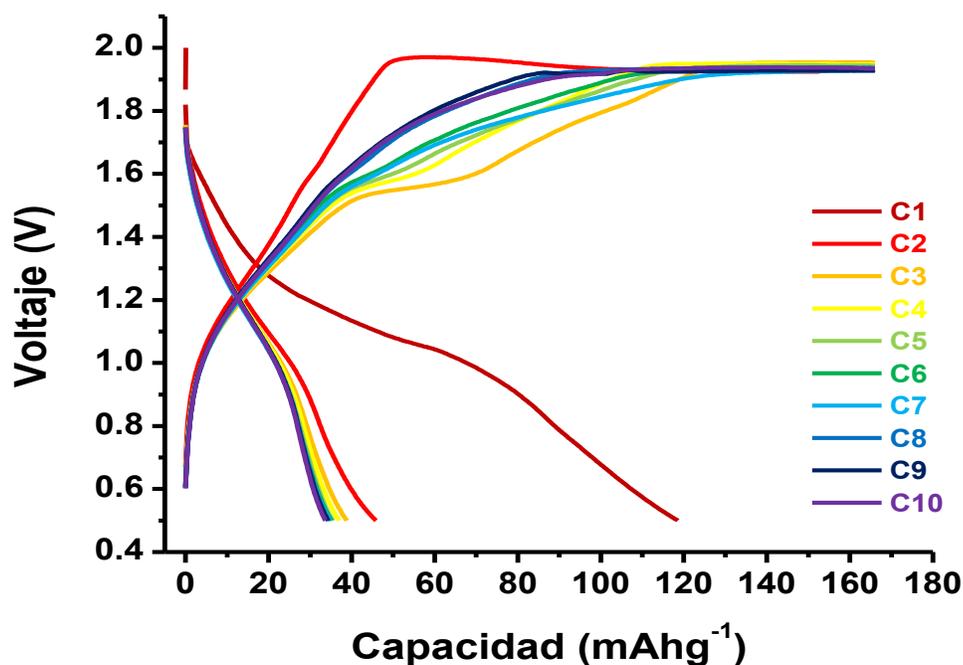


Figura 4.15. Perfiles de carga-descarga a C/15 para la batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{APC} + \text{LiCl } 1 \text{ M} \mid \text{Mg}^\circ$.

Se obtuvieron curvas de voltaje-capacidad con un cambio de pendiente o meseta de potencial, la cual se atribuye a un proceso de intercalación de Li^+ en la estructura del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y simultáneamente se presenta la reacción de reducción y oxidación del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Después de analizar los perfiles de descarga, se observa que a una velocidad de ciclación C/5, no se presenta una meseta durante la carga en comparación con el ciclación a velocidad de C/10. Este comportamiento es causado por la polarización superficial del electrodo y se hace más evidente a altas tasas de ciclación. 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.

En la Tabla 4.3 y la Figura 4.16, se resumen los valores de capacidad específica para los primeros 10 ciclos a las diferentes tasas de descarga.

Tabla 4.3. Capacidades específicas de descarga para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ a diferentes tasas de carga-descarga.

Número de ciclo.	C/5 Capacidad (mAh g^{-1})	C/10 Capacidad (mAh g^{-1})	C/15 Capacidad (mAh g^{-1})
1	67	75	119
2	26	28	46
3	25	26	39
4	23	33	37
5	22	30	35
6	22	30	35
7	22	29	35
8	21	29	34
9	21	29	34
10	21	29	34

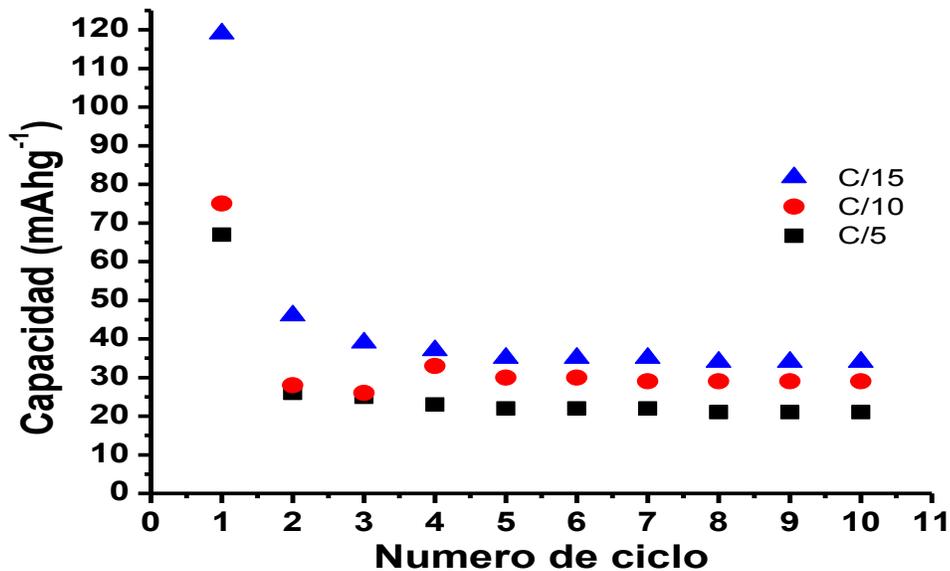


Figura 4.16. Capacidad vs Numero de ciclo para la batería

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ | APC + LiCl 1 M | Mg° a diferentes tasas de carga-descarga.

La capacidad específica inicial a una velocidad de C/5 fue de 67 mAh g⁻¹, en el ciclo 2 se observa una disminución de la capacidad del 60 %, sin embargo, del ciclo 2 al ciclo 10 hay una retención de la capacidad del 79 %. Por otro lado, cuando se utilizó una velocidad de C/10, la capacidad específica inicial fue de 75 mAh g⁻¹, en el ciclo 2 también se observó una disminución de la capacidad del 63 %, no obstante, del ciclo 2 al ciclo 10 la capacidad se retuvo con un valor de 29 mAh g⁻¹. Para una velocidad de C/15, la capacidad específica inicial fue 119 mAh g⁻¹, en el ciclo 2 se observa una disminución de la capacidad del 61 %, del ciclo 2 al ciclo 10 la capacidad se retiene en un 73 %.

Comparando la velocidad de ciclado C/5 vs C/10 y C/10 vs C/15 se presenta una disminución en promedio de la capacidad específica de 21 % en ambos casos.

Se realizó el diagrama de dQ/dV vs voltaje, Figura 4.17, para una mejor visualización del cambio de pendiente en el potencial durante la intercalación-desintercalación de litio. Durante la carga se observó una señal a 1.21 V correspondiente con la extracción de un ion Li⁺ del compuesto Li₂FeSiO₄/C, en la descarga se observó una señal 1.05 V correspondiente con la inserción de Li⁺.

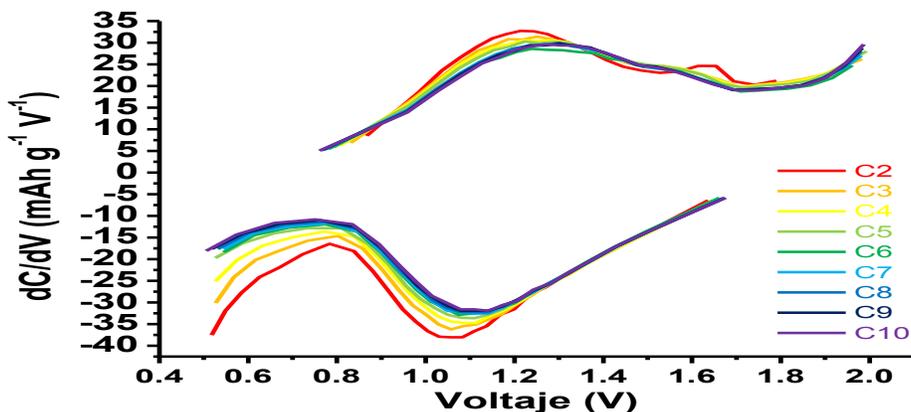


Figura 4.17. Diagramas dQ / dV vs voltaje para la batería Li₂FeSiO₄/C | APC + LiCl 1 M | Mg[°] a C/5

De acuerdo con los resultados obtenidos las baterías mostraron un desempeño menor al esperado a pesar de que el compuesto obtenido en este trabajo presenta características morfológicas adecuadas (tamaño nanométrico o micrométrico) características relacionadas con el método de síntesis por microemulsión bicontinua. Parece que la estructura de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$, no permite la inserción de los 2 iones Li^+ , ya que solo un 50% de los iones están disponibles para poderse intercalar y desintercalar. Se sospecha de baja difusión debido a las proporciones de sales en la elaboración del electrolito. Se recomienda probar diferentes relaciones de sales, así como determinar la estabilidad térmica y conductividad del electrolito a diferentes temperaturas.

4.2.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de comprender los fenómenos de carga y descarga presentes en la batería híbrida Li-Mg se efectuaron mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un equipo Zahner Zennium Pro Electrochemical Workstation en un intervalo de frecuencias de 0.01 a 500 000 Hz, a voltaje de circuito abierto ($\sim 1.9\text{ V}$) con una amplitud de 5 mV.

Posteriormente se procedió al desarrollo de modelado del comportamiento electroquímico, empleando el software EC-lab. En la Figura 4.18 se presenta el diagrama de Nyquist de impedancia real (Z_{real}) vs imaginaria (Z_{imag}) tanto los valores experimentales y ajuste de modelación correspondiente. En el inserto se muestra como el circuito equivalente propuesto. En la Tabla 4.4 se resumen los parámetros correspondientes al circuito equivalente propuesto.

El circuito correspondiente consta de una resistencia en serie (R_s) atribuida a la resistencia óhmica de la celda; resistencia y elemento de fase constante en paralelo (R_e / CPE_e) atribuido a la cinética de transferencia de electrones (semicírculo en la región de alta frecuencia), resistencia y elemento de fase constante en paralelo (R_{ct} / CPE_{ct}) correspondiente con la resistencia a la transferencia de carga y a la captura de iones Li^+ en la fase anfitrión Li_2FeSiO_4/C , finalmente impedancia de Warburg en serie con una resistencia y en paralelo con un elemento de fase constante ($Z_w / (R_{trap} + CPE_{trap})$) asociada con la difusión de iones Li^+ en el cátodo de Li_2FeSiO_4/C , formación de una doble capa eléctrica en la interface electrodo/electrolito (pendiente de 45° en la región de baja frecuencia).

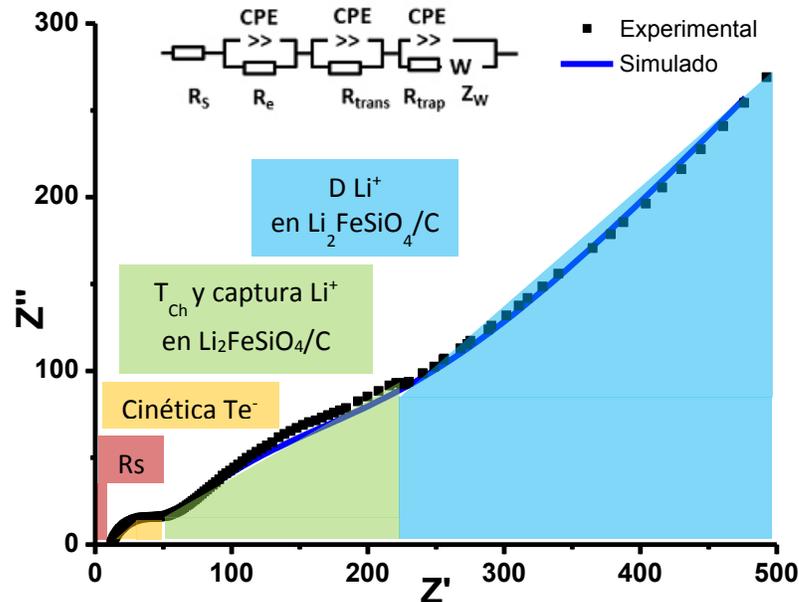


Figura 4.18. Diagrama de Nyquist de una batería Li_2FeSiO_4/C | APC + LiCl 1 M | Mg° ; valores experimentales (negro) simulación correspondiente (azul).

Tabla 4.4. Resistencias y elementos de fase constante (CPE) obtenidas por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes.

R (Ω)	CPE (Ω)
5.995	
30.21	2.86E-05
5.757	-6.84 E-06
254.7	8.02E-03
Zw (Ω s ^{-1/2})	377.4
X ²	5 x 10 ³

4.3 Caracterización Electroquímica en batería de Li

4.3.1 Voltamperometría cíclica

Se llevó a cabo la caracterización electroquímica mediante voltamperometría cíclica en una ventana de potencial de 0.5 V a 4 V, a una velocidad de 100 μ V s⁻¹. En la Figura 4.19, se muestra el voltamperograma obtenido del material en la batería durante los primeros 2 ciclos.

Durante el ciclo 1 se observan dos picos anódicos a 2.033 V y 3.177 V los cuales se atribuyen a la oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺ y extracción de un ion Li⁺ de la estructura del Li₂FeSiO₄/C (carga), y posterior oxidación de Fe³⁺ a Fe⁴⁺ y extracción de un segundo ion Li⁺ de la estructura del Li₂FeSiO₄/C (carga).

Se observan también dos picos catódicos a 0.607 V y 1.773 V atribuidos a la reducción de Fe⁴⁺ a Fe³⁺ correspondiente a la inserción de un ion litio, y posterior

reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} correspondiente a la inserción de un segundo ion Li^+ (descarga).

Procesos similares se observan en el siguiente ciclo, sin embargo hay desplazamiento del pico catódico a valores de voltaje más altos en el ciclo 2 en comparación con el ciclo 1, lo cual de acuerdo con lo reportado por Mi *et al.*^{*Error!*} *Marcador no definido.* se asocia a un reordenamiento estructural. Los valores de voltaje de oxidación y reducción del par $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{4+}$ se observan en la Tabla 4.5

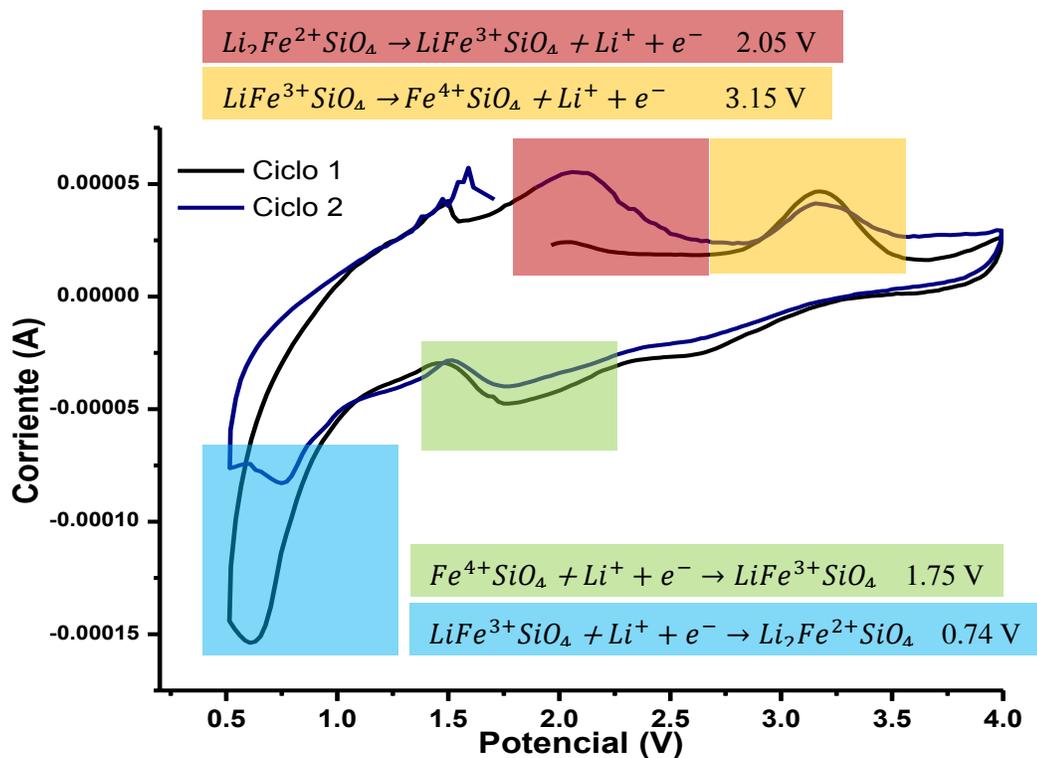


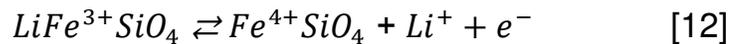
Figura 4.19. Voltamperograma de una batería de Li:

$\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C} \mid \text{LiPF}_6 \text{ 1 M en EC:DMC} \mid \text{Li}^\circ$.

Tabla 4.5. Valores de voltaje correspondientes a los eventos en la batería de Li: $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ | LiPF_6 1 M en EC:DMC | Li° .

	Oxidación Fe^{2+} a Fe^{3+} (V)	Reducción Fe^{3+} a Fe^{2+} (V)	Oxidación Fe^{3+} a Fe^{4+} (V)	Reducción Fe^{4+} a Fe^{3+} (V)
Ciclo 1	2.033	0.607	3.177	1.773
Ciclo 2	2.058	0.748	3.154	1.751

La reacción electroquímica Ecuación 11 y Ecuación 12 corresponden con los procesos llevados a cabo en la batería.



4.3.2 Pruebas galvanostáticas

Debido a que no hay reportes en la bibliografía del empleo de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ en baterías híbridas Li-Mg, se decidió realizar una batería usando ánodo de Li° y LiPF_6 1M en EC:DMC con el fin de comparar el material obtenido con lo reportado en la bibliografía.

Se probaron baterías en modo galvanostático a una velocidad de ciclado C/10, en una ventana de potencial de 0.5 V a 4.0 V. Dichas condiciones experimentales fueron tomadas a partir de la voltamperometría cíclica previamente realizada, además de reportes en la literatura.

El perfil correspondiente a los primeros 10 ciclos de carga-descarga se muestra en la Figura 4. 20.

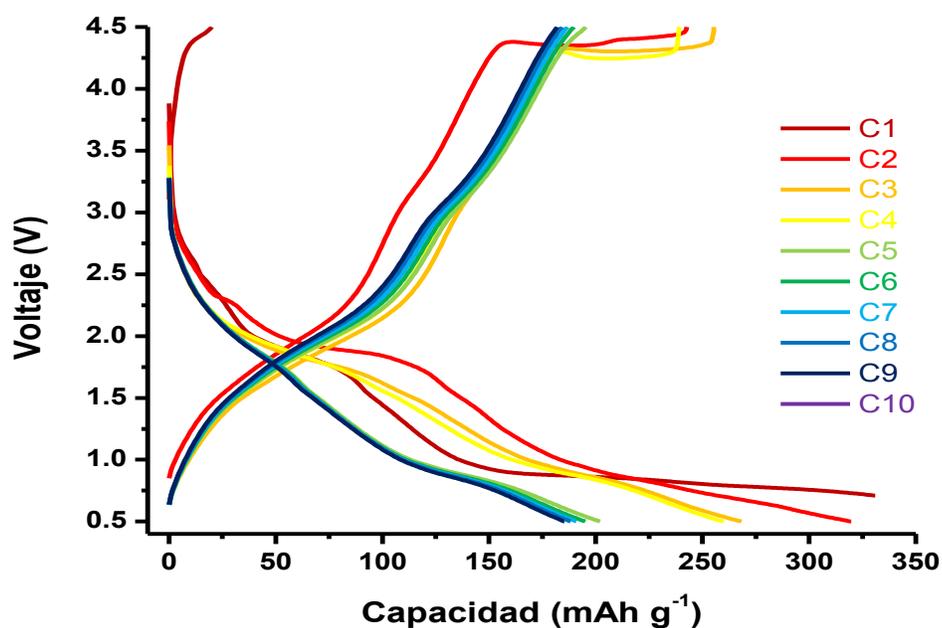
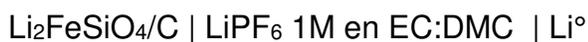


Figura 4.20. Perfiles de carga-descarga a C/10 para la batería



Se obtuvieron curvas de voltaje-capacidad con un comportamiento típico de un proceso de intercalación, de forma simultánea se presenta la reacción de reducción y oxidación del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ y $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{4+}$ en la estructura del $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$.

La Tabla 4.6, y la Figura 4.21, muestran los valores de capacidad específica para los primeros 10 ciclos de descarga a C/10.

La capacidad específica inicial a una velocidad de C/10 es de 331 mAh g^{-1} , hay una disminución gradual de la capacidad hasta el ciclo 10, en el cual la capacidad se retiene en un 51% lo cual corresponde con la intercalación de un ión Li^+ en el $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ y es aproximada a 145 mAh/g la capacidad práctica reportada en la literatura.

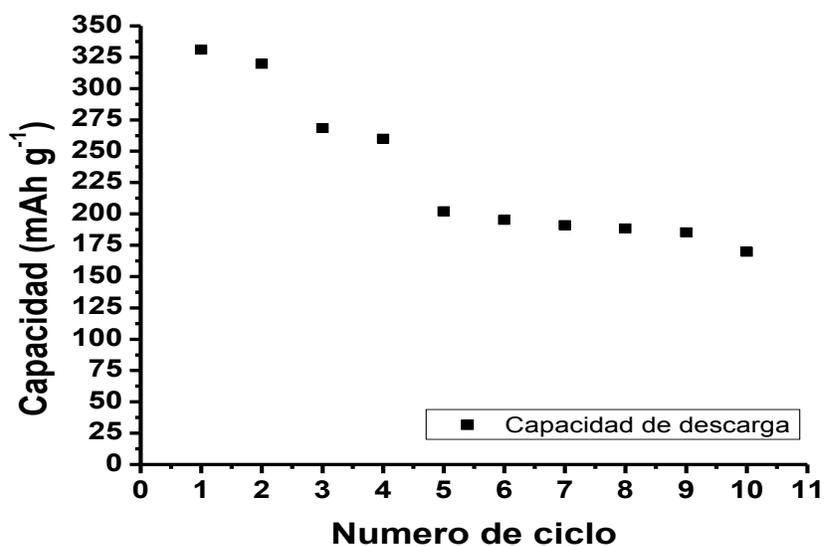


Figura 4.21. Capacidad vs número de ciclo a C/10 para la batería



Tabla 4.6. Capacidad específica de descarga para $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$

Número de ciclo.	C/10 Capacidad (mAh g ⁻¹)
1	331
2	320
3	268
4	260
5	202
6	195
7	191
8	188
9	185
10	170

4.3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Con el fin de comprender los fenómenos de carga de descarga y descarga presentes en la batería de Li se realizó espectroscopia de impedancia

electroquímica (EIS). Posteriormente se realizó el modelado del comportamiento electroquímico y se obtuvo el diagrama de Nyquist, en la Figura 4.22 se muestra el diagrama de Nyquist valores experimentales y modelación correspondiente, además se muestra como un inserto el circuito derivado del ajuste. En la Tabla 4.7 se resumen los parámetros correspondientes al circuito equivalente propuesto.

El circuito correspondiente consta de una resistencia en serie (R_s) atribuida a la resistencia óhmica de la celda (intersección en la región de alta frecuencia); resistencia y elemento de fase constante en paralelo (R_e / CPE_e) atribuido a la cinética de transferencia carga y a la captura de iones Li^+ en la fase anfitrión Li_2FeSiO_4/C (semicírculo en la región de alta frecuencia), finalmente impedancia de Warburg en serie con una resistencia y en paralelo con un elemento de fase constante ($Z_w / (R_{trap} + CPE_{trap})$) asociada con la difusión de iones Li^+ en el cátodo de Li_2FeSiO_4/C , formación de una doble capa eléctrica en la interface electrodo/electrolito (pendiente de 45° en la región de baja frecuencia).

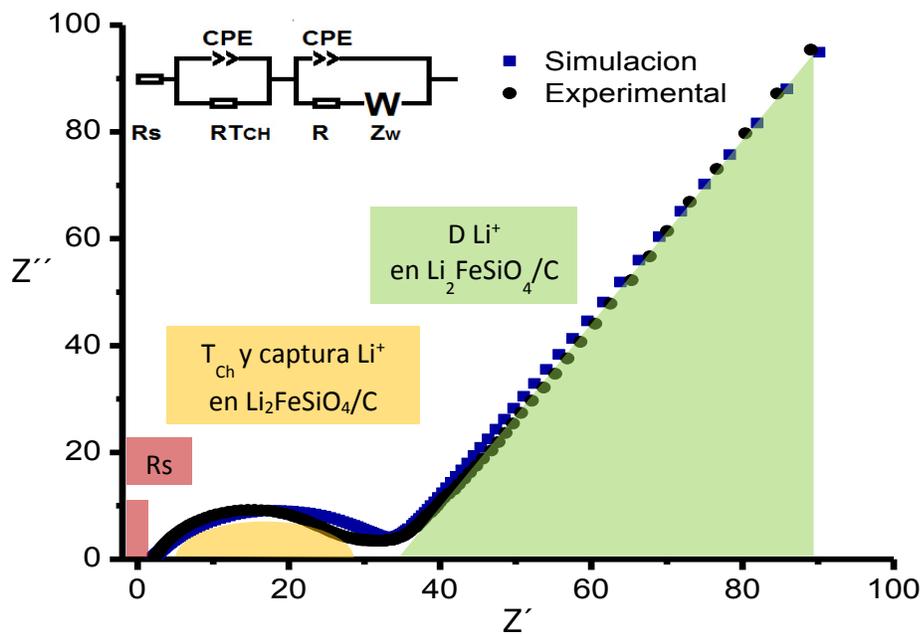


Figura 4.22. Diagrama de Nyquist de una batería $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ | LiPF_6 1M en EC:DMC | Li° ; valores experimentales (negro) simulación (azul)

Tabla 4.7. Resistencias y CPE obtenidos por el ajuste de los datos de impedancia al modelo de circuitos equivalentes.

R (Ω)	CPE (Ω)
2	
32	0.3E-03
34.6	20.06
$Z_w (\Omega \text{ s}^{-1/2})$ 95	

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

Mediante el método de microemulsión bicontinua asistido por tratamiento térmico se obtuvo el compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$. La fase cristalina fue obtenida a 550°C por 3 y 6h en atmósfera de N_2 .

Por medio de la difracción de rayos-X se determinó que el compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ presenta estructura monoclinica, y en ambos casos se observó una inversión de las intensidades de los planos cristalográficos (111) y (-103) que se atribuye a un intercambio parcial en la ocupación de Fe y Li en la estructura.

Por microscopia electrónica de barrido y fisorción de nitrógeno se observaron partículas granulares de $49 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$, con mesoporos y área superficial de $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

Se reporta por primera vez la aplicación del compuesto $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ como cátodo en una batería híbrida Li-Mg utilizando Mg como ánodo y un electrolito de doble sal que contiene iones Li^+ y Mg^{2+} (PhMgCl 1 M con AlCl_3 0.4 M + LiCl 1 M en THF) preparado en el laboratorio.

Mediante voltamperometría cíclica se realizaron pruebas para determinar la ventana de potencial entre 0.5 a 2.0 V y procesos de oxidación-reducción del par $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a 0.663 V y 1.518 V respectivamente, que permiten la intercalación-desintercalación de un ion Li^+ .

La capacidad inicial de descarga para una batería híbrida Li-Mg a una tasa de descarga de C/15 fue de 119 mAh g⁻¹ y se estabilizó a ~ 40 mAh g⁻¹ del ciclo 2 al 10, con una retención de la capacidad del 73 %.

A modo de comparación, se reporta también la aplicación del compósito Li₂FeSiO₄/C como cátodo en una batería de Li, empleando Li como ánodo y electrolito LiPF₆ 1 M en EC-DMC.

Mediante voltamperometría cíclica se determinó una ventana de potencial entre 0.5 a 4.0 V y procesos de oxidación-reducción del par Fe²⁺ / Fe³⁺ así como Fe³⁺/Fe⁴⁺, asociados a la intercalación-desintercalación de 2 iones Li⁺ de la estructura.

La capacidad inicial de descarga a C/10 fue de 331 mAh g⁻¹, superior a la híbrida. La retención de la capacidad fue 84 % del ciclo 5 al ciclo 10, la capacidad en el ciclo 10 fue 170 mAh g⁻¹, aproximada a la capacidad práctica reportada (145 mAh/g).

Las diferencias en las capacidades específicas iniciales y reversibles en los ciclos subsiguientes se pueden atribuir a la composición del electrolito.

5.2 Recomendaciones

En función de los resultados obtenidos se extienden las siguientes recomendaciones para apoyar la continuación de esta investigación:

- Modificar la concentración de LiCl en el electrolito de doble sal empleado en baterías híbridas, así como determinar su estabilidad térmica y conductividad.

-
- Realizar un mayor número de lavados al material, con el objetivo de disminuir la cantidad de carbón amorfo para observar la variación de la capacidad de la batería.
 - Efectuar pruebas de baterías por un mayor número de ciclos de carga y descarga y evaluar su capacidad.

REFERENCIAS

- 1.- Huie, M. M., Bock, D. C., Takeuchi, E. S., Marschilok, A. C., & Takeuchi, K. J. (2015). Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries. *Coordination Chemistry Reviews*, 287, 15-27.
- 2.- Saha, P., Datta, M. K., Velikokhatnyi, O. I., Manivannan, A., Alman, D., & Kumta, P. N. (2014). Rechargeable magnesium battery: Current status and key challenges for the future. *Progress in Materials Science*, 66, 1-86.
- 3.- Xu, B., Qian, D., Wang, Z., & Meng, Y. S. (2012). Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73, 51-65.
- 4.- Matsuki K, Ozawa K; Lithium ion rechargeable batteries: Materials, technology, and new applications. Ed John Wiley & Sons. (2009). 1-9.
- 5.- Orikasa, Y., Masese, T., Koyama, Y., Mori, T., Hattori, M., Yamamoto, K., & Kim, J. (2014). High energy density rechargeable magnesium battery using earth-abundant and non-toxic elements. *Scientific reports*, 5622, 1-6.
- 6.- Cheng, Y., Shao, Y., Zhang, J. G., Sprenkle, V. L., Liu, J., & Li, G. (2014). High performance batteries based on hybrid magnesium and lithium chemistry. *Chemical Communications*, 50, 9644-9646.
- 7.- Yagi, S., Ichitsubo, T., Shirai, Y., Yanai, S., Doi, T., Murase, K., & Matsubara, E. (2014). A concept of dual-salt polyvalent-metal storage battery. *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 1144-1149.
- 8.- Su, S., Huang, Z., NuLi, Y., Tuerxun, F., Yang, J., & Wang, J. (2015). A novel rechargeable battery with a magnesium anode, a titanium dioxide cathode, and a magnesium borohydride/tetraglyme electrolyte. *Chemical Communications*, 51, 2641-2644.
- 9.- Yoo, H. D., Liang, Y., Li, Y., & Yao, Y. (2015). High areal capacity hybrid magnesium–lithium-ion battery with 99.9% coulombic efficiency for large-scale energy storage. *Applied Materials & Interfaces*, 7, 7001–7007.
- 10.- Armstrong, A. R., Kuganathan, N., Islam, M. S., & Bruce, P. G. (2011). Structure and lithium transport pathways in $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathodes for lithium batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 133, 13031-13035.
- 11.- Wu, X., Wang, X., & Zhang, Y. (2013). Nanowormlike $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ -C composites as lithium-ion battery cathodes with superior high-rate capability. *ACS applied materials & interfaces*, 5, 2510–2516.

-
- 12.- Yang, J., Kang, X., He, D., Peng, T., Hu, L., & Mu, S. (2013). Hierarchical shuttle-like $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as a highly efficient cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 242,171-178.
- 13.- Guo, H. J., Xiang, K. X., Xuan, C., Li, X. H., Wang, Z. X., & Li, L. M. (2009). Preparation and characteristics of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite for cathode of lithium ion batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(1), 166-169.
- 14.- Popovich, A. A., Novikov, P. A., Silin, A. O., Razumov, N. G., & Wang, Q. S. (2014). Synthesis of a $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocrystalline cathode material for lithium-ion batteries. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 87(9), 1268-1273.
- 15.- Huang, X., Chen, H., Zhou, S., Chen, Y., Yang, J., Ren, Y., & Yu, Z. (2012). Synthesis and characterization of nano- $\text{Li}_{1.95}\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite as cathode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 60, 239-243.
- 16.- Qu, L., Liu, Y., Fang, S., Yang, L., & Hirano, S. I. (2015). $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ coated by sorbitanlaurat-derived carbon as cathode of high-performance lithium-ion battery. *Electrochimica Acta*, 163, 123-131.
- 17.- Yabuuchi, N., Yamakawa, Y., Yoshii, K., & Komaba, S. (2010). Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ as positive electrode materials for Li-ion batteries. *Electrochemistry*, 78(5), 363-366.
- 18.- Xu, Y., Shen, W., Zhang, A., Liu, H., & Ma, Z. (2014). Template-free hydrothermal synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ hollow spheres as cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2(32), 12982-12990.
- 19.- Dippel, C., Krueger, S., Kloepsch, R., Niehoff, P., Hoffmann, B., Nowak, S., & Li, J. (2012). Aging of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode material in fluorine containing organic electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 85, 66-71.
- 20.- Zhang, M., Chen, Q., Xi, Z., Hou, Y., & Chen, Q. (2012). One-step hydrothermal synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composites as lithium-ion battery cathode materials. *Journal of Materials Science*, 47(5), 2328-2332.
- 21.- Yang, J., Hu, L., Zheng, J., He, D., Tian, L., Mu, S., & Pan, F. (2015). $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ nanorods bonded with graphene for high performance batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(18), 9601-9608.
- 22.- Muraliganth, T., Stroukoff, K. R., & Manthiram, A. (2010). Microwave-solvothermal synthesis of nanostructured $\text{Li}_2\text{MSiO}_4/\text{C}$ (M= Mn and Fe) cathodes for lithium-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 22(20), 5754-5761.

-
- 23.- Peng, Z. D., Cao, Y. B., Hu, G. R., Du, K., Gao, X. G., & Xiao, Z. W. (2009). Microwave synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Chinese Chemical Letters*, 20(8), 1000-1004.
- 24.- Zeng, X., Gong, M., Chen, J., & Zheng, X. (2015). Preparation and Characterization of Porous $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ Microsphere via a Spray Drying-Assisted Technique. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 4453-4460.
- 25.- Shao, B., & Taniguchi, I. (2012). Synthesis of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ nanocomposite cathodes for lithium batteries by a novel synthesis route and their electrochemical properties. *Journal of Power Sources*, 199, 278-286.
- 26.- Dahbi, M., Urbonaitė, S., & Gustafsson, T. (2012). Combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 205, 456-462.
- 27.-Magali Boutonnet: Boutonnet M., Kizzling J., Stenius P. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids Surf* 1982;5: 209-25.
- 28.-Danielsson, I., & Lindman, B. (1981). The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*, 3, 391-392.
- 29.- Zielińska, A., Reszczyńska, J., Grabowska, E., & Zaleska, A. (2012). Nanoparticles preparation using microemulsion systems. *Microemulsions-an introduction to properties and applications. InTech*, 235.
- 30.- Malik, M. A., Wani, M. Y., & Hashim, M. A. (2012). Microemulsion method: a novel route to synthesize organic and inorganic nanomaterials. *Arabian journal of Chemistry*, 5, 397-417.
- 31.- Sanchez, M., Pemartin, K., & Boutonnet, M. (2012) Preparation of inorganic nanoparticles in oil-in-water microemulsions: a soft and versatile approach. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 17, 297-305
- 32.- Khomane, R. B., Sharma, B. K., Saha, S., & Kulkarni, B. D. (2006). Reverse microemulsion mediated sol-gel synthesis of lithium silicate nanoparticles under ambient conditions: scope for CO₂ sequestration. *Chemical engineering science*, 61, 3415 -3418.
- 33.- Ozawa, K. (Ed.). (2012). *Lithium Ion Rechargeable Batteries: Materials, Technology, and New Applications*. John Wiley & Sons.
- 34.- Croft, T., Carr, C. L., & Watt, J. H. (1974). *Manual del montador electricista: el libro de consulta del electrónico*. Reverté. P.136
- 35.- Aurbach, D., Lu, Z., Schechter, A., Gofer, Y., Gizbar, H., Turgeman, R. & Levi, E. (2000). Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature*, 407, 724-727.

-
- 36.- Gao, T., Han, F., Zhu, Y., Suo, L., Luo, C., Xu, K., & Wang, C. (2015). Hybrid Mg^{2+}/Li^{+} battery with long cycle life and high rate capability. *Advanced. Energy Materials*, 1401507.
- 37.- Yoo, H. D., Liang, Y., Li, Y., & Yao, Y. (2015). High areal capacity hybrid magnesium–lithium-ion battery with 99.9% coulombic efficiency for large-scale energy storage. *Applied Materials & Interfaces*, 7, 7001–7007.
- 38.- Girish, H. N., & Shao, G. Q. (2015). Advances in high-capacity Li_2MSiO_4 (M= Mn, Fe, Co, Ni,...) cathode materials for lithium-ion batteries. *RSC Advances*, 5(119), 98666-98686.
- 39.- Islam, M. S., Dominko, R., Masquelier, C., Sirisopanaporn, C., Armstrong, A. R., & Bruce, P. G. (2011). Silicate cathodes for lithium batteries: alternatives to phosphates?. *Journal of Materials Chemistry*, 21(27), 9811-9818.
- 40.- Sirisopanaporn, C., Masquelier, C., Bruce, P. G., Armstrong, A. R., & Dominko, R. (2010). Dependence of Li_2FeSiO_4 electrochemistry on structure. *Journal of the American Chemical Society*, 133(5), 1263-1265.
- 41.- Saracibar, A., Van der Ven, A., & Arroyo-de Dompablo, M. E. (2012). Crystal structure, energetics, and electrochemistry of Li_2FeSiO_4 polymorphs from first principles calculations. *Chemistry of Materials*, 24(3), 495-503.
- 42.- Zhang, P., Hu, C. H., Wu, S. Q., Zhu, Z. Z., & Yang, Y. (2012). Structural properties and energetics of Li_2FeSiO_4 polymorphs and their delithiated products from first-principles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(20), 7346-7351.
- 43.- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., & Yushin, G. (2015). Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 18(5), 252-264.
- 44.- Wang, N. G., Wang, R. C., Peng, C. Q., Hu, C. W., Yan, Feng., & Bing, Peng. (2014). Research progress of magnesium anodes and their applications in chemical power sources. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(8), 2427-2439.
- 45.- Ling, C., Banerjee, D., & Matsui, M. (2012). Study of the electrochemical deposition of Mg in the atomic level: why it prefers the non-dendritic morphology. *Electrochimica Acta*, 76, 270-274.
- 46.- Jäckle, M., & Gro, A. (2014). Microscopic properties of lithium, sodium, and magnesium battery anode materials related to possible dendrite growth. *The Journal of chemical physics*, 141(17), 174710.
- 47.- Ropp, R. C. (2012). *Encyclopedia of the alkaline earth compounds*. The Alkaline Earths as Metals. Newnes.p.1

-
- 48.- Daniel, C., & Besenhard, J. O. (Eds.). (2012). Handbook of battery materials. John Wiley & Sons.
- 49.- Scrosati, B., Abraham, K. M., van Schalkwijk, W. A., & Hassoun, J. (Eds.). (2013). *Lithium batteries: advanced technologies and applications* (Vol. 58). John Wiley & Sons. P.327-346
- 50.- Xu K. (2014). Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond. *Chemical reviews*, 114, 11503-11618.
- 51.- Mizrahi, O., Amir, N., Pollak, E., Chusid, O., Marks, V., Gottlieb, H., & Aurbach, D. (2008). Electrolyte solutions with a wide electrochemical window for rechargeable magnesium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 155, A103-A109.
- 52.- Vela, A. Síntesis de nanopartículas de óxido de cerio (IV) dopado con cobre por el método de microemulsiones aceite-en-agua. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México, 2012.
- 53.- Flores, F. Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de molibdeno (IV) por el método de microemulsión de aceite-en-agua con potencial aplicación como electrodo en baterías de ion litio. Tesis de licenciatura, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Nuevo León, México, 2014.
- 54.- Najjar, R. (2012). *Microemulsions-A Brief Introduction*. Mesostructured Polymer Materials Based on Bicontinuous Microemulsions INTECH Open Access Publisher. P175-176
- 55.- Salager, J. Cuaderno FIRP S300-A. Surfactantes - Tipos y usos. Facultad de Ingeniería, Universidad de los Andres, Mérida, Venezuela, 2002.
- 56.- Ramírez, C. Nuevo surfactante en el control de inhibición de asfaltenos en un pozo-yacimiento. Tesis de licenciatura, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F., 2010.
- 57.- Spahr, M. E. (2009). Carbon-Conductive Additives for Lithium-Ion Batteries. In *Lithium-Ion Batteries* (pp. 117-154). Springer New York.
- 58.- Choi, S. H., Son, J. W., Yoon, Y. S., & Kim, J. (2006). Particle size effects on temperature-dependent performance of LiCoO₂ in lithium batteries. *Journal of power sources*, 158(2), 1419-1424.
- 59.- Lu, C. H., & Lin, S. W. (2001). Influence of the particle size on the electrochemical properties of lithium manganese oxide. *Journal of power sources*, 97, 458-460.
- 60.- Xue, L., Li, X., Liao, Y., Xing, L., Xu, M., & Li, W. (2015). Effect of particle size on rate capability and cyclic stability of LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathode for high-voltage lithium ion battery. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(2), 569-576.

-
- 61.- Ramachandran, V. S., & Beaudoin, J. J. (2000). Thermal Analysis. En *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications*. (pp. 127-130). Elsevier.
- 62.- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Espectrometría atómica de rayos X. Principios de análisis instrumental. (pp. 291-297, 314.). España: Mc Graw-Hill
- 63.- García, M. L. R. (2007). Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5. *Universidad Nacional Autónoma, México*, 1-52.
- 64.- Fahlman, B. D. (2011). Materials Characterization. En *What is Materials Chemistry?* (pp. 1-12). Springer Netherlands.
- 65.- Garche, J. (2013). *Encyclopedia of electrochemical power sources*. C. K. Dyer, P. T. Moseley, Z. Ogumi, D. A. Rand, & B. Scrosati (Eds.). Newnes.
- 66 Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Espectroscopía de absorción en el infrarrojo. En Principios de análisis instrumental. pp.409.
- 67.- Guimbretière, G., Bouchet, A., Rodriguez, V., Couzi, M., Talaga, D., Buffeteau, T., & Canioni, L. (2008). Structural and Dynamical Insights from Vibrational Multipolar Analyses of Isotropic Media: Application to Molecular Liquid CCl₄ and Silica Glass SiO₂. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(46), 17906-17915]
- 68.- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). Espectroscopía Raman. En Principios de análisis instrumental. pp.463-474
- 69.- J. Condon. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. Measurements and Theory. Elsevier, Netherlands (2006).
- 70.- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A., et al. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), pp. 1051-1069. Retrieved 27 Sep. 2017, from doi:10.1515/pac-2014-1117
- 71.- Rivas S. (2012). Métodos de determinación de metales. En Determinación de metales traza (pp.69-73). Santiago de Compostela: Universidad de Santiago de Compostela.
- 72.- Treviño J.. (1998). Técnicas de inserción electroquímica. En Estudio electroquímico de la inserción de litio en vanadatos M_xV₂O_{5+x} (M = Cd, x = 1,2) (pp. 9-11). Monterrey N.L.: UANL.
- 73.- Stoynov, Z. B., & Vladikova, D. E. (2009). Measurement Methods-Electrochemical: Impedance Spectroscopy. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, 632-642.

-
- 74.- Du, X., Zhao, H., Lu, Y., Gao, C., Xia, Q., & Zhang, Z. (2016). Electrochemical properties of nanostructured $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ synthesized by a simple co-precipitation method. *Electrochimica Acta*, 188, 744-751.
- 75.- Mi, L., Liu, H. Q., Tian, R. Y., Jiang, Y., Zhang, L. N., Gu, X. H., ... & Chu, W. G. (2014). Formation, structure and electrochemical performance of nano-sized $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ synthesized with the co-incorporation of citric acid and glucose followed by a two-step annealing. *RSC Advances*, 4(110), 64702-64710.
- 76.- Lv, D., Wen, W., Huang, X., Bai, J., Mi, J., Wu, S., & Yang, Y. (2011). A novel $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ composite: Synthesis, characterization and high storage capacity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(26), 9506-9512.
- 77.- Pérez Gutiérrez, I. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de óxidos de Cu y Sn por el método de microemulsión de aceite-en-agua y su evaluación como electrodo en baterías de ion litio. Licenciado en Química Industrial. Universidad Autónoma de Nuevo León.

APÉNDICES

APÉNDICE A. POLIMORFOS DE $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

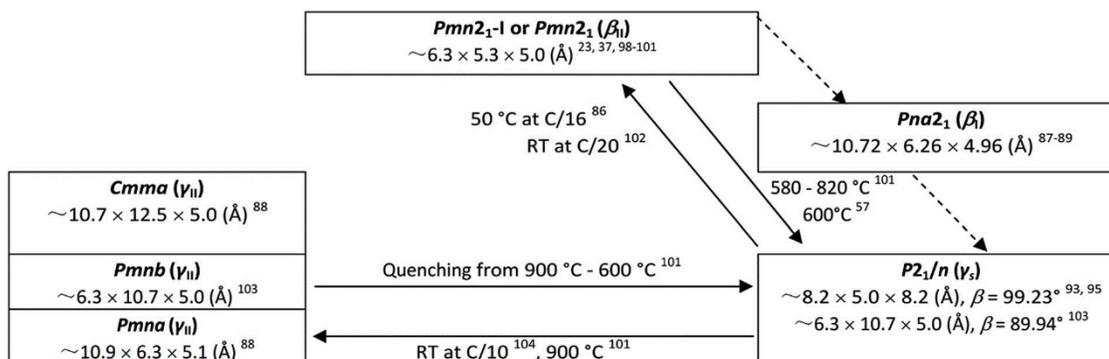


Figura A. Diagrama esquemático de las transiciones de fase de los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ al modificar la temperatura y presión.

Tabla A. Parámetros de red de los polimorfos de $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$

Li_2MSiO_4 polymorphs (M = Fe, Mn, Co, Ni)

x	Space group	Crystal system	$a/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$c/\text{Å}$	α°	β°	γ°
—	$Pbn2_1 (\beta_I)$	Orthorhombic	6.2652(1)	10.8121(1)	4.9504(1)	90	90	90
—	$Pna2_1 (\beta_I)$	Orthorhombic	10.724(5)	6.260(7)	4.958(6)	90	90	90
—	$Pmn2_1 (\beta_{II})$	Orthorhombic	6.2709(8)	5.3382(7)	4.9651(7)	90	90	90
—	$Pmn2_1 (\beta_{II})$	Orthorhombic	6.2661	5.3295	5.0148	90	90	90
—	$Pmn2_1 (\beta_{II})$	Orthorhombic	6.271(1)	5.336(1)	4.9607(9)	90	90	90
—	$Pmn2_1 (\beta_{II})$	Orthorhombic	6.3246	5.3817	4.9967	90	90	90
—	$Pmn2_1 (\beta_{II})$	Orthorhombic	6.313	5.393	4.979	90	90	90
—	$Pmnb (\gamma_{II})$	Orthorhombic	6.2853(5)	10.6592(8)	5.0367(4)	90	90	90
—	$Pnma (\gamma_{II})$	Orthorhombic	10.656	6.285	5.038	90	90	90
—	$Cmma (\gamma_{II})$	Orthorhombic	10.664	12.540	5.022	90	90	90
—	$P2_1/n (\gamma_S)$	Monoclinic	8.2253(5)	5.0220(1)	8.2381(4)	90	99.230	90
—	$P2_1/n (\gamma_S)$	Monoclinic	6.2835(7)	10.6572(1)	5.0386(5)	90	89.941	90
—	$P2_1 (\gamma_S)$	Monoclinic	8.2278(1)	5.0204(6)	8.2295(1)	90	99.231	90