



UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

Inés Rodríguez Sánchez

**“COMPUESTOS INTERMETÁLICOS MICRO- Y NANO-ESTRUCTURADOS
BASADOS EN EL ESTAÑO PARA BATERÍAS DE ION LITIO”**

Tesis doctoral

DIRECTORES

Dr. D. José Luis Tirado Coello

Catedrático de Universidad

Dr. D. Ricardo Alcántara Román

Profesor Contratado Doctor

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA E INGENIERÍA QUÍMICA

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA

2008

TITULO: *COMPUESTOS INTERMETÁLICOS MICRO- Y NANO-
ESTRUCTURADOS BASADOS EN EL ESTAÑO PARA BATERÍAS DE
LITIO*

AUTOR: *INES RODRIGUEZ SANCHEZ*

© Edita: Servicio de Publicaciones de la Universidad de Córdoba. 2009
Campus de Rabanales
Ctra. Nacional IV, Km. 396
14071 Córdoba

www.uco.es/publicaciones
publicaciones@uco.es

ISBN-13: 978-84-7801-932-8
D.L.: CO-182-2009

D. José Luis Tirado Coello, Catedrático de Universidad, y D. Ricardo Alcántara Román, Profesor Contratado Doctor, miembros del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química, y en la calidad de la Tesis Doctoral presentada por Dña. Inés Rodríguez Sánchez.

CERTIFICAN: Que la Tesis Doctoral titulada “**Compuestos Intermetálicos micro- y nano-estructurados basados en el estaño para baterías de ion litio**” ha sido desarrollada en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica e Ingeniería Química de la Universidad de Córdoba, y que a su juicio reúne todos los requisitos exigidos a este tipo de trabajo.

Y para que conste y surta efectos oportunos, expiden el presente certificado en la ciudad de Córdoba a de 20 de octubre de 2008.

Firmas

Dr. D. José Luis Tirado Coello

Dr. D. Ricardo Alcántara Román

**“Compuestos Intermetálicos micro- y nano-estructurados
basados en el estaño para baterías de ion litio”**

Trabajo presentado para aspirar al grado de Doctor en Química por:

Inés Rodríguez Sánchez

Dirigido por:

José Luis Tirado Coello

Ricardo Alcántara Román

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN.....	7
1.1. Baterías de ion litio.....	7
1.2. Materiales catódicos.....	11
1.3. Materiales anódicos.....	12
1.4. Sistema binario de Co-Sn.....	15
1.5. Micro y nano-estructuración de materiales electródicos.....	19
1.6. Objetivos y plan de trabajo.....	21
2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	23
2.1. MATERIALES.....	25
2.1.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta T^a	25
2.1.2. Compuestos Co-Sn-C preparados a alta T^a	26
2.1.3. Lavado con ácido de las muestras preparadas a alta T^a	27
2.1.4. Compuestos preparados a baja T^a	27
2.1.4.1. Nano- Co_3Sn_2	27
2.1.4.2. Nano-CoSn.....	29
2.1.4.3. Nano- CoSn_3	29
2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	31
2.2.1. Difracción de Rayos X.....	31
2.2.2. Microscopia electrónica.....	35
2.2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	35
2.2.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET).....	37
2.2.3. Análisis térmico (AT).....	37
2.2.4. Espectroscopia Mössbauer.....	39

2.2.5. Técnicas electroquímicas de caracterización.....	48
2.2.5.1. Técnica galvanostática.....	48
2.2.5.2. Espectroscopia electroquímica de pasos de potencial.....	49
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	53
3.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta temperatura.....	55
3.1.1. Difracción de Rayos X.....	55
3.1.1.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x	55
3.1.1.2. Compuestos Co-Sn-C.....	59
3.1.2. Espectroscopia Mössbauer. El papel de los heteroátomos.....	60
3.1.2.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x	63
3.1.2.2. Materiales compuestos con carbono.....	72
3.1.3. Electroquímica.....	75
3.1.4. Mecanismo de reacción.....	81
3.2. Nano- Co_3Sn_2	86
3.2.1. Caracterización estructural y morfológica.....	86
3.2.2. Electroquímica.....	89
3.3. Estudio comparativo de micro- CoSn y nano- CoSn como material electródico.....	92
3.3.1. Caracterización estructural y morfológica.....	92
3.3.2. Espectroscopia Mössbauer.....	96
3.3.3. Electroquímica.....	100
3.3.4. Mecanismo de reacción.....	100
3.4. Nano- CoSn_3	106

3.4.1. Caracterización estructural, morfológica y térmica.....	112
3.4.2. Electroquímica y mecanismo de reacción.....	112
4. CONCLUSIONES.....	125
5. REFERENCIAS.....	129

1. INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los factores fundamentales del desarrollo social y económico es el consumo de energía. La explotación de nuevas fuentes de energía suele transcurrir de forma paralela al avance en los conocimientos científicos y tecnológicos, a la vez que genera profundos cambios en las sociedades. En este siglo, nos enfrentamos a un enorme dilema: cómo mantener el desarrollo económico-social y el consecuente consumo energético cuando los recursos son cada vez más escasos, a la vez que se respeta y conserva el medioambiente [Alcántara (2008)]. El agotamiento de los combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural) y la contaminación que conlleva su uso, hace necesario una labor de investigación, fomento y uso de fuentes de energía alternativa, así como sistemas de conversión y almacenamiento de la energía más eficaces. Por otra parte, la tecnología es parte del sistema de vida de todas las sociedades actuales, y los avances en este campo se están produciendo a gran velocidad. Se puede decir que vivimos “la era tecnológica”: ordenadores portátiles, teléfonos móviles, reproductores MP3, MP4, PDAs, cámaras digitales, DVDs.... Todos estos dispositivos electrónicos consumen energía eléctrica. Las baterías de ion litio son algunos de los sistemas de almacenamiento de energía más adecuados para los dispositivos electrónicos portátiles. Las baterías de ion litio también podrían usarse en los futuros vehículos eléctricos, contribuyendo a reducir la emisión de CO₂ proveniente del transporte.

1.1. Baterías de ion litio

El término “batería” se refiere a la disposición de varias celdas electroquímicas en serie o en paralelo con el objetivo de obtener el voltaje o la capacidad requeridos. Una celda electroquímica está constituida por un ánodo o electrodo negativo, y un cátodo o electrodo positivo, en los cuales tienen lugar las reacciones de oxidación y reducción respectivamente. Entre ambos electrodos se encuentra una disolución electrolítica cuya función principal es facilitar la conducción iónica, mientras que la transferencia electrónica se produce a través del circuito externo.

Las baterías pueden clasificarse en primarias y secundarias. Las baterías primarias o pilas, se caracterizan por no poder ser recargadas, a pesar de ello son muy

utilizadas pues poseen una alta densidad de energía por volumen, un buen tiempo de vida y un coste relativamente bajo. Las baterías secundarias son aquellas que pueden ser recargadas, es decir, la energía que liberan puede recuperarse mediante el uso de una fuente externa de electricidad.

Las baterías de litio pueden definirse de forma general como aquellas que utilizan litio metal como electrodo negativo [Lavela (1999)]. Frente a otros metales utilizados como material anódico en baterías, el litio ofrece una serie de ventajas, como son:

- elemento muy reductor, por lo que proporciona voltajes elevados
- elemento ligero, lo que permite obtener alta capacidad gravimétrica
- catión relativamente pequeño, lo que facilita su uso en electrodos de intercalación

Sin embargo el uso del litio también presenta una serie de inconvenientes:

- difícil manejo del litio metal
- uso de disolventes no acuosos
- formación de dendritas de litio durante los ciclos de carga-descarga
- cointercalación del disolvente

Las primeras baterías recargables de litio, utilizadas durante la década de los 80 del siglo pasado, usaban litio metálico como material anódico. Debido a problemas de seguridad relacionados con los fenómenos arriba mencionados, estas baterías fueron retiradas del mercado y sustituidas por las de ion litio [Lazzari (1980)], [Di Pietro (1982)]. La empresa Sony Energytech desarrolló la primera patente de baterías de ion-litio y las comercializó en 1993 [Nagaura (1990)].

En las baterías de ion litio ambos electrodos están constituidos por materiales que intercalan litio de forma reversible. Una batería de ion litio clásica contiene LiCoO_2 como electrodo positivo, un material basado en carbono como electrodo negativo, y un electrolito no acuoso, teniendo un voltaje medio de aproximadamente 3,7 V [Tirado (2003)]. En la Figura 1.1 se muestra el esquema del funcionamiento de una batería de ion litio.

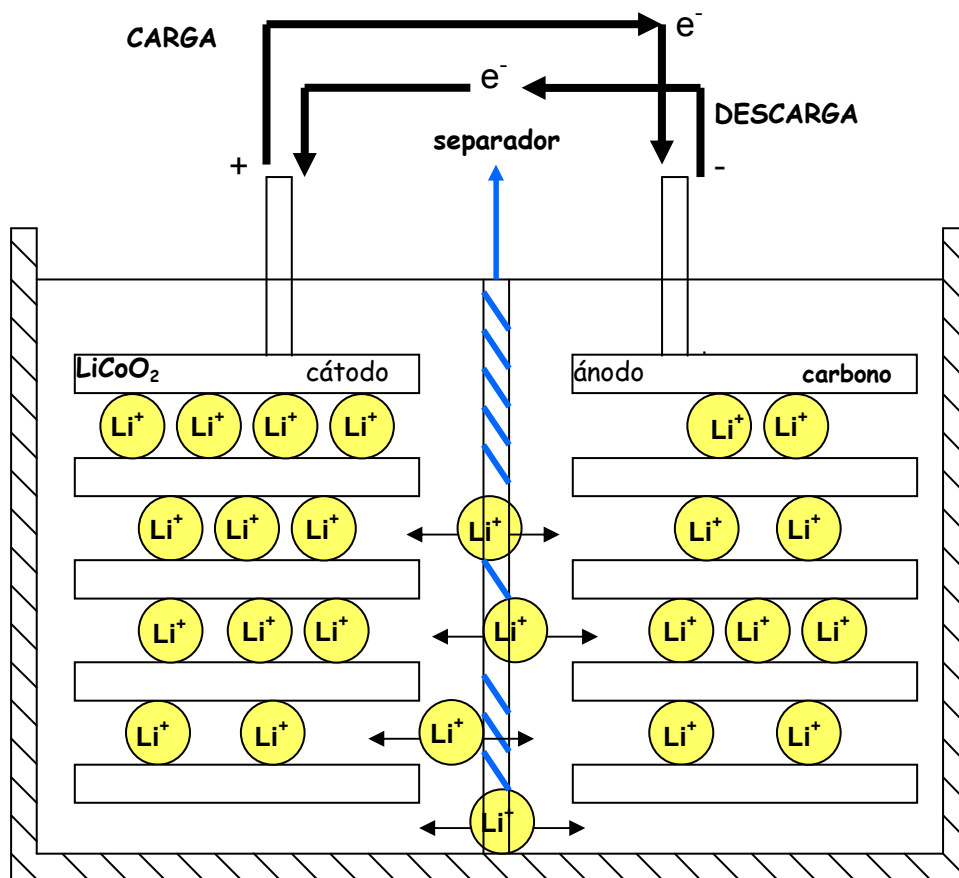


Figura 1.1. Esquema del funcionamiento de una batería de ion litio convencional.

Durante el proceso de carga bombeamos electrones en el electrodo negativo y los extraemos del positivo, aumentando así la diferencia de potencial entre ellos. Este proceso fuerza a los iones litio a salir del electrodo positivo y a intercalarse en el material anódico. Durante el proceso de descarga de la batería, los iones litio espontáneamente vuelven al cátodo produciéndose simultáneamente la transferencia electrónica a través del circuito externo con la consecuente liberación de energía.

La producción mundial de baterías de ion litio ha aumentado en los últimos años, y actualmente se encuentran entre los sistemas de almacenamiento de energía más utilizados en los dispositivos electrónicos portátiles. Esto es debido principalmente a la alta densidad de energía que almacenan. Sin embargo, también presentan algunos inconvenientes como son:

- una vida útil limitada
- coste de fabricación relativamente elevado
- problemas de sobrecarga
- los materiales que sustituyen al Li metal tienen capacidad inferior (Figura 1.2)

Durante los últimos años, diversos grupos de investigadores han realizado un importante esfuerzo con el fin de mejorar el comportamiento del ánodo, cátodo y electrolito de las baterías de ion litio. Una muestra de ello es el elevado número de publicaciones aparecidas en este campo [Pistoia (1994)], [Winter (1998)], [Scrosati (2000)], [Wakihara (2001)], [Tarascon (2001)]. Entre otros objetivos, se trabaja para conseguir los siguientes fines:

- sustituir el LiCoO_2 por materiales de mayor capacidad específica y que operen a mayor potencial
- sustituir los materiales basados en el carbono por compuestos que sean capaces de formar aleaciones con el litio, con el fin de obtener capacidades más elevadas
- búsqueda de disoluciones electrolíticas más estables

En la Figura 1.2 se muestran algunos de los materiales representativos usados o estudiados en baterías de ion litio, representando el potencial de operación medido frente al litio así como las capacidades gravimétricas respectivas. Se puede observar que la sustitución del electrodo de grafito, el cual opera por debajo de 1 V, por otros materiales que operen a mayor potencial implica el uso de cátodos que funcionen a potenciales superiores a los del LiCoO_2 con el fin de no disminuir el potencial global de la batería.

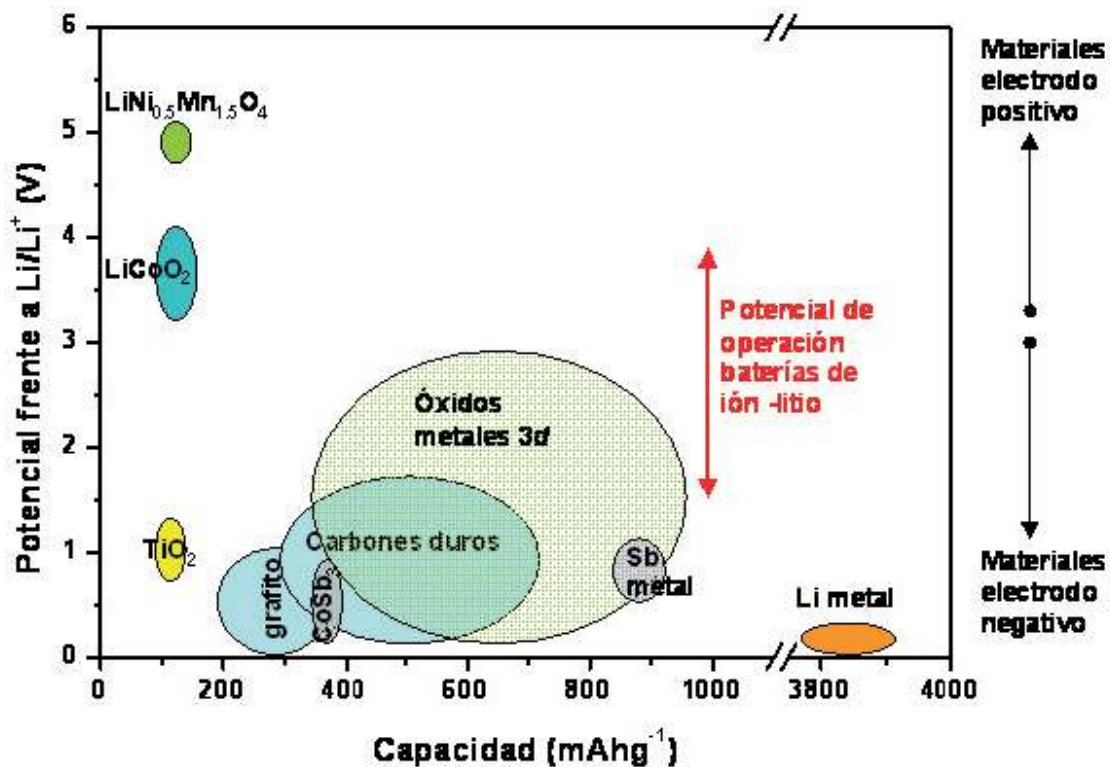


Figura 1.2. Esquema que muestra los principales tipos de materiales usados o potencialmente utilizables como materiales activos de electrodos en baterías de ion litio [Alcántara (2008)].

1.2. Materiales catódicos

El LiCoO_2 es el material tradicionalmente más utilizado como cátodo en las baterías comerciales de ion litio. Este sólido presenta una estructura derivada del $\alpha\text{-NaFeO}_2$, que puede describirse mediante un empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos con los átomos de cobalto y litio ocupando todos los huecos octaédrico en láminas alternas, que forman planos perpendiculares a la dirección [111] de la red cúbica del empaquetamiento compacto [Johnston (1958)]. Esta estructura proporciona una red bidimensional de octaedros donde los átomos de litio pueden difundirse fácilmente. En aplicaciones prácticas, pueden extraerse reversiblemente 0.5 litios por fórmula unidad, dando una capacidad de 140 mAh g^{-1} . Otros óxidos laminares potencialmente útiles en baterías son LiNiO_2 y $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

Otros sistemas a los que se ha prestado mucha atención son aquellos con estructura tipo espinela, como el LiMn_2O_4 en el que un entramado de octaedros con

estequiometría $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ proporciona un espacio intersticial interconectado que permite la difusión rápida del litio en tres dimensiones. Este compuesto presenta algunos inconvenientes pues aunque su capacidad teórica es de 147 mAh g^{-1} , su capacidad específica en la práctica está limitada a aproximadamente 120 mAh g^{-1} , tendiendo a disminuir con el ciclado debido a modificaciones irreversibles en la estructura, por lo que ha sido ampliamente estudiado [Liu (1998), Pistoia (1993), Yang (1999), Lavela (2000), Gummow (1994)] con el objetivo de mejorar la respuesta electroquímica. Estos estudios han dado lugar a la síntesis de nuevas espinelas con estequiometría general $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Cr,Co,Fe}$, $0.1 \leq x \leq 1$), donde el manganeso se encuentra parcialmente sustituido por uno o varios metales de transición [Pascual. (1995)] [Ohzuku (2001)] [Banov (1997)] [Zhecheva (2001)] [Kawai H. (1998)] [Alcántara (2004)]. Algunas de estas espinelas trabajan s unos 5 V frente al litio.

Entre los fosfatos hay que destacar el LiFePO_4 como un material catódico potencial para las baterías de ion litio. Este sólido que ha sido ampliamente investigado [Padhi (1997), Ravet (1999)] presenta una estructura tipo olivino, que puede describirse como un empaquetamiento hexagonal compacto de oxígenos, en el que hay tetraedros de PO_4 aislados. Los iones hierro y litio se encuentran coordinados por el oxígeno, formando cadenas de octaedros de FeO_6 y LiO_6 compartiendo aristas. Asimismo destacan otros fosfatos con estructura tipo olivino que también han sido estudiados como materiales catódicos, tales como LiCoPO_4 , LiNiPO_4 , LiMnPO_4 .

1.3. Materiales anódicos

El material anódico más ampliamente utilizado en las baterías recargables de ion litio desde principio de la década de 1990, está constituido por algún material carbonoso en el que las láminas de grafeno se apilan de forma ordenada (grafito), turbostrática (coques) o totalmente desordenada (carbones duros) [Winter (1998)]. Estos materiales tienen un coste relativamente bajo y las reacciones con el litio han sido ampliamente estudiadas. La reacción de intercalación de litio en el grafito se puede escribir de la siguiente forma



obteniéndose una capacidad teórica máxima para los electrodos de grafito de 372 mAh g⁻¹ para x =1.

El proceso de intercalación del litio en el grafito se produce a un potencial menor a 1.0 V frente al par Li⁺/Li. A este potencial tan bajo, se puede producir la reducción del electrolito, acompañada de la formación de una capa pasivante sobre la superficie del grafito. La formación de esta capa es esencial para el funcionamiento de los electrodos de grafito, así como también inhibe su exfoliación. Pero el hecho de que la mayoría del litio se intercale en el grafito a potenciales menores a 100 mV frente a Li⁺/Li, hace que el litio, altamente reactivo, pueda depositarse sobre la superficie del grafito, generando serios problemas de seguridad en la batería [Bruce (2008)].

La búsqueda de materiales anódicos alternativos con el objetivo de superar los problemas que pueden generar los materiales basados en carbono ha conducido al uso de elementos (Al, Si, Zn, Sn, Sb,...) que forman aleaciones y/o compuestos intermetálicos con litio de forma reversible [Winter (1998)] según la reacción general:



En la mayor parte de estos materiales se obtienen capacidades muy superiores a las del grafito. No obstante, el principal problema asociado al uso de ánodos de aleaciones de litio reside en las variaciones de volumen en el electrodo que se producen en los procesos de carga-descarga [Beaulieu (2001)], produciendo tensiones en el material electródico que se convierten en fracturas y terminan con la vida útil de la batería.

Por otro lado a partir de la presentación de una patente de Fuji [Idota (1995)], [Tomyama (1995)], [Idota (1997)] de un electrodo compuesto por un óxido basado en el estaño, de estequiometría SnM_xO_y (donde M es una mezcla de B(III), P(V), Al (III)) como un material anódico alternativo (“Tin-based Composite Oxide”, TCO), se renovó el interés por el estudio del estaño y sus compuestos. Entre dichos compuestos se encuentran SnO [Courtney (1997)], SnO₂ [Courtney (1997)], [Liu (1997)], [Courtney (1997)], Sn₂O₂P₇ [Xiao (1999)], SnHPO₄ [Troup (1977)], y SnPO₄Cl.

Asimismo también han sido propuestos como materiales anódicos alternativos para las baterías de ion litio, óxidos de metales de transición o elementos de post-transición que no forman aleaciones con el litio, como por ejemplo Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Co_3O_4 y NiFe_2O_4 y, especialmente, TiO_2 [Thackeray (1982)], [Thackeray (1985)], [Alcántara (2003)], [Thackeray (1997)], [Ohzuku (1995)], [Tarascon (2001)]. Estos óxidos pueden mostrar capacidades mayores que el electrodo de grafito, aunque estas capacidades van acompañadas por un gran cambio de potencial y perfiles de descarga variables con el tiempo, problema que hay que superar cuando se usan dispositivos electrónicos conectados a baterías [United States Patent Application nº 20040067740].

En el caso del uso de elementos que forman aleaciones con el litio, las estrategias seguidas para minimizar los problemas que conlleva son la nanoestructuración y el uso de materiales electroódicos compuestos (en inglés “composite”). Para ello se estudian materiales que contienen elementos que forman aleaciones con el litio, tales como Sn, Sb, Al y Si, así como otros elementos (por ejemplo Mn, Fe, Co y Ni) o compuestos (por ejemplo óxido de litio) que no se alean con el litio [Tirado (2003)], [Dahn (2006)], [Alcántara (1999)], [Alcántara (2006)]. En esta línea, recientemente se ha sido publicado que nuevos electrodos compuestos de Co-Sn y Co-Sn-C presentan un comportamiento electroquímico excelente [Dahn 2006)], [Zhang (2006)], [Ionica (2006)], [Valvo (2006)], [Todd (2006)], [Xue (2006)], [Ionica-Bousquet (2006)], [Guo y col (2007)].

Recientemente, la empresa SONY ha comercializado un nuevo tipo de batería de ion-litio que ha sido denominado Nexelion. Las baterías Nexelion usan como electrodo negativo un material nano-estructurado con componentes activos e inactivos, que contiene estaño, cobalto y carbono, entre otros elementos, y suponen un cambio considerable respecto a las baterías de ion-litio más convencionales.

Cabe destacar la importancia de los compuestos intermetálicos. Estos compuestos, que contienen dos o más elementos metálicos o metaloides, son importantes materiales funcionales, tienen un amplio rango de aplicaciones y son muy interesantes desde un punto de vista fundamental [Pottgen (2006)], [Kandpal (2006)], [Sauthoff (1995)], [Cahn (2001)], [Chou (2007)]. Sin embargo la fragilidad que presentan algunos de los compuestos intermetálicos puede ser una desventaja para

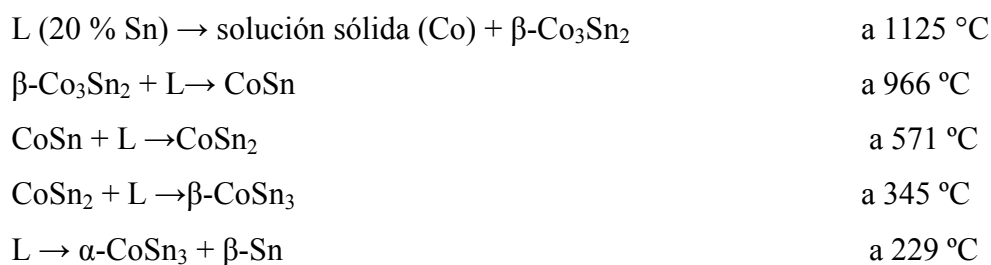
ciertos objetivos aplicativos. Se obtienen mejores resultados electroquímicos usando matrices metálicas de dos fases que permiten la expansión del material de la fase más reactiva embebido en el material de la fase que no reacciona y es dúctil [Yang (1996)].

1.4. Sistema binario de Co-Sn

Los sistemas basados en el estaño muestran una variedad de interesantes propiedades magnéticas, electrónicas y electroquímicas [Vassilev (2007)], [Ionica-Bousquet (2006)] [Kanatzidis (2005)]. Este sistema muestra una alta capacidad de formar vidrios en un amplio rango de concentración (25-80 % en Sn atómico) [Jiang (2004)]. Recientemente algunos autores han preparado y estudiado como electrodos para baterías de ion litio diversas fases de cobalto-estaño con una relación máxima de estaño a cobalto de 2:1. Tales compuestos intermetálicos son CoSn, Co₃Sn₂ y CoSn₂ [Zhang (2006)], [Xue (2006)], [Ionica-Bousquet (2006)], [Guo y col (2007)]. Otros autores, buscando nuevos materiales con alto contenido en estaño para baterías, han encontrado picos de difracción de rayos X de fases desconocidas [Dahn (2006)].

En la Figura 1.3 se muestra el diagrama de fases del sistema binario Co-Sn [Hansen (1958)], [Lang (1996)] [Kanatzidis (2005)] [Ishida (1996)]. Como puede observarse, en el diagrama de fases aparecen las fases siguientes: **Co** (modificaciones α y ϵ), **CoSn**, **CoSn₂**, **Co₃Sn₂** (modificaciones α y β), **CoSn₃** (modificaciones α y β), y **β -Sn**. Además, existe una fase metastable de composición Co₃Sn [Ishida (1996)].

A continuación se detallan reacciones invariantes, donde el líquido se representa por L y los porcentajes son atómicos:



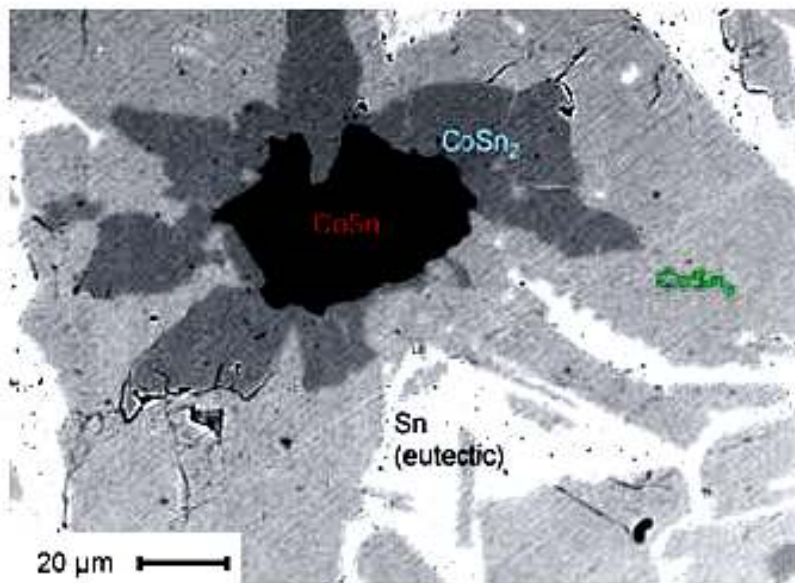
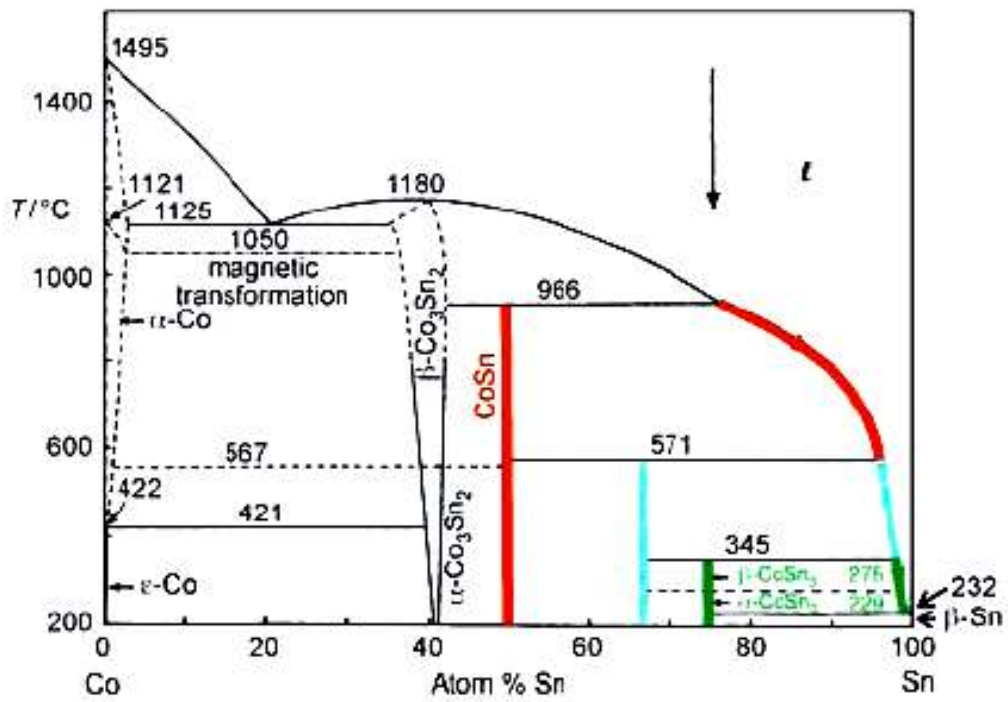


Figura 1.3. Diagrama de fases para el sistema binario Co-Sn [Kanatzidis (2005)].

Aunque los átomos de cobalto muestran una rápida difusión y alta solubilidad en el estaño, la preparación de fases puras de estaño-cobalto no es fácil, particularmente para fases ricas en estaño, como ya ha sido publicado [Kanatzidis (2005)]. Por enfriamiento rápido de un fundido (*l*) de composición aproximada Co:Sn=1:3 (flecha vertical) se obtienen primero a 966 °C cristales de composición CoSn y cambia la composición del líquido. A 571 °C el CoSn reacciona con el fundido restante formándose cristales de composición CoSn₂ que envuelven a los de CoSn. A 345 °C se forman cristales de β-CoSn₃. A 229 °C, el fundido solidifica por completo (temperatura eutéctica) y se forma una disolución sólida de Co en β-Sn con inclusiones heterogéneas de α-CoSn₃.

En la parte inferior de la Figura 1.3 se muestra una micrografía de MEB de una muestra de composición en el fundido de Co:Sn=1:4 y enfriada lentamente desde 1000 a 200 °C a 100 °C/h. Se puede observar un núcleo de CoSn (área más oscura) embebido casi completamente en granos de CoSn₂, que a su vez se encuentra rodeado por CoSn₃. Las áreas claras de la micrografía tienen el menor contenido en cobalto, correspondiendo a la zona eutéctica rica en estaño (estaño puro). Entonces, durante el enfriamiento de Co-Sn, los cristalitas inicialmente formados reaccionan con el resto del fundido, formando de este modo recubrimientos microcristalinos de diferentes composiciones y haciendo de esta forma más difícil la preparación de fases simples bien cristalizadas con un alto contenido de estaño.

La estructura de la fase CoSn₂ que se forma a 571°C, es similar a la de otros estannuros MSn₂ con estructura tipo CuAl₂ (C16), donde M es un metal de transición (Co, Fe, Mn). La estructura CuAl₂ tiene una celda unidad tetragonal, grupo espacial *I4/mcm*, en la cual los átomos de estaño ocupan los sitios *8h* y los átomos M ocupan los sitios *4a*. El átomo M está rodeado por 8 átomos de estaño localizado en las esquinas de un antiprisma cuadrado, con dos vecinos adicionales M a lo largo del eje *c* formando cadenas lineales, mientras que los vecinos más cercanos de cada estaño son 4 átomos metálicos (M) [Havinga (1972)], [Kouvel (1961)].

Las dos modificaciones de la fase CoSn₃ que se forman a temperaturas relativamente bajas (α- CoSn₃ estable por debajo de 275°C y β-CoSn₃ por debajo de

345°C) fueron recientemente descubiertas. La modificación estructural estable a mayor temperatura, β , cristaliza con una nueva estructura tipo, mientras α es isotópica con PdSn_3 [Lang (1996)] [Schubert (1959)]. El $\beta\text{-CoSn}_3$ es conductor metálico y presenta paramagnetismo de Pauli. Ambas estructuras están construidas por capas atómicas (designadas con las letras a-j), los poliedros de coordinación son prácticamente idénticos pero las secuencias de apilamiento son distintas (Figura 1.4). En dichos poliedros, cada átomo de Co está coordinado en la primera esfera por otro Co y por 8 átomos de Sn. Hay dos tipos de átomos de estaño en ambas modificaciones. Unos átomos de estaño tienen 2 átomos vecinos de Co y 10 de Sn. Otros átomos de Sn tienen 4 átomos vecinos de Co y 11 de Sn.

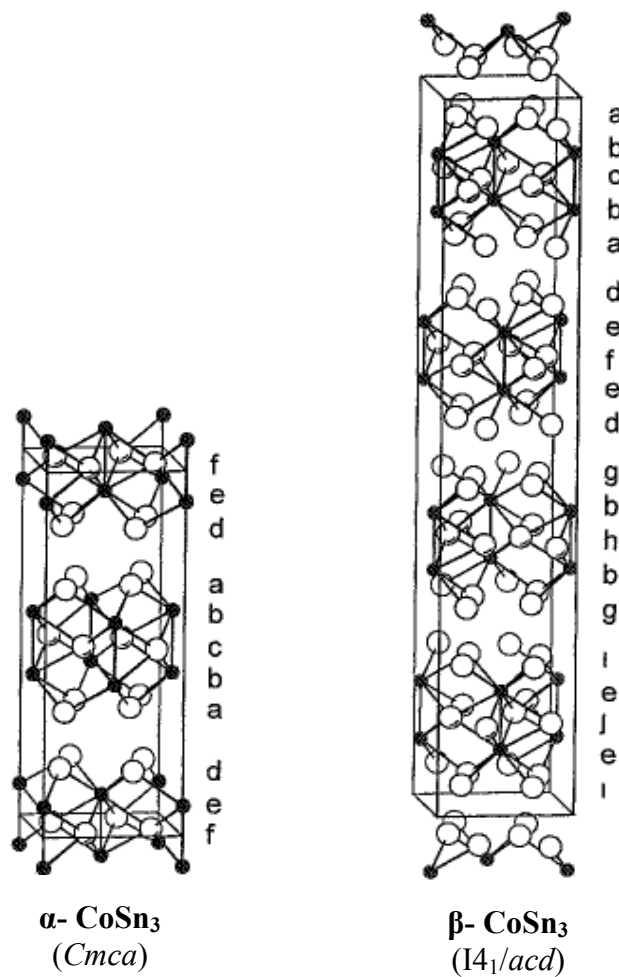


Figura 1.4. Estructuras cristalinas correspondientes a $\alpha\text{-CoSn}_3$ y $\beta\text{-CoSn}_3$. Las esferas pequeñas corresponden a los átomos de cobalto, y las esferas grandes a los átomos de estaño. [Lang (1996)]

1.5. Micro y nano-estructuración de materiales electródicos.

Las baterías de ion litio constituidas por electrodos compuestos de materiales de partículas micrométricas, aunque puedan poseer una alta densidad de energía, suelen presentar procesos lentos de carga-descarga. El factor limitante se debe a la difusión del Litio en el estado sólido (10^{-8} cm²/s), la cual limita la velocidad de intercalación-desintercalación del litio, y por tanto la velocidad de carga-descarga de la batería [Bruce (2008)]. Se estima que las demandas de las aplicaciones tecnológicas futuras (vehículos eléctricos, almacenamiento de energía limpia,...) para las baterías de ion litio van a requerir un aumento de más de un orden de magnitud en la velocidad de carga-descarga. En este sentido, los nanomateriales potencialmente tienen la capacidad de mejorar significativamente el comportamiento de las baterías de ion litio más tradicionales, pues sus reducidas dimensiones permiten mayores velocidades de intercalación-desintercalación y por tanto una mayor potencia de la batería. Sin embargo, el uso de los materiales nanoestructurados no supone únicamente ventajas.

A continuación se resumen las ventajas e inconvenientes que supone el uso de materiales nanométricos para electrodos de baterías de ion litio.

Ventajas

- Permiten reacciones de electrodo que no pueden tener lugar para materiales micrométricos; por ejemplo, la intercalación reversible de litio en MnO₂ mesoporoso sin perder la estructura tipo rutilo [Jiao (2007)].
- Las dimensiones nanométricas aumentan significativamente la velocidad de inserción-desintercalación del litio, debido a las cortas distancias para el transporte del litio. La constante de tiempo característica para la difusión viene dada por $t = L^2/D$, donde L es la longitud de difusión y D la constante de difusión. Se puede observar cómo al cambiar un tamaño micrométrico por partículas nanométricas, el tiempo para la intercalación va a disminuir con el cuadrado del tamaño de partícula [Aricò (2005)].
- El transporte de electrones en las partículas también se ve aumentado en las de tamaño nanométrico, de la misma forma que está descrito para los iones litio [Aricò (2005)].

- Un área superficial grande permite una gran superficie de contacto con el electrolito y por tanto un alto flujo de iones litio a través del electrolito.
- Para partículas muy pequeñas, los potenciales químicos para los iones litio y los electrones pueden estar modificados, dando lugar a un cambio en el potencial del electrodo (termodinámica de la reacción) [Balaya (2006)].
- El rango de composición para el que existen las disoluciones sólidas es normalmente mayor para las nanopartículas [Meethong (2007)], asimismo la tensión asociada a la intercalación es mejor acomodada también para este tamaño de partícula.
- En el caso de formación de aleaciones de litio, se facilitan las transiciones de fase que acompañan a la formación de la aleación, y se reduce la fragmentación del electrodo.

Inconvenientes

- Las nanopartículas pueden ser más difíciles de sintetizar y sus dimensiones y morfología más difíciles de controlar.
- Una gran área superficial electrolito/electrodo puede conllevar reacciones colaterales con el electrolito, así como también es más difícil mantener el contacto entre las partículas.
- La densidad aparente de un nanomaterial es generalmente menor que para el mismo material formado por partículas de tamaño micrométrico, por tanto el volumen del electrodo aumenta para la misma masa de material reduciendo entonces la densidad de energía volumétrica.

1.6. Objetivos y plan de trabajo

El objetivo general de esta tesis es la preparación y el estudio de materiales basados en el estaño que sean utilizables en electrodos negativos de baterías de ion litio. Se pretende obtener materiales de alta capacidad reversible (superior a 450 mA h g^{-1}) y que presenten un elevado número de ciclos de carga-descarga. Los objetivos específicos son los siguientes:

1) Obtención de compuestos intermetálicos de estaño y cobalto. Control del tamaño de partícula y de la composición. Selección de los mejores sistemas y métodos de síntesis.

2) Evaluación de la influencia del tamaño de partícula (micro y nanométrico) sobre el comportamiento electroquímico.

3) Estudio del mecanismo de las reacciones electroquímicas de los compuestos intermetálicos basados en el estaño con el Li.

4) Análisis de las propiedades de los electrodos (potencial de trabajo, capacidades reversible e irreversible, comportamiento a distintas velocidades de carga-descarga, vida en ciclos) frente al litio, que permita evaluar del posible uso de los compuestos intermetálicos nanoestructurados de estaño en baterías de ion litio.

Para lograr los fines propuestos, hemos desarrollado el plan de trabajo siguiente:

1) Síntesis de materiales. Uso tanto de métodos de alta temperatura (hornos), como métodos químicos (de baja temperatura) y mecanoquímicos (molino de bolas).

2) Caracterización química, estructural y morfológica de los materiales obtenidos. Para ellos hemos utilizado las siguientes técnicas: Difracción de rayos-X, Espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn , Microscopías Electrónicas de Transmisión y de Barrido, Análisis Térmico.

3) Aplicación de métodos galvanostáticos y espectroscopia electroquímica de pasos de potencial para el estudio del comportamiento electroquímico en celdas de litio.

4) Estudio del mecanismo de reacción. Con este fin hemos utilizado como técnicas ex-situ difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer.

5) Obtención de conclusiones. Evaluación de las posibles aplicaciones. Divulgación de los resultados.

2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. MATERIALES

2.1.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta T^a .

La preparación de compuestos intermetálicos de cobalto-estaño se ha realizado a alta temperatura, temperaturas iguales o superiores a 300 °C, teniendo en cuenta el punto de fusión del estaño (232 °C). Inicialmente se han molido varias mezclas de estaño y cobalto (Panreac), con diferentes valores de relación atómica $\text{Co:Sn} = 1:2, 1:3, 1:4, 1:5$. Una vez molidas, las muestras se han pasado a un crisol de alúmina, y han sido calentadas bajo atmósfera de argón a 300 °C durante 1 hora. El flujo de argón se ha mantenido fijo durante todo el calentamiento con un caudalímetro (Iberfluid) en 100ml/min, comenzando dicho flujo 1 hora antes del calentamiento, manteniéndolo constante durante todo el proceso, y hasta el enfriamiento del horno a temperatura ambiente. Las muestras obtenidas han sido posteriormente re-molidas y sucesivamente recalentadas a 450, 600, 700, 900, y 1000 °C durante 1 hora. El proceso de enfriamiento se ha llevado a cabo apagando el horno. Alternativamente, también se han preparado las muestras CoSn y CoSn_2 moliendo una mezcla de los elementos en la cantidad estequiométrica deseada y después calentando bajo atmósfera de argón a 450 °C para CoSn_2 y a 500 °C para CoSn . A continuación se muestra una tabla resumen (Tabla 2.1) de los compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta temperatura:

Tabla 2.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta T^a .

COMPUESTOS INTERMETÁLICOS		
COMPOSICIÓN NOMINAL	SÍNTESIS	T^a de síntesis
Co:Sn = 1:2	Molienda de Co y Sn en la cantidad estequiométrica deseada y posterior calentamiento bajo atmósfera de argón a la T^a deseada.	1) 300 °C (1h) 2) Recalentamiento a 450, 600, 700, 900, y 1000 °C
Co:Sn = 1:3		
Co:Sn = 1:4		
Co:Sn = 1:5		
CoSn		500 °C
CoSn ₂		450 °C

2.1.2. Compuestos Co-Sn-C preparados a alta T^a.

Para preparar los materiales compuestos cobalto-estaño-carbono, inicialmente se ha molido una mezcla de cobalto, estaño y nanofibras de carbón (Pyrograph Applied Sciences) con composición $[\text{CoSn}_3]_{0.6}\text{C}_{0.4}$ (masa típica en gramos Co:Sn:C = 1,55:9,41:0,21) a 300 rpm durante 120 min, en un molino de bolas Retsch-S100. Para la molienda se ha utilizado una vasija de ágata (250 ml) y dos bolas (2 g/bola). La mezcla Co-Sn-C, una vez molida, ha sido calcinada bajo flujo de argón a la temperatura deseada (450-750 °C).

Por otro lado, también se ha añadido un 10% en peso molecular de nanofibras de carbón a la muestra de composición CoSn_3 previamente calcinada bajo atmósfera de argón, moliendo la mezcla resultante.

La tabla siguiente (Tabla 2.2) resume los materiales compuestos sintetizados:

Tabla 2.2. Materiales compuestos sintetizados.

MATERIALES COMPUESTOS		
COMPOSICIÓN NOMINAL	SÍNTESIS	T^a de síntesis
$[\text{CoSn}_3]_{0.6}\text{C}_{0.4}$	Molienda de Co, Sn y nanofibras de carbón y posterior calentamiento bajo atmósfera de argón a la T ^a deseada.	450 °C 750 °C
Co:Sn =1:3 +10% C	Molienda del compuesto intermetálico de composición nominal CoSn_3 previamente sintetizado + 10% de nanofibras de carbón.	600 °C

2.1.3. Lavado con ácido de las muestras preparadas a alta T^a.

Con el objetivo de extraer el estaño puro y las fases pobres en cobalto, y para lograr la activación electroquímica, se ha realizado un tratamiento con ácido (“etching”) de los compuestos intermetálicos. Para ello se ha añadido 1 g de muestra intermetálica en 80 ml de disolución ácida (disolución A: 50 ml de HCl (37% concentración, Panreac) llevados hasta un volumen total de 250 ml con agua), y se ha mantenido con agitación magnética durante 85 min. Alternativamente, también se ha usado una disolución ácida más concentrada (disolución B), preparada por dilución de 110 ml de HCl (37% concentración) en un volumen total de 250 ml. Después del tratamiento ácido, la aleación ha sido lavada con agua y acetona, y finalmente secada a vacío a 120 °C.

2.1.4. Compuestos preparados a baja T^a.

2.1.4.1. Nano-Co₃Sn₂

El compuesto *nano*-Co₃Sn₂ se ha preparado a través de un método químico a baja temperatura [Cable R.E. (2005)]. La síntesis se ha llevado a cabo por disolución de SnCl₂ anhidro (Aldrich) y Co(COOCH₃)₂·4H₂O (Panreac) en tetraetilenglicol (TEG) en relación atómica Co:Sn=1:4 mediante agitación magnética y sonicación. Seguidamente se añade que actúa como agente estabilizador superficial y se mantiene la agitación magnética hasta su completa dispersión. Posteriormente se hace burbujear argón a través de la solución durante 1 h, y se añade lentamente NaBH₄ (Panreac) disuelto en TEG. Una vez que se ha producido la reducción de la solución (cambia de color azul a negro), se calienta a 265°C durante 1 h. A continuación se deja enfriar, manteniendo el flujo de argón, y una vez alcanzada temperatura ambiente, se separa el producto resultante por centrifugación y lavado con etanol. Durante toda la síntesis se ha mantenido manteniendo un estricto control sobre el flujo de argón y la temperatura de calentamiento.

En la siguiente figura (Figura 2.1) se muestra el dispositivo montado para llevar a cabo la síntesis a baja temperatura:



Figura 2.1. Dispositivo para realizar la síntesis química a baja temperatura.

2.1.4.2. Nano-CoSn

El compuesto *nano-CoSn* ha sido preparado mediante el método químico de baja temperatura descrito anteriormente [Cable R.E. (2005)]. Para conseguir la estequiometría deseada en este caso CoSn , se han modificado algunos parámetros de síntesis tales como la cantidad de reactivos y de disolvente, tal y como puede observarse en la Tabla 2.3.

2.1.4.3. Nano-CoSn₃

El compuesto *nano-CoSn₃* también ha sido preparado en base al método químico de baja temperatura descrito anteriormente. En este caso para conseguir la estequiometría CoSn_3 , el método ha sido modificado tal y como se describe a continuación y como muestra la Tabla 2.3. Inicialmente a temperatura ambiente, se disuelven los agentes estabilizadores polivinilpirrolidona (PVP) (Aldrich, $M_n=40000$) y poli(2-etil-2-oxazolina) PEO (Sigma-Aldrich) en tetraetilenglicol (TEG). Seguidamente la disolución es calentada a 170°C bajo atmósfera de argón. El flujo de argón comienza 30 minutos antes del calentamiento de la disolución PVP-PEO, y se mantiene durante toda la síntesis y hasta su enfriamiento a temperatura ambiente. A 170°C , es añadido el SnCl_2 (Sigma-Aldrich) disuelto en TEG, y, lentamente una disolución de NaBH_4 en TEG, mientras se mantiene constante la agitación magnética. Después de permanecer unos 12 –15 minutos a 170°C , es añadida la disolución de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en TEG, y se calienta a $180 - 195^\circ\text{C}$ durante 1.5 horas, resultando dando una disolución de color negra correspondiente a CoSn_3 . A continuación se deja enfriar, y una vez alcanzada temperatura ambiente, se separa el producto resultante por centrifugación y lavado con etanol.

Tabla 2.3. Tabla resumen de la síntesis de nano-Co₃Sn₂, nano-CoSn, y nano-CoSn₃.

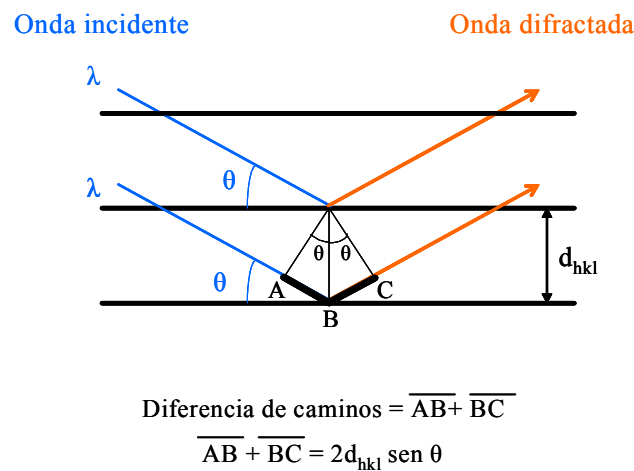
Pasos de la síntesis	Reactivos y condiciones experimentales		
		Nano-Co ₃ Sn ₂	Nano-CoSn
Completa disolución de los reactivos	1) Co(COOCH₃)₂·4H₂O disuelto en TEG 2) SnCl₂ anhidro (relación atómica Co:Sn=1:4)	0.2678 g 250 ml	0.08 g 75 ml
Dispersión del agente estabilizador	PVP	0.815 g	0.245 g
Adición muy lenta del agente reductor	PVP	2.125 g	0.6375 g
Adición muy lenta del agente reductor	NaBH ₄ disuelto en TEG	625 g en 130 ml	93.75 mg en 19 ml
Calentamiento en atmósfera de argón	265°C durante 1 hora		
Nano-CoSn₃			
Disolución de los agentes estabilizadores	PVP PEO TEG	0.7 g 0.3 g 45 ml	
Calentamiento en atmósfera de argón	a 170°C		
Adición del reactivo de Sn	SnCl ₂	0.130 g en 4ml TEG	
Adición muy lenta del agente reductor	NaBH ₄ disuelto en TEG	0.264 g en 8 ml	
Adición del reactivo de Co	CoCl ₂ ·6H ₂ O	0.05g en 4ml TEG	
Calentamiento en atmósfera de argón	180-195°C durante 1. 5 h		

2.2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es la técnica por excelencia para el estudio de materiales sólidos que presentan estado cristalino. Es una técnica no destructiva, que permite realizar el análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras, y la determinación del tamaño de cristalito. Asimismo permite la caracterización del cristal, proporcionando información sobre la simetría del cristal y los parámetros de la red cristalina.

La difracción de rayos X tiene lugar cuando al hacer incidir un haz de rayos X monocromático sobre un material cristalino, se produce la dispersión coherente de dicho haz, con una interferencia constructiva entre planos paralelos, de forma que la diferencia de caminos recorridos por dos rayos es n veces la longitud de onda del haz (Figura 2.2).



Si $2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda$ se produce un máximo de intensidad en la difracción

Figura 2.2. Esquema representativo del fenómeno de la difracción de Rayos X.

El fenómeno de la difracción viene descrito por la Ley de Bragg :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \text{ sen } \theta \quad (\text{Ec. 1})$$

donde λ : longitud de onda del haz incidente

d_{hkl} : espaciado entre planos, función de los parámetros de celda unidad y los índices de Miller

θ : ángulo formado por el haz incidente y el plano sobre el que ocurre la difracción

Por tanto la difracción en un material policristalino se va a producir sólo para determinadas reflexiones del haz incidente, denominadas reflexiones de Bragg.

El dispositivo experimental (Figura 2.3) consiste en un tubo emisor de rayos X que emite radiación a una determinada longitud de onda. En el mismo plano se encuentra el detector de rayos X, el cual se mueve con una velocidad angular constante describiendo una semicircunferencia alrededor del punto en el que se sitúa la muestra a medir. También la muestra gira, con la mitad de velocidad del detector, de forma que el ángulo existente entre el detector y el plano de la muestra es el mismo que el formado por la fuente y el plano de la muestra. Conforme va variando el ángulo formado por el haz incidente y la muestra (θ), para el valor para el cual se cumpla la ecuación de Bragg, se produce interferencia constructiva y en el detector se registra un máximo de intensidad.

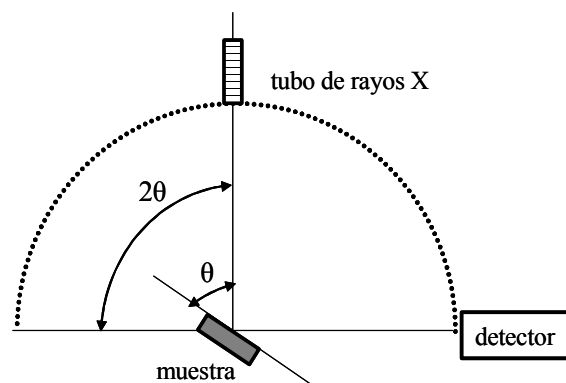


Figura 2.3. Esquema del dispositivo experimental utilizado en la difracción de Rayos X.

De esta forma obtenemos un difractograma: un diagrama de la intensidad de los rayos X difractados en función del ángulo θ , que es característico de cada sustancia y a partir de cuyo análisis podemos obtener numerosa información. Algunos parámetros importantes son los siguientes:

- Posición del pico: permite calcular los parámetros de celda y obtener por tanto el tipo de celda unidad.

- Intensidad del pico:

La intensidad de una reflexión determinada (h k l) viene dada por:

$$I_{hkl} = m \cdot Lp(\theta) \cdot A(\theta) \cdot M \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

m: multiplicidad de la reflexión (hkl): corresponde al número de planos simétricamente equivalentes para la reflexión (h k l).

Lp(θ): factor de Lorentz-polarización: es un término de corrección de la intensidad al que contribuyen dos factores: la polarización de los rayos X existente después de la difracción, y el factor de Lorentz, debido al hecho de que la radiación utilizada no es totalmente monocromática.

A (θ): factor de absorción, corrige el efecto de que tanto el haz incidente como el difractado pueden ser absorbidos por la muestra, lo que disminuiría la intensidad del haz difractado

M: factor de temperatura: debido a que las posiciones de los átomos no son fijas y su oscilación es función de la temperatura.

|F_{hkl}|²: factor de estructura: contiene toda la información referente a la posición de los átomos presentes en la celda unidad, así como a los factores de difusión atómicos.

- Anchura del pico: proporciona información sobre el tamaño de cristalito y las deformaciones tales como microtensiones, dislocaciones y defectos puntuales existentes en el material.

Existen varias metodologías para estimar el tamaño de cristalito de un material policristalino, de las cuales cabe destacar los métodos de Scherrer, Williamson-Hall y Warren-Averbach, todos ellos basados en el ensanchamiento de los máximos de intensidad de difracción de rayos X. En nuestro estudio hemos utilizado el método de Scherrer, el cual supone que la presencia de esfuerzos u otras imperfecciones es despreciable o inexistente y que el ensanchamiento de los perfiles de difracción se debe exclusivamente al tamaño de cristalito.

La ecuación de Scherrer permite calcular el tamaño de cristalito:

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde:

L: tamaño de cristalito (Å)

β: anchura integral del pico de difracción del plano (h k l) corregida

$$\beta = [(\beta_{\text{exp}})^2 - (\beta_{\text{ref}})^2]^{1/2}$$

β_{ref}: anchura de la referencia

λ: longitud de onda de la radiación incidente

k: constante que depende de la morfología de la partícula (k ≈ 1)

Instrumentación y metodología experimental:

Los diagramas de difracción de Rayos-X han sido obtenidos en un instrumento Siemens D5000 (Instituto Andaluz de Química Fina) utilizando una fuente de radiación Cu Kα (λ=0.154184 nm), 40 mV y 30 mA. El tamaño de cristal se ha calculado

aplicando la ecuación de Scherrer, usando LaB_6 como material estándar de referencia para la corrección de anchura de línea.

Los difractogramas obtenidos de las muestras litiadas han sido realizados exsitu después de recuperar los electrodos por apertura de las celdas electroquímicas dentro de la caja seca. Los electrodos recuperados han sido recubiertos con una película de plástico para protegerlos de la reacción con el aire durante el registro de los difractogramas.

2.2.2. Microscopia electrónica

Fundamentos:

La interacción de los electrones con un material produce una serie de fenómenos como son la emisión de electrones secundarios, emisión de electrones retrodispersados, transmisión de electrones, emisión de rayos X, electrones Auger, absorción de energía por la muestra, etc. Las señales producidas por estos fenómenos se utilizan para obtener numerosa información sobre la naturaleza de la muestra, como su morfología, composición, estructura cristalina, y estructura electrónica.

En la microscopia electrónica los electrones que interaccionan con la muestra son recogidos por un detector que específico para cada tipo de microscopia. La imagen es amplificada y recogida sobre una placa fotográfica o una imagen digital.

2.2.2.1. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La técnica de microscopia electrónica de barrido se utiliza para la observación y análisis de superficies, proporcionando información sobre el grado de cristalinidad y morfología de las muestras, composición química de las mismas, así como del tamaño y forma de sus partículas.

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir sobre la muestra un fino haz de electrones acelerados, con energías del orden de 5-50 KeV. Este haz se desplaza

sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todos los fenómenos que se producen cuando un haz de electrones interacciona con un material, en el caso del microscopio electrónico de barrido, la imagen obtenida es producida por los electrones secundarios y los electrones retrodispersados (según el tipo de detector usado).

Los electrones secundarios son electrones de baja energía (≤ 50 eV) que emiten los átomos constituyentes de una delgada capa superficial del material (del orden de 50 a 100 Å) al interaccionar el haz incidente con la muestra. La señal producida por estos electrones permite obtener una imagen con apariencia tridimensional de la muestra.

Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que después de interaccionar con los átomos de la muestra han sido reflejados. La señal de los electrones retrodispersados depende del número atómico medio de los átomos constituyentes de la muestra, por lo que la imagen producida en este caso permite ver las diferencias de composición existentes en una misma muestra (contraste de número atómico).

Por otro lado, además de la imagen obtenida, también existe la posibilidad de realizar un análisis químico de la muestra en estudio. Para ello, el microscopio lleva acoplada una microsonda de análisis de energías dispersivas de rayos X (EDX). La interacción del haz de electrones con la muestra genera la emisión de rayos X. Estos rayos son característicos de cada elemento, por lo que se puede determinar y cuantificar la cantidad de cada elemento que posee la muestra en función de la energía de los rayos X.

Instrumentación y metodología experimental:

Las micrografías MEB se han realizado en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 6300 perteneciente a los Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Córdoba. Las muestras han sido preparadas añadiendo una pequeña cantidad sobre una superficie de cinta de cobre adhesiva

2.2.2.2. Microscopia electrónica de transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión emplea la transmisión de los electrones para formar imágenes. En esta técnica se hace incidir sobre una muestra delgada un haz de electrones de alta energía, del orden de 100-200 keV.

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula, y la formación de la imagen en TEM se explica en base al carácter ondulatorio del electrón. Cuando se atiende a su comportamiento de onda se observan variaciones tanto en la amplitud como en la fase al atravesar la muestra y estas variaciones producen el contraste en la imagen.

Instrumentación y metodología experimental:

Las imágenes MET han sido obtenidas en un Microscopio Electrónico de Transmisión de alta resolución JEOL JEM 2010. La longitud focal es 2.7 mm, con coeficientes de aberración esférica de 2 mm y cromática de 1.8 mm. La preparación de las muestras se ha realizado por dispersión de las mismas en acetona mediante ultrasonicación durante 15 minutos y la posterior deposición de una gota de la suspensión resultante en una rejilla de Formvar.

2.2.3. Análisis térmico (AT)

Bajo la denominación de Análisis Térmico se engloban un conjunto de técnicas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios más o menos importantes: fusión, sublimación, solidificación, cristalización, amorfización, transición, reacciones (de oxidación, descomposición...), expansión y compresión en su volumen, y cambios texturales (sinterización, recristalización). La mayor parte de estos cambios se pueden estudiar midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura.

De este modo, en el análisis térmico se mide una propiedad de la muestra en una determinada atmósfera, en función del tiempo o de la temperatura, cuando dicha muestra es sometida a un programa de temperatura controlado. Éste puede consistir en

calentar o enfriar a una determinada velocidad, o mantener la temperatura constante, o una combinación de ambas.

Entre las técnicas de Análisis Térmico más comunes destacan el análisis termogravimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD):

- **Análisis Termogravimétrico (ATG):** el análisis termogravimétrico está basado en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un cambio de temperatura en una atmósfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios proporciona información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. Esta técnica puede utilizarse conjuntamente con otras, como por ejemplo el Análisis Térmico Diferencial (ATD) o la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de una muestra.

- **Análisis Térmico Diferencial (ATD):** en un Análisis Térmico Diferencial se somete a una variación de temperatura tanto a la muestra como a un material de referencia, que es inerte desde el punto de vista térmico, físico y químico. El ATD mide la diferencia de temperatura entre la muestra y el material de referencia, en función del tiempo (temperatura constante) o de la temperatura alcanzada en cada momento. Estas medidas se pueden realizar en condiciones ambientales o bajo una atmósfera controlada. En principio, se trata de una técnica cualitativa que permite detectar si se dan procesos endotérmicos o exotérmicos en nuestra muestra, e indica la temperatura a la cual tienen lugar estos cambios energéticos. Con un adecuado calibrado del equipamiento es posible convertir el ATD en una técnica semicuantitativa para poder obtener información sobre la cantidad de calor involucrado en los procesos.

Instrumentación y metodología experimental:

Las medidas de análisis termogravimétrico se han realizado simultáneamente a las de análisis térmico termogravimétrico diferencial (ATG-ATD), utilizando para ello un instrumento Shimadzu DTG-60. Se ha utilizado una velocidad de $1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y un portamuestras vacío como referencia.

2.2.4. Espectroscopia Mössbauer

Es una técnica espectroscópica de muy alta resolución ($10^{-11} \cdot 10^{-12}$) en energía basada en el efecto Mössbauer (R. Mössbauer (1957)).

El efecto Mössbauer se basa en procesos de absorción y emisión resonantes de radiación γ por núcleos atómicos libres de retroceso (Figura 2.4). Consideremos un núcleo radioactivo de una determinada especie isotópica que se encuentra en un estado excitado, el cual vuelve al estado fundamental emitiendo un fotón, lo que supone un fuerte efecto de retroceso del átomo emisor debido a la alta energía de la radiación. Este fotón de energía E_γ puede ser absorbido por otro núcleo de la misma especie isotópica que se encuentre en el estado fundamental. La energía correspondiente a la transición estado excitado \leftrightarrow estado fundamental es E_0 .

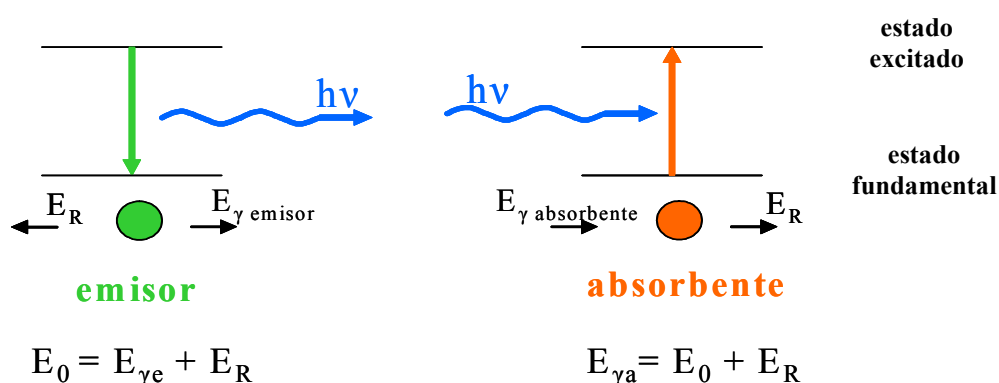


Figura 2.4. Esquema representativo de los procesos de emisión y absorción resonantes. E_0 : energía de la transición estado excitado \leftrightarrow estado fundamental; $E_{\gamma e}$: energía del proceso de emisión del fotón; $E_{\gamma a}$: energía del proceso de absorción del fotón; E_R : energía de retroceso.

La distribución espectral de los procesos de emisión y absorción del fotón corresponde a una curva tipo lorentziana con centros $E_{\gamma e}$ y $E_{\gamma a}$ respectivamente (Figura 2.5). Las curvas de energía se encuentran desplazadas del centro en un valor igual a E_R , hacia valores superiores en la escala de energía en el caso de la absorción ($+E_R$) y hacia valores inferiores para el proceso de emisión ($-E_R$).

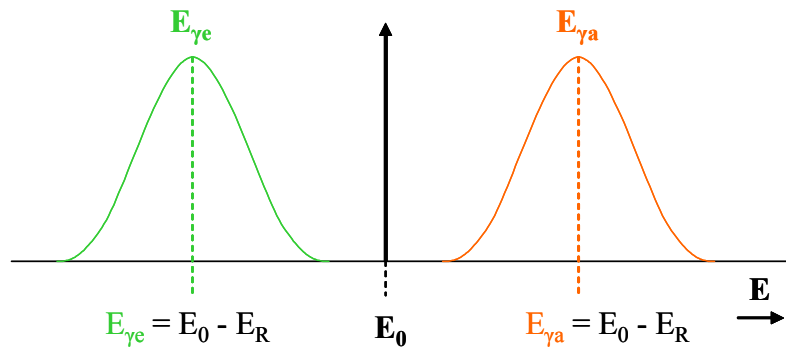


Figura 2.5. Distribución espectral de los procesos de emisión y absorción resonantes.

De forma que se va a producir la absorción resonante cuando las curvas del proceso de emisión y de absorción se superpongan, es decir cuando no hay retroceso por parte del núcleo emisor y ni del núcleo absorbente, $E_R = 0$ (Figura 2.6).

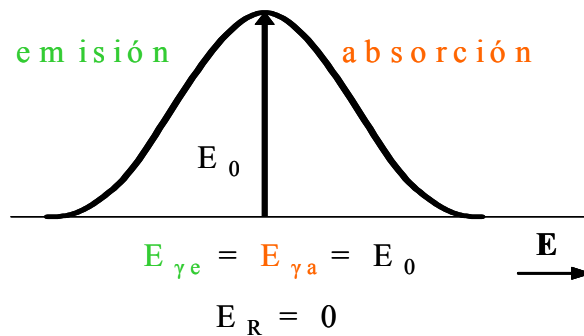


Figura 2.6. Superposición espectral de los procesos de absorción y emisión que da lugar a la absorción resonante.

En el caso de un sólido cristalino la emisión sin retroceso puede tener lugar, pero no se produce siempre. Para los sólidos la energía de retroceso del núcleo emisor es transferida al resto de átomos del sólido. Como la energía de retroceso es una fracción de la energía de vibración de la red cristalina, entonces puede aproximarse, según el modelo de Einstein, a:

$$E_R = (1 - f) \hbar \omega_E \quad (\text{Ec. 4})$$

La ecuación anterior (ecuación 4) se refiere a la energía de retroceso aproximada. ω_E es la frecuencia de Einstein: frecuencia a la que vibran de forma armónica e isotrópica todos los átomos de un sólido alrededor de su posición de equilibrio.

Se define f como el factor de Lamb-Mössbauer, y representa la fracción de átomos que pueden emitir la radiación γ sin experimentar retroceso. Por tanto para evitar el retroceso del núcleo hay que tratar que f sea lo mayor posible. Según el modelo de Debye obtenemos la siguiente expresión:

$$f = \exp \left[\frac{3}{4k_B c^2} \frac{E_0^2}{m_n \theta_D} \left(1 + \frac{4T^2}{\theta_D^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{y}{e^y - 1} dy \right) \right] \quad (\text{Ec. 5})$$

La ecuación 5 expresa el factor de Lamb-Mössbauer según el modelo de Debye. θ_D representa la temperatura de Debye, m_n es la masa del núcleo, y k_B la constante de Boltzman.

Según la expresión f va a ser más grande para:

- los núcleos más pesados: mayor valor de m_n
- altas energías de enlace: altos valores para la temperatura de Debye, θ_D
- pequeñas energías de transición: pequeños valores de E_0
- bajas temperaturas.

Pero aunque $E_R=0$, puede no producirse la superposición de las curvas de energía de emisión y absorción, pues la energía de transición de ambos procesos no tienen porqué ser iguales. La energía de la transición, E_0 , varía con la densidad y entorno electrónico del núcleo implicado en dicha transición, y estas características pueden ser diferentes para los núcleos de la fuente y de la muestra (ver apartado desplazamiento isomérico).

Entonces, para observar el efecto Mössbauer hay que establecer la condición de resonancia. Para ello se aplica a la fuente una velocidad adecuada, de forma que por efecto Doppler la energía del fotón emitido varía según la expresión:

$$\Delta E = E_0 \cdot v/c \quad (\text{Ec. 6})$$

de esta manera se modula la energía de la radiación γ emitida, consiguiendo el solapamiento de las bandas de emisión y absorción.

Parámetros hiperfinos y el espectro Mössbauer:

El espectro Mössbauer se caracteriza por el número, posición, e intensidad de las distintas señales de absorción. Estas características se deben a las interacciones hiperfinas existentes entre los núcleos atómicos

- **Desplazamiento isomérico (δ):** mide la interacción monopolar eléctrica resultante de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la carga electrónica distribuida dentro del núcleo (principal contribución de los electrones s).

Este parámetro es diferente para el estado fundamental y excitado debido a las diferencias en el volumen nuclear, y también para la fuente y la muestra absorbente, por la diferente densidad electrónica s. El desplazamiento isomérico (δ) se define como el resultado neto de la diferencia entre el desplazamiento isomérico de los fotones absorbidos (δ_A) y los emitidos (δ_E):

$$\delta = \delta_A - \delta_E = [|\psi_{(0)}|_A^2 - |\psi_{(0)}|_E^2] \cdot [\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f]$$

donde: $|\psi_{(0)}|_A$: densidad electrónica en el núcleo absorbente
 $|\psi_{(0)}|_E$: densidad electrónica en el núcleo emisor
 $\langle r^2 \rangle_e$: radio cuadrático medio para el estado excitado
 $\langle r^2 \rangle_f$: radio cuadrático medio para el estado fundamental

Si se acepta que la carga del núcleo es esférica, y teniendo en cuenta la corrección relativista [S(Z)], entonces:

$$\delta = \delta_A - \delta_E = S(Z) \frac{Ze^2R^2}{5\epsilon_0} \frac{\Delta R}{R} [|\psi_{(0)}|_A^2 - |\psi_{(0)}|_E^2] \quad (\text{Ec.7})$$

Para el caso del estaño $\Delta R/R$ es positivo, de forma que el desplazamiento isomérico va a aumentar cuando aumenta la densidad electrónica en el núcleo absorbente. La densidad electrónica del núcleo de la muestra va a estar afectada por los electrones internos y de valencia, así como por el efecto de la penetración orbital. En la Figura 2.7 aparece representada la escala del desplazamiento químico para el ^{119}Sn , donde pueden apreciarse las zonas correspondientes a las diferentes densidades electrónicas del ^{119}Sn .

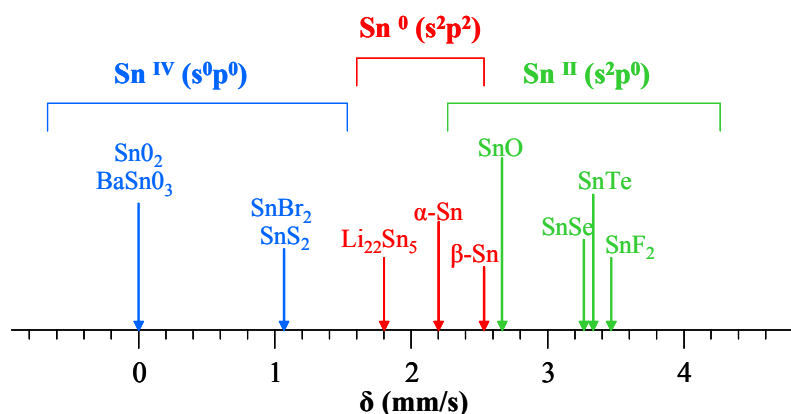


Figura 2.7. Escala del desplazamiento químico para el ^{119}Sn .

Este parámetro proporciona información acerca del estado de oxidación y de la coordinación del átomo en estudio.

- **Escisión cuadrupolar** (Δ ó ΔE_Q): aparece como resultado de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear y el gradiente de campo eléctrico en el núcleo producido por una distribución asimétrica (no esférica) de carga alrededor del núcleo.

El núcleo presenta momento cuadrupolar cuando el espín nuclear es mayor a 1/2, $I > 1/2$, de forma que al interactuar con el gradiente de campo eléctrico produce un desdoblamiento de los niveles energéticos nucleares en $m_I = I, I-1, \dots, -I$ estados. La diferencia de energía entre dos subniveles de energía con un valor de $|m_I|$ dado es lo que se denomina escisión cuadrupolar y viene dada por:

$$\Delta E_Q = \frac{e^2qQ}{4} \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (\text{Ec. 8})$$

La ecuación 8 corresponde a la expresión de la escisión cuadrupolar. Los distintos parámetros que aparecen en dicha ecuación son: e : carga del electrón; eq : gradiente de campo eléctrico; Q : momento cuadrupolar del núcleo; m_I : número cuántico magnético; I : número cuántico de espín nuclear (valor máximo de m_I), y η : parámetro que define la asimetría del gradiente de campo eléctrico.

La Figura 2.8 representa el desdoblamiento de los niveles nucleares que se produce en el caso del ^{119}Sn :

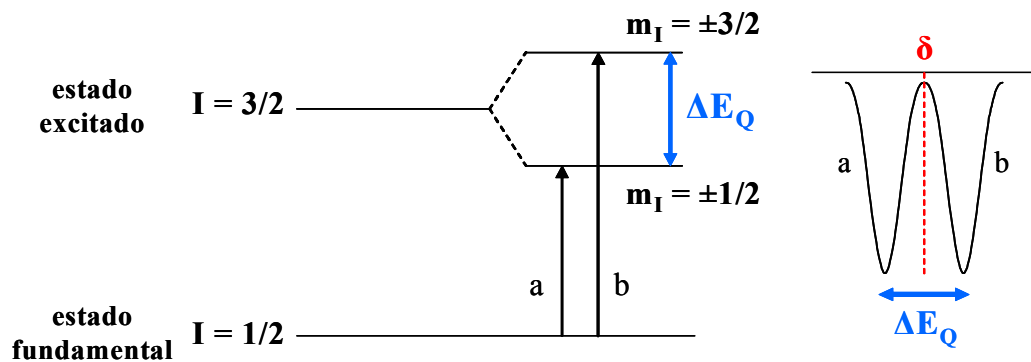


Figura 2.8. Esquema del desdoblamiento de los niveles nucleares en presencia de un campo eléctrico para el ^{119}Sn y su correspondiente señal en el espectro Mössbauer.

El estado excitado $I= 3/2$ se desdobla en dos estados, y el estado fundamental $I= 1/2$ no se desdobla pues no presenta momento cuadrupolar, dando lugar según la regla

de selección $\Delta m = 0, \pm 1$ a 2 transiciones (transiciones **a** y **b**, Figura 2.8). De modo que el espectro Mössbauer resultante consta de un doblete de absorción, denominado doblete cuadrupolar, con ambas líneas de igual intensidad. La separación entre estas dos líneas espectrales nos da el valor de la escisión cuadrupolar (Δ ó ΔE_Q), y el valor medio corresponde al desplazamiento isomérico de la señal.

La contribución total al gradiente de campo eléctrico proviene principalmente de:

- La contribución de los electrones de valencia: la asimetría en la distribución de carga electrónica en la capa de valencia del átomo estudiado (disposición geométrica de las cargas, presencia de defectos,...)
- La contribución de la red: contribución de las cargas externas, es decir, las cargas de los iones que rodean al átomo en estudio.

por tanto este parámetro proporciona información acerca de la de la red cristalina del núcleo y su deformación.

- **Desdoblamiento magnético hiperfino:** es la manifestación de la interacción magnética entre el momento magnético del núcleo asociado al espín nuclear, y un campo magnético, ya sea interno o externo.

Esta interacción da lugar a una degeneración de los niveles nucleares con espín nuclear I en $2I + 1$ estados, $I = I, I-1, \dots, -I$. La diferencia de energía entre dos niveles viene dada por la siguiente ecuación:

$$\Delta E_m = \frac{\mu H m_I}{I} \quad (\text{Ec. 9})$$

El desdoblamiento de niveles energéticos que se produce para el estaño está representado en la Figura 2.9:

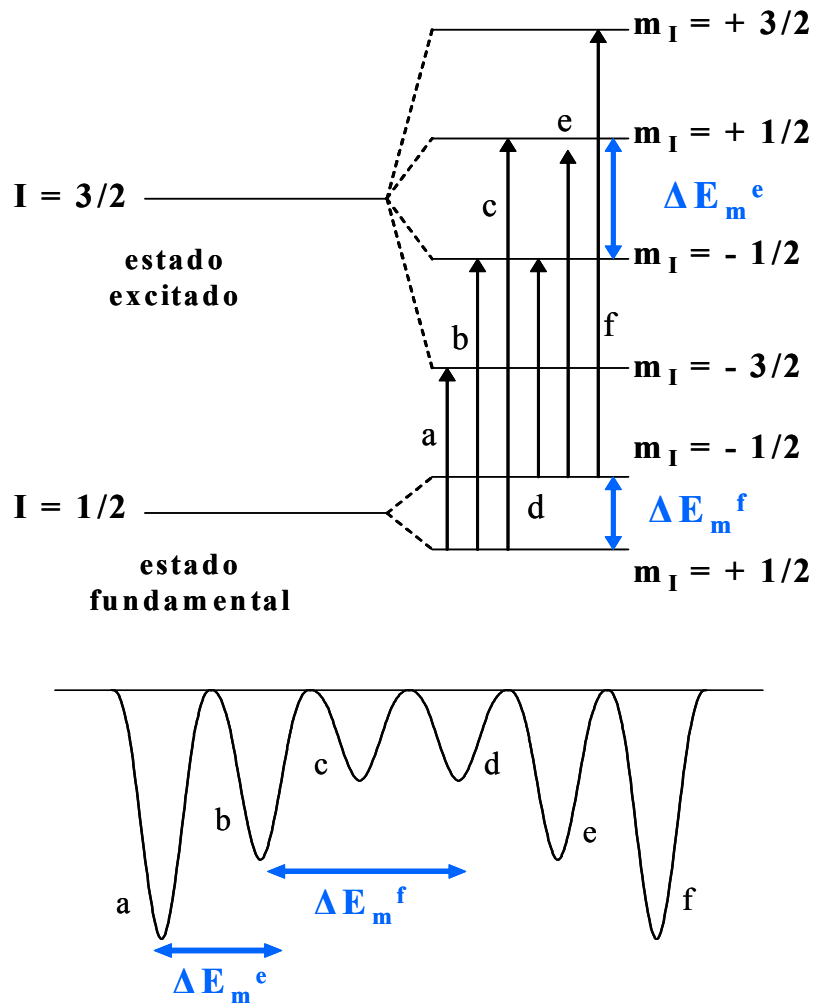


Figura 2.9. Esquema del desdoblamiento de los niveles nucleares en presencia de un campo magnético para el ^{119}Sn y su correspondiente señal en el espectro Mössbauer.

El estado excitado $I = 3/2$ se desdobla en dos estados, y el estado fundamental $I = 1/2$ también, dando lugar según la regla de selección $\Delta m = 0, \pm 1$ a seis transiciones (a,b,c,d,e,f). De modo que el espectro Mössbauer resultante consta de un sextuplete de absorción que presenta una relación de intensidades 3-2-1-1-2-3. El valor del desdoblamiento magnético para el nivel fundamental ΔE_m^f , y excitado ΔE_m^e es distinto. Si el campo magnético existente es interno, como éste depende de los electrones del núcleo, principalmente de los electrones desapareados, el desdoblamiento magnético va a proporcionar sobre la configuración electrónica del núcleo en estudio.

En relación a los requisitos experimentales hay que decir que la radiación debe tener una intensidad suficientemente alta, y ser monocromática, es decir que todos los núcleos presentes deben tener el mismo entorno. Con respecto a la muestra, debe estar en forma sólida y el isótopo Mössbauer a estudiar debe estar presente en una cantidad suficiente para proporcionar una absorción resonante significativa y medible.

Instrumentación y metodología experimental:

En nuestro trabajo hemos utilizado la espectroscopia Mössbauer del ^{119}Sn . Para ello se ha usado como fuente de radiación $\text{Ba}^{119}\text{SnO}_3$. La Figura 2.10 representa las transiciones nucleares correspondientes a la emisión γ que da lugar al efecto Mössbauer del ^{119}Sn :

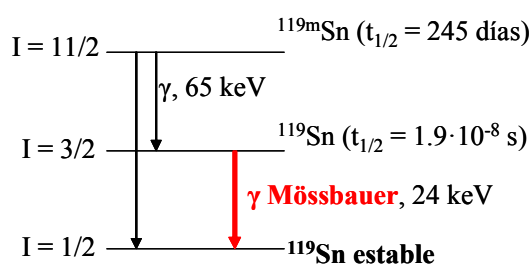


Figura 2. 10. Transiciones involucradas en el efecto Mössbauer del ^{119}Sn .

Los espectros se han registrado en un instrumento Wissel en modo de transmisión. Los desplazamientos isoméricos del ^{119}Sn están referidos al BaSnO_3 ($\delta=0$ mm/s) y se ha utilizado una lámina de $\beta\text{-Sn}$ puro para la calibración.

Los espectros para las muestras litiadas (ex-situ) se han registrado después de recuperar los electrodos por apertura de las celdas electroquímicas dentro de la caja de guantes, y posterior introducción de los mismos en bolsas termosellables suministradas por Aldrich.

2.2.5. Técnicas electroquímicas de caracterización

Con el objetivo de estudiar las propiedades electroquímicas de los materiales se han utilizado dos técnicas diferentes: la técnica galvanostática y la técnica de espectroscopia de pasos de potencial.

2.2.5.1. Técnica galvanostática

En esta técnica se aplica una intensidad de corriente constante en la celda electroquímica y se registra la variación de voltaje producido entre los electrodos. La variación de voltaje real medido en la celda electroquímica, teniendo en cuenta las pérdidas por polarización existentes en la celda, viene dado por:

$$\Delta E_{\text{celda}} = \Delta E_{\text{circuito abierto}} - \Delta E_{\text{polarización}}$$

donde:

$\Delta E_{\text{polarización}}$: pérdidas por polarización debidas a la resistencia existente en la transferencia de carga en la interfase electrodo-electrolito y a la caída óhmica en la disolución electrolítica,

$\Delta E_{\text{circuito abierto}}$: viene dado por la ecuación de Nernst,

$$\Delta E_{\text{circuito abierto}} = \Delta E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{prod}}}{a_{\text{reac}}} \qquad \Delta E^0 = E^0_{\text{cátodo}} - E^0_{\text{ánodo}}$$

la cual predice una caída lineal del potencial de la celda con el tiempo de descarga cuando la concentración de productos y reactivos varía con el transcurso de la reacción. Esta ecuación no reproduce el comportamiento experimental de los sistemas electroquímicos de inserción. En otros modelos, se añade un término adicional que tiene en cuenta la interacción entre los iones huésped (Modelo de gas-red o Modelo de Armand).

La intensidad de corriente que se aplica a la celda en cada experimento electroquímico puede determinarse mediante la siguiente ecuación (ecuación 10) deducida de las leyes de Faraday:

$$i = \frac{F \cdot m \cdot C}{P_m \cdot 3600 \cdot t} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde: **i**: intensidad de corriente aplicada (mA), **F**: constante de Faraday (96500 C/mol), **m**: masa del material activo (mg), **P_m**: peso molecular del material activo (g/mol) y **C/t** representa la cinética impuesta a cada experimento, siendo **t** el tiempo necesario en horas para insertar un átomo gramo de litio (C=1 Li) por mol de material activo.

De todas las propiedades características de las baterías cabe destacar la capacidad gravimétrica designada en este trabajo como **Q** (A·h/kg), y que equivale a la carga suministrada por la celda dividida por la masa del material activo. Los experimentos galvanostáticos permiten obtener las curvas de voltaje-capacidad.

2.2.5.2. Espectroscopia electroquímica de pasos de potencial

La técnica espectroscópica de pasos de potencial se basa en la aplicación a la celda electroquímica de pasos de potencial constante durante un tiempo determinado, y el registro durante este tiempo de los valores de la intensidad en el interior de la celda.

La representación de la intensidad medida al final de cada paso de potencial frente al voltaje de la celda permite conocer los procesos de oxidación y reducción que tienen lugar durante los procesos de carga y descarga de la celda. Además de ésta, pueden realizarse otras representaciones a partir de los datos registrados que pueden aportar información adicional del material en estudio, como la representación del voltaje frente a la cantidad de corriente (**i**) que pasa por la celda, que permite obtener una curva comparable a la obtenida por la técnica galvanostática, y la representación de la intensidad medida al final de cada paso de potencial frente a la composición (**x**), que proporciona información acerca de la extensión de los procesos implicados. En este

trabajo hemos empleado la Espectroscopia Electroquímica de pasos de potencial. Para ello hemos variado el potencial de la celda con pasos de 10 mV, y se han registrado la corriente resultante a lo largo del paso de potencial.

Instrumentación y metodología experimental

Los experimentos electroquímicos se han realizado usando celdas tipo Swagelok de dos electrodos (Figura 2.11), cuyo montaje se describe a continuación:

1. Preparación de electrodos

Los electrodos se preparan sobre una lámina de cobre de alta pureza (99,99 %, 0,025 mm de espesor, Goodfellow). Para ello el material activo (MA), fluoruro de polivinilideno (PVDF) usado como aglutinante, y el aditivo conductor (algún tipo de carbono), se mezclan en una determinada proporción (87: 5: 8 % en peso), y la mezcla resultante se dispersa en N-metilpirrolidona (NMP). La pasta resultante se extiende sobre la lámina de cobre, que posteriormente es cortada en electrodos circulares de 9mm de diámetro. Una vez preparados, los electrodos son secados a vacío, a 120 °C durante 2 horas en una estufa de vacío Büchi (Glass Oven B-580) para eliminar el disolvente y los restos de humedad. Para finalizar los electrodos, una vez secos, son prensados aplicando una presión de 2.5 t/cm².

2. Celdas electroquímicas

Cada celda consta de una lámina de litio (99,9%, Aldrich) de 9 mm de diámetro como electrodo negativo, y de un electrodo positivo compuesto que contiene como material activo el material objeto de estudio. Como disolución electrolítica se ha utilizado LiPF₆ 1M en la mezcla de disolventes carbonato de etileno: dietilcarbonato (EC:DEC, 1:1 en peso), y como separador fibra de vidrio Watman GF/A, la cual se impregna con una pequeña cantidad de electrolito.

Las celdas de prueba han sido montadas en el interior de una caja de guantes (Labmaster 130, MBraun) bajo atmósfera de argón, y con una presencia de oxígeno y

agua inferior a 2 ppm. Los experimentos galvanostáticos se han realizado en un sistema multicanal Arbin y los experimentos de espectroscopia de pasos de potencial se han realizado en un sistema multicanal Biologic MacPile-II.

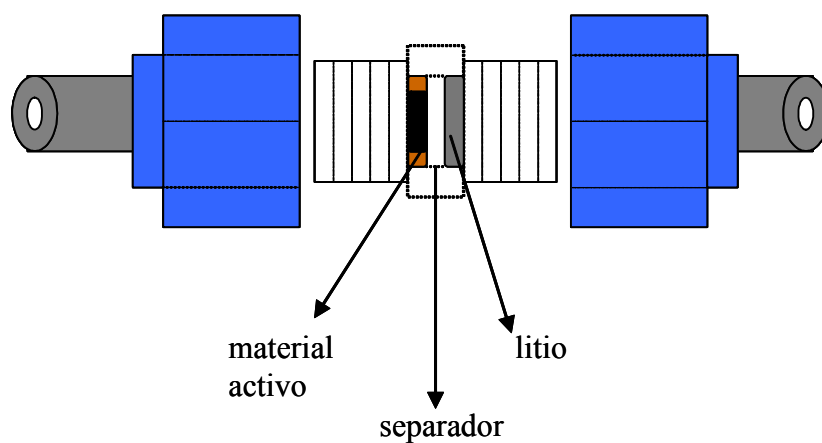


Figura 2.11. Esquema representativo de una celda Swagelok de dos electrodos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x preparados a alta temperatura.

3.1.1. Difracción de Rayos X

3.1.1.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x

La composición química de las muestras obtenidas ha sido estudiada con un sistema de microanálisis de Rayos X semicuantitativo, encontrándose desviaciones de entre un 5 y un el 15% de los valores esperados.

El difractograma obtenido para la muestra $\text{Co:Sn} = 1:3$ (75% de Sn atómico) calcinada a 300 °C bajo atmósfera inerte, está principalmente constituido por reflexiones de alta intensidad correspondientes a Sn (ficha del JCPDS n° 04-0673) observándose también reflexiones de baja intensidad de Co (ficha del JCPDS n° 05-0727), reflexiones de muy baja intensidad de CoSn (ficha del JCPDS n° 02-0559) y fases no identificadas, tal y como puede observarse en la Figura 3.1.

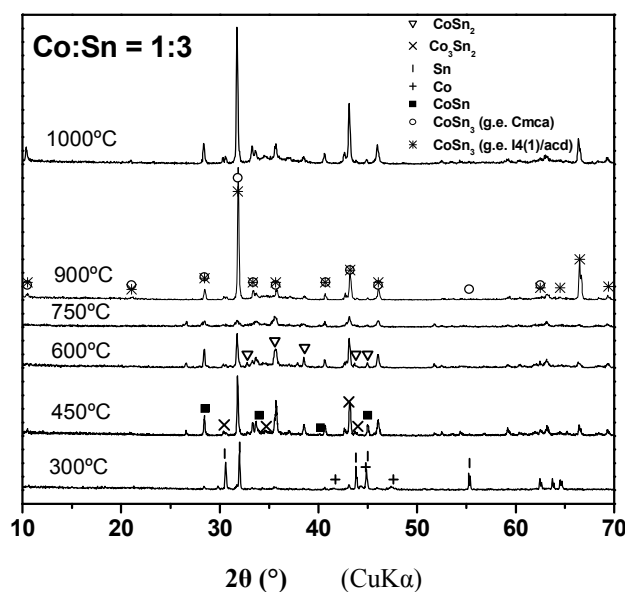


Figura 3.1. Diagramas de difracción de Rayos X de compuestos cobalto-estaño con relación atómica $\text{Co:Sn} = 1:3$ obtenidas a distintas temperaturas de entre 300 y 1000 °C.

En estudios previos sobre aleaciones obtenidas mediante “magnetron sputtering” [Dahn (2006)] se han encontrado picos de difracción intensos correspondientes a una fase Co-Sn desconocida, por lo que el hecho de encontrar fases metaestables no es un resultado inesperado. Asimismo, dos fases de CoSn_3 han sido descritas en la literatura utilizando resultados de rayos X de monocristal: la fase $\beta\text{-CoSn}_3$ (grupo espacial $I4_1/acd$) y la fase $\alpha\text{-CoSn}_3$ (grupo espacial $Cmca$) [Lang (1996)].

Después del recalentamiento a $450\text{ }^\circ\text{C}$, el correspondiente difractograma se hace más complejo: no se identifica fase de estaño puro, y se observan reflexiones correspondientes a CoSn , Co_3Sn_2 (ficha del JCPDS n° 27-1124) y a fases no identificadas. Se observa también un intenso pico a $31.8^\circ/2\theta$, correspondiente, probablemente, a una fase rica en Sn (p.ej. CoSn_3). Aumentando la temperatura de calcinación desde 450 a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y después a $750\text{ }^\circ\text{C}$, las reflexiones se hacen más anchas y presentan menores intensidades. A $900\text{ }^\circ\text{C}$, las reflexiones se hacen más intensas y estrechas, y varias de las reflexiones observadas pueden ser indexadas en los grupos espaciales de dos fases del CoSn_3 . El difractograma de la muestra obtenida a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ muestra reflexiones que pueden ser asignadas a fases de CoSn_3 y trazas de Sn y Co_3Sn_2 .

Los resultados indican que los productos de cobalto-estaño presentan la mínima cristalinidad para el rango de temperatura de calentamiento $600\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$, y una baja cristalinidad puede ser favorable para objetivos electroquímicos.

Cuando se usa un exceso de Sn como reactivo, es decir, para la muestra con relación atómica $\text{Co}:\text{Sn} = 1:4$, el difractograma obtenido después de calcinar a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ puede ser indexado como una mezcla de fases CoSn_3 y Sn. (Figura 3.2).

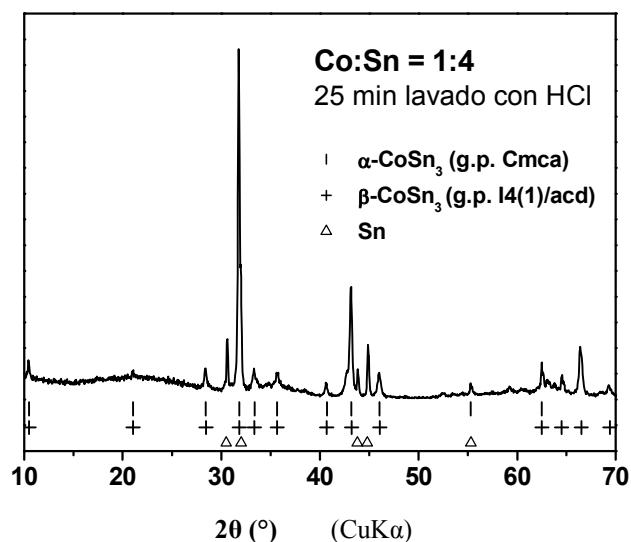


Figura 3.2. Diagramas de difracción de Rayos X del compuesto cobalto-estaño con relación atómica Co:Sn =1:4 calentada a 1000 °C y tratada con ácido clorhídrico diluido.

Con la intención de compararlos, los difractogramas de CoSn₂ (T^a de síntesis = 450 °C) y CoSn (T^a de síntesis = 500 °C) se muestran en la Figura 3.3. La muestra con composición CoSn presenta un difractograma que está totalmente de acuerdo con el descrito previamente en la literatura (grupo espacial *P6/mmm*, n° 191, ficha del JCPDS n° 02-0559) y los parámetros calculados para la celda hexagonal son $a = 5.273(3)$ Å y $c = 4.2579(2)$ Å. Los parámetros de celda se han calculado teniendo en cuenta todas las reflexiones, cuyos índices de Miller están indicados en la Figura. También se observan impurezas menores de CoSn₂ y SnO₂. El difractograma de CoSn₂ concuerda bien con el grupo espacial *I4/mcm* (ficha del JCPDS n° 25-0256). En este caso los parámetros de celda calculados son $a = 6.356(3)$ Å y $c = 5.4470(6)$ Å. También se observan reflexiones de baja intensidad de CoSn como pequeña impureza a 28.7° y 34.0°/2θ. Estos resultados muestran la complejidad y ambigüedad de los difractogramas de las fases de cobalto-estaño para una relación atómica igual o mayor que 3, a diferencia de muestras de menor contenido en Sn.

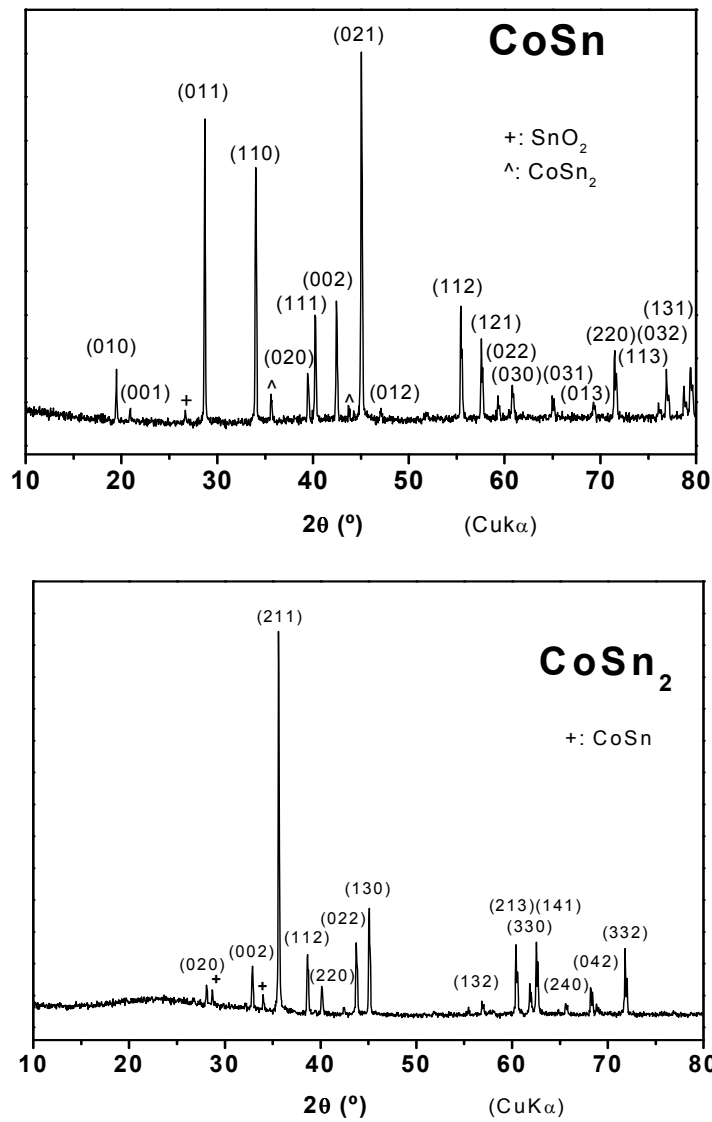


Figura 3.3. Diagramas de difracción de Rayos X de compuestos cobalto-estaño. **Figura superior:** CoSn. **Figura inferior:** CoSn₂.

3.1.1.2. Compuestos Co-Sn-C.

Después de moler una mezcla de cobalto, estaño y nanofibras de carbono con composición nominal $[\text{CoSn}_3]_{0.6}\text{C}_{0.4}$, en el diagrama de DRX todavía aparece la reflexión correspondiente a (002) de la fase grafitica, a $2\theta = 26^\circ$, como un pico ensanchado y de baja intensidad (Figura 3.4). Las reflexiones de alta intensidad que se observan se atribuyen al Sn, y también aparecen reflexiones de baja intensidad debidas al Co.

Después del calcinar la muestra a 450°C (muestra n° 1, Tabla 3.2), se observan múltiples picos de Bragg que corresponden a CoSn , CoSn_2 y fases no identificadas. Aumentando la temperatura de calentamiento desde 450 a 750°C (muestra n° 3, Tabla 3.2), disminuyen las intensidades de las reflexiones observadas. Los difractogramas de las muestras obtenidas a 450 y 750°C con y sin carbono son básicamente iguales, y se observan las mismas reflexiones correspondientes a fases intermetálicas metaestables.

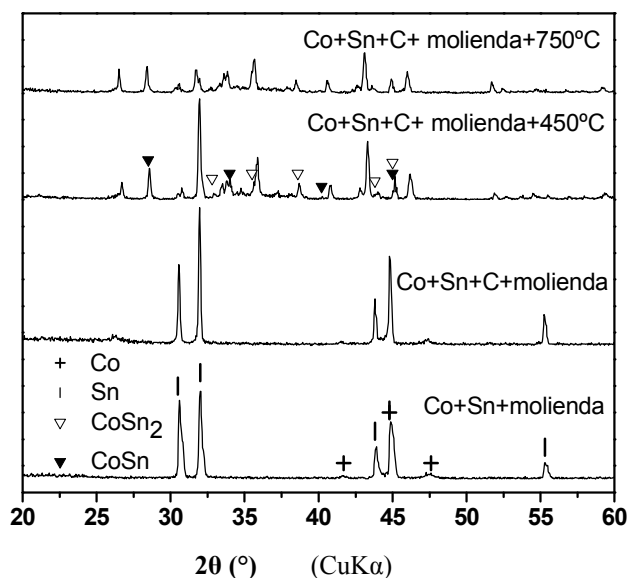


Figura 3.4. Diagramas de difracción de Rayos X para electrodos Co-Sn-C.

3.1.2. Espectroscopia Mössbauer. El papel de los heteroátomos.

La espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn proporciona fundamentalmente información sobre la densidad electrónica del orbital 5s del núcleo absorbente de estaño, lo que puede ser utilizado para la caracterización de los compuestos intermetálicos.

El desplazamiento isomérico de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn para compuestos intermetálicos de estaño aparece en las Figuras 3.5 y 3.6. El baricentro del espectro no depende del modelo multi-señal utilizado en el ajuste y en algunos casos proporciona valiosa información [Dunlap (1999)], [Sandu (2004)].

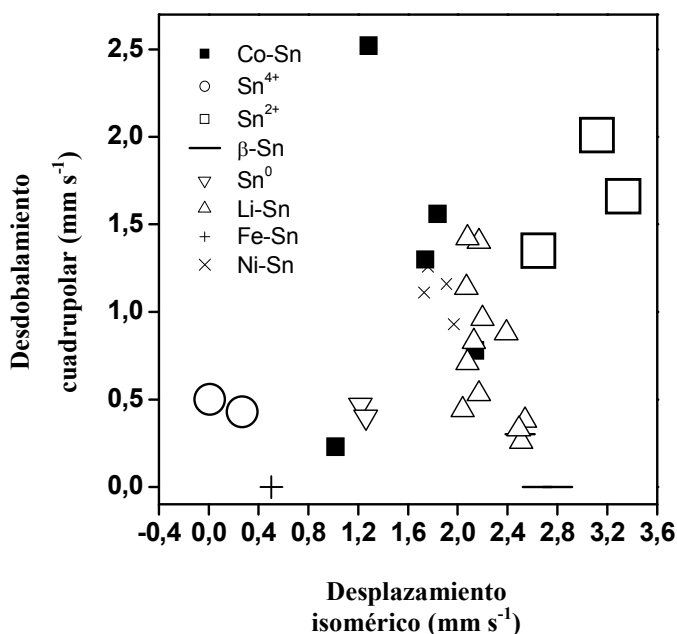


Figura 3.5. Valores del desplazamiento isomérico y escisión cuadrupolar de todas las señales de los espectros de Mössbauer de ^{119}Sn compuestos de estaño; aparecen también valores tomados de la literatura.

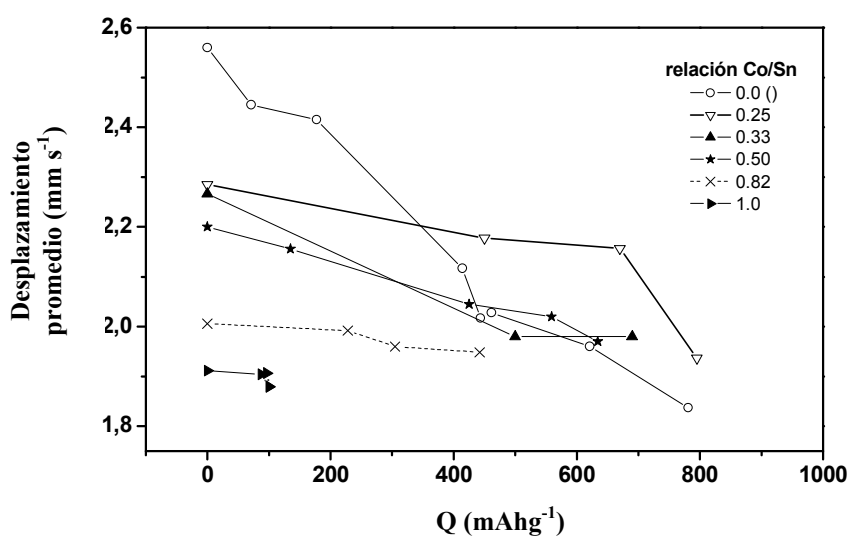


Figura 3.6. Valores del desplazamiento isomérico medio de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn en función de la profundidad de la descarga de celdas de litio para compuestos intermetálicos micro- CoSn_x con diferente relación atómica Co/Sn.

Se puede observar como el desplazamiento isomérico promedio va disminuyendo progresivamente desde $\delta = 2.6 \text{ mm s}^{-1}$ para Sn puro hasta 1.9 mm s^{-1} , a medida que el contenido relativo de cobalto aumenta en los compuestos intermetálicos CoSn_x (Figura 3.6). Esta misma tendencia de decrecimiento se observa en el desplazamiento isomérico de ^{119}Sn para los compuestos de Fe y Ni metálicos (Figura 3.5).

Esta tendencia en la variación del desplazamiento isomérico puede relacionarse con los valores relativos de la electronegatividad de los átomos X (Fe,Co,Ni), es decir, con la facilidad existente para transferir electrones desde el estaño al correspondiente compuesto intermetálico XSn_x . Los valores del desplazamiento isomérico para CoSn_x y NiSn_x ($2.5\text{-}1.7 \text{ mm s}^{-1}$) están en el mismo rango que Li_xSn . La escisión cuadrupolar se ve afectada por la alta o baja simetría que rodea a los átomos de Sn. Los compuestos intermetálicos nanocristalinos pueden exhibir una menor fracción de libre retroceso del Sn que los microcristalinos, y la baja intensidad resultante del espectro puede hacer más difícil el estudio. La interpretación del espectro Mössbauer de ^{119}Sn para las fases Li_yCoSn_x no es muy evidente. Nabli y col. encontraron un pequeño rango de aleaciones

amorfos CoSn_x , y los espectros Mössbauer de ^{119}Sn fueron ajustados con dobletes asimétricos anchos, representando los entornos próximos del átomo de Sn en el CoSn cristalino [Nabli (1986)]. Nuestros espectros se han ajustado usando uno o varios dobletes, pero cada uno de ellos no representa necesariamente un único sitio de Sn. Según los difractogramas y el espectro de Mössbauer de ^{119}Sn , parecen formarse fases amorfas desconocidas Li_yCoSn_x , que también pueden considerarse vidrios metálicos. Esto puede observarse en la Figura 3.6, en la que vemos como la incorporación del litio en las diferentes fases de CoSn_x disminuye el desplazamiento isomérico medio (baricentro del espectro completo). La disminución observada puede explicarse por la alta densidad electrónica de los átomos de Sn después de la reacción con el litio, o debido al decrecimiento en el número de interacciones Sn-Sn que son interrumpidas por los átomos de litio.

Hay que destacar que el rango de este cambio del desplazamiento isomérico después de la reacción con litio es menor para compuestos intermetálicos CoSn_x que para el Sn puro. Por lo demás, la contribución de los electrones d del Co puede proporcionar estabilidad a las aleaciones amorfas y evitar así procesos de cristalización [Geny (1984)]. Estas características pueden contribuir a la estabilización del electrodo después del ciclado, evitando así cambios bruscos de la estructura electrónica y finalmente el fallo de la batería.

3.1.2.1. Compuestos intermetálicos CoSn_x .

Los parámetros del ajuste de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de diferentes mezclas de Co-Sn obtenidos a 300-1000 °C aparecen en la Tabla 3.1.

Los parámetros hiperfinos obtenidos permiten determinar la presencia de diferentes especies de estaño, sin embargo, su interpretación no siempre es fácil y directa. En algunos casos, las muestras son mezclas de diferentes fases, incluyendo fases no identificadas, y los valores de los parámetros hiperfinos que se muestran en la Tabla 3.1 representan la situación promedio.

El espectro de Mössbauer de ^{119}Sn correspondiente al compuesto intermetálico con relación atómica Co:Sn: = 1:3, molido a 300 rpm durante 120 min (Figura 3.7), puede ser ajustado a una única señal singlete con desplazamiento isomérico $\delta = 2.549_7$ mm s⁻¹ (muestra n° 2, Tabla 3.1). Esta señal puede atribuirse a β -Sn resultante de una reacción mecanoquímica incompleta.

Tabla 3.1. Parámetros hiperfinos del ajuste de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes a todas las muestras preparadas con diferente relación de estaño/cobalto, así como los datos tomados de la literatura: **(1):** [Dunlap (1999)], **(2):** [Jaén (1984)]. δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}); Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}); Γ : anchura de línea (mm s^{-1}); C: contribución relativa (%).

Muestra N°	Composición nominal	T(°C)	Lavado ácido	δ	Δ	Γ	C	χ^2
	$\beta\text{-Sn}$ (1)	-	no	2.560 ₅	0.0	0.430 ₅	100	
	$\beta\text{-Sn}$	-	no	2.559 ₃	0.0	1.022 ₉	100	0.49
	SnO_2	-	no	-0.011 ₇	0.65 ₁	1.27 ₂	100	0.48
	$\text{Li}_{12}\text{Sn}_5$ (1)	550	no	1.837 ₃	0.27 ₂	0.411 ₉	100	
	Co_3Sn_2 (2)	-	no	1.74	0.30			
	CoSn (2)	-	no	1.76 1.97				
	CoSn_2 (2)	-	no	2.14	0.78			
1	CoSn_2	600	no	2.16 ₃	0.88 ₅	2.22 ₆	100	0.989
2	CoSn_3	T ^a amb	no	2.549 ₇	0.0	0.99 ₂	100	0.49
3	CoSn_3	300	no	2.53 ₁ 2.37 ₅	0.0 1.27 ₇	0.89 ₈ 0.5 ₁	80 20	0.42
4	CoSn_3	450	no	2.29 ₂ 1.05 ₈	1.05 ₃ 2.3 ₁	1.52 ₄ 1.6 ₂	83 17	0.47
5	CoSn_3	600	no	2.522 ₂ 0.62 ₅	0.96 ₃ 1.24 ₅	1.71 ₆ 1.28 ₉	74 26	0.44
6	CoSn_3	600	sí	2.268 ₄	0.968 ₇	1.55 ₁	100	1.85
7	CoSn_3	750	no	2.362 ₉ 0.77 ₄	0.77 ₁ 1.57 ₅	1.09 ₂ 0.94 ₆	82 18	0.64
8	CoSn_3	900	no	2.29 ₃ 2.0 ₃	0.883 1.8 ₅	1.205 1.2 ₈	95 5	0.43
9	CoSn_3	900	no	2.291 ₅	0.905 ₇	1.25 ₁	100	0.45
10	CoSn_3	900	sí	2.272 ₅	1.15 ₁	1.91 ₁	100	0.53
11	CoSn_3	1000	no	2.27 ₁	1.13 ₂	1.78 ₄	100	0.56
12	CoSn_3	1000	sí	2.28 ₁	1.05 ₂	1.79 ₄	100	0.54
13	CoSn_4	1000	no	2.28 ₂	1.22 ₄	2.04 ₇	100	0.52
14	CoSn_4	1000	sí	2.285 ₄	0.942 ₆	1.44 ₁	100	0.64
15	CoSn_{15}	600	no	2.375 ₇	0.86 ₁	1.35	100	0.46
16	CoSn	450	no	1.854 ₆ 2.03 ₁	1.60 ₁ 3.14 ₂	0.99 ₁ 0.99 ₂	67 33	0.97
17	CoSn_2	500	no	2.200 ₃ 0.42 ₆	0.776 ₃ 0.73 ₇	1.113 ₇ 1.2 ₁	95 5	1.15

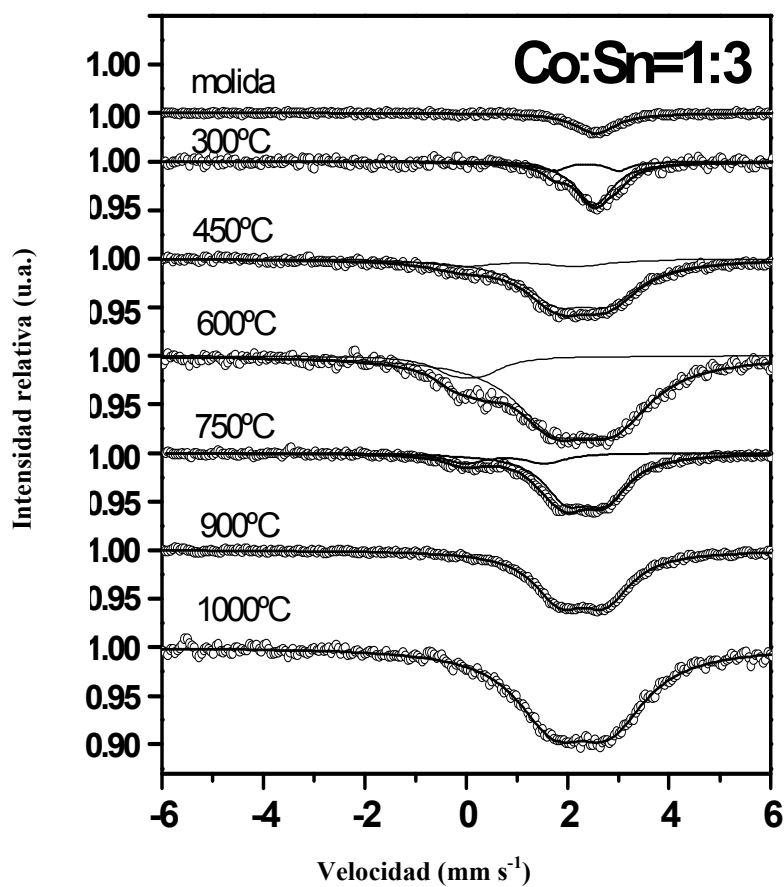
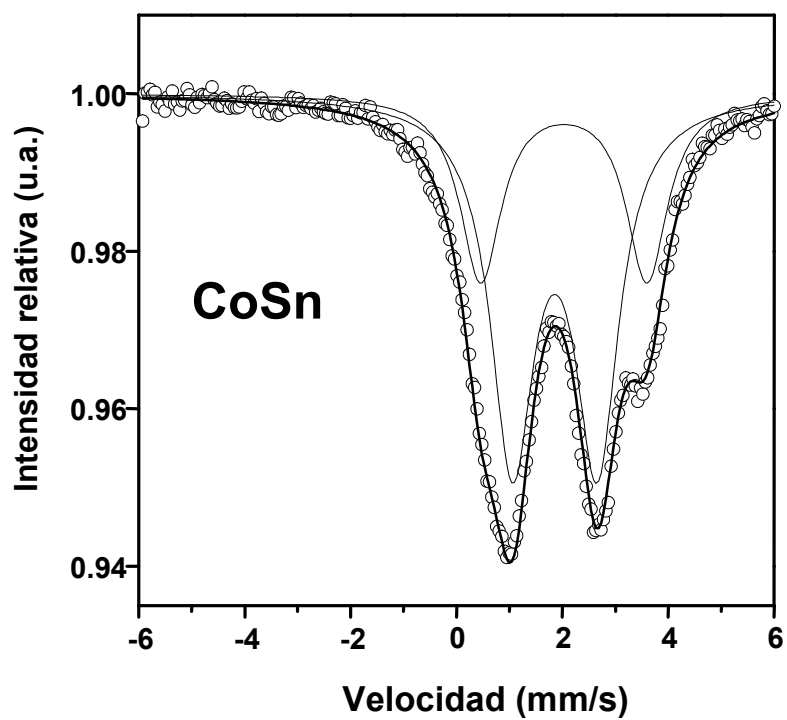


Figura 3.7. **Figura superior:** espectro de Mössbauer de ^{119}Sn del CoSn hexagonal. **Figura inferior:** espectro de Mössbauer de ^{119}Sn de compuestos de Co-Sn , de composición $\text{Co:Sn} = 1:3$, obtenidos por molienda y calentamiento a diferentes temperaturas.

Sin embargo, la misma muestra calentada a 300 °C presenta un espectro Mössbauer más complejo (muestra n° 3, Tabla 3.1). Este espectro ha sido ajustado con un doblete y un singlete. La señal principal (80% de contribución, sin la corrección del factor Lamb-Mössbauer) es un singlete con $\delta = 2.53_1 \text{ mm s}^{-1}$ y ancho de línea $\Gamma = 0.89_8 \text{ mm s}^{-1}$, y se atribuye a β -Sn. La señal menor (20% de contribución) es un doblete con $\delta = 2.37_5 \text{ mm s}^{-1}$, escisión cuadrupolar $\Delta = 1.27_7 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Gamma = 0.5_1 \text{ mm s}^{-1}$. Esta señal presenta parámetros hiperfinos de Mössbauer que están en el mismo rango que los publicados para fases del sistema litio-estaño (por ejemplo LiSn, con un desplazamiento central promedio de $\delta = 2.415 \text{ mm s}^{-1}$, sitio 2a con $\delta = 2.417 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$, sitio 2m con $\delta = 2.412 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.41 \text{ mm s}^{-1}$; Li_7Sn_3 , con desplazamiento central promedio $\delta = 2.117 \text{ mm s}^{-1}$) [Chouvin (2000)], [Dunlap (1999)] y aleaciones cobalto-estaño (CoSn , $\delta_1 = 1.76 \text{ mm s}^{-1}$ y $\delta_2 = 1.96 \text{ mm s}^{-1}$; Co_3Sn_2 $\delta = 1.74 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.30 \text{ mm s}^{-1}$; CoSn_2 , $\delta = 2.14 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.78 \text{ mm s}^{-1}$) [Jaén (1984)]. Sin embargo, no es posible hacer una identificación inequívoca de alguna fase de Co-Sn previamente descrita.

En nuestro conocimiento, los datos de Mössbauer para CoSn_3 no han sido publicados previamente. Como el espectro no se ajusta a Sn puro y aparecen picos no identificados en el difractograma, podemos asumir que una o varias fases de cobalto-estaño contribuyen al espectro Mössbauer de la muestra calentada a 300 °C. Además, como los puntos de fusión de todas las aleaciones cobalto-estaño (P.F. (CoSn) = 966 °C, P.F. (β - Co_3Sn_2) = 1180 °C, P.F. (CoSn_3) = 966 °C) [Kanatzidis (2005)] son mayores que el punto de fusión del estaño puro (P.F. (β -Sn) = 232 °C), se espera que la fracción libre de retroceso sea mayor que para el Sn, en acuerdo con el llamado criterio Lindemann, aumentando consecuentemente la absorción relativa, tal y como puede observarse en la Figura 3.7.

Por otro lado, el espectro de Mössbauer del ^{119}Sn del CoSn hexagonal (muestra n° 16, Tabla 3.1) aparece en la parte superior Figura 3.7. El espectro del compuesto intermetálico CoSn puede ajustarse a dos dobletes a $\delta = 1.854_6$ y $\delta = 2.03_1 \text{ mm s}^{-1}$, lo que está en buen acuerdo con los dos estados de Sn previamente publicados para esta fase [Vertes (1985)], [Wodniecka (1997)].

Sin embargo los espectros de las muestras con un gran contenido en estaño son mucho más difíciles de ajustar a posiciones atómicas concretas, y además suelen contener fases conocidas de estaño. Los espectros de todas las muestras cobalto-estaño han sido ajustados con una o dos señales doblete y los desplazamientos isoméricos promedios de cada espectro (baricentro) están representados en la Figura 3.8. El baricentro del espectro no depende del modelo multi-señal utilizado en el ajuste y en algunos casos proporciona valiosa información [Dunlap (1999)], [Sandu (2004)]. Al igual que los datos de la Figura 3.6, estos valores no representan necesariamente a una sustancia química real, sino más bien representan la situación promedio.

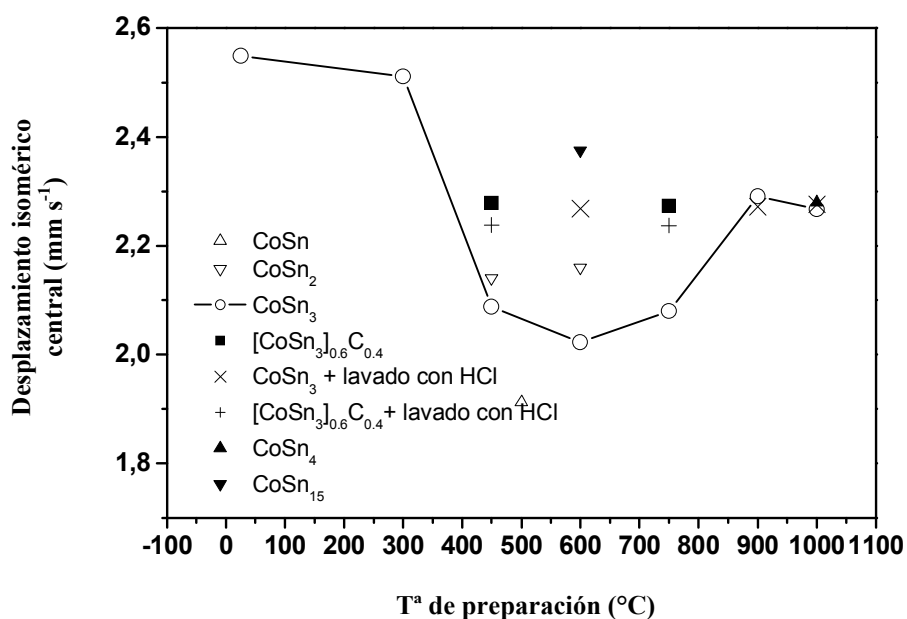


Figura 3.8. Posición del baricentro del espectro de Mössbauer del ^{119}Sn para materiales de distinta composición nominal que contienen estaño calentados a distintas temperaturas.

En las Figuras 3.7 y 3.8 se puede observar cómo después de calcinar la muestra de composición nominal CoSn_3 a $450\text{ }^\circ\text{C}$, el espectro se hace más ancho y su baricentro ($\delta = 2.08\text{ mm s}^{-1}$) cambia a valores de desplazamiento isomérico menores. Con anterioridad al presente estudio, ha sido publicada la existencia de una dependencia del desplazamiento isomérico con la concentración de cobalto en los compuestos intermetálicos de Co-Sn [Jaén (1984)].

Cuando el contenido relativo de cobalto aumenta, la densidad electrónica en el orbital $5s$ de los átomos de estaño disminuye, como consecuencia de la transferencia electrónica de los electrones de valencia del estaño a la banda de conducción de la aleación de cobalto-estaño, disminuyendo entonces el valor del desplazamiento isomérico [Jaén (1984)].

Este decrecimiento del desplazamiento isomérico promedio está en línea con la incorporación de más átomos de cobalto al compuesto intermetálico Co-Sn cuando la temperatura de calcinación aumenta desde 300 a 450 °C. Por recalentamiento a 600 °C, el espectro Mössbauer se hace más ancho, lo cual indica que hay más sitios de estaño. Después del aumento de la temperatura de calcinación a 750 y 800 °C, los espectros se hacen más estrechos. Entre 600 y 900 °C, el valor del baricentro del espectro Mössbauer aumenta, lo que indica probablemente la formación de fases basadas en estaño con menor contenido en cobalto. Los valores de desplazamiento isomérico observados para los compuestos intermetálicos preparados a 450-750 °C están en el mismo rango que los de las muestras de cobalto-estaño formadas mediante reacción electroquímica de litio con óxidos de cobalto-estaño, como ya ha sido anteriormente publicado [Alcántara (2006)]. Después del recalentamiento a 1000 °C, el espectro se hace incluso más ancho y más intenso, mientras el desplazamiento isomérico promedio permanece casi constante entre 900 y 1000 °C.

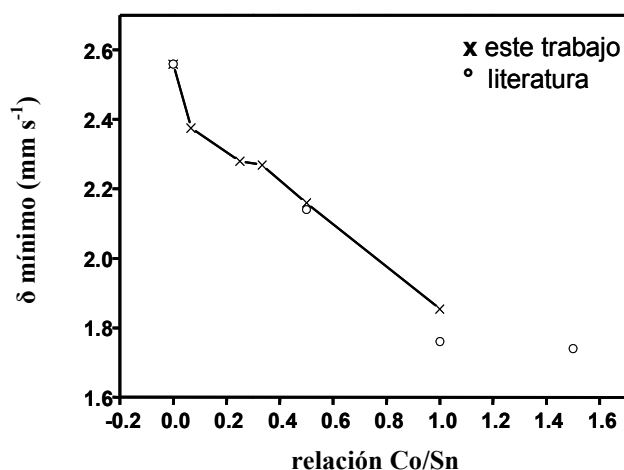


Figura 3.9. Valores mínimos para cada relación Co/Sn del baricentro del desplazamiento isomérico. También se muestran datos similares tomados de la literatura [Lang (1996)].

En la Figura 3.9 se representan los valores mínimos de δ (baricentro de los espectros) obtenidos para cada una de las composiciones Co/Sn teniendo presentes las diferentes temperaturas de preparación que aparecen en la Tabla 3.1. La formación de compuestos cobalto-estaño puede corroborarse observando que se produce una disminución de los valores de desplazamiento isomérico cuando aumenta el contenido en cobalto (Figura 3.9), como podía esperarse teniendo en cuenta lo publicado en la literatura. De hecho, estos resultados concuerdan bien con la evolución en el sistema binario cobalto-estaño descrita previamente por Jaén y colaboradores [Jaén (1984)], y que se utilizó como prueba de la existencia de interacciones cobalto-estaño en los materiales estudiados.

Lavado con ácido de las muestras preparadas a alta temperatura

El estaño puro que contienen los materiales de distinta composición nominal con contenidos bajos en cobalto, puede ser disuelto mediante tratamiento con ácidos diluidos [Kanatidis (2005)]. Después del tratamiento de lavado con ácido durante 85 min con HCl diluido (disolución A) de la muestra CoSn_3 , obtenida por calcinación a 600 °C, el espectro Mössbauer resultante presenta una señal menos ancha, centrada aproximadamente a $\delta = 2.3 \text{ mm s}^{-1}$ (Figura 3.10). La relación atómica de estaño a

cobalto permanece casi invariable, antes ($\text{Sn}/\text{Co} = 3.01$) y después ($\text{Sn}/\text{Co} = 3.05$) del tratamiento ácido mientras que la fluctuación experimental es menor para la muestra lavada.

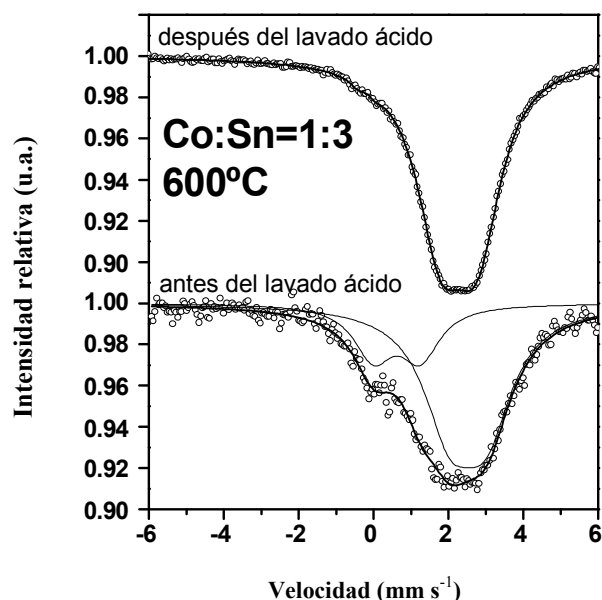


Figura 3.10. Espectro de Mössbauer de ^{119}Sn de materiales con composición nominal $\text{Co}:\text{Sn} = 1:3$, obtenidos por calentamiento a $600\text{ }^\circ\text{C}$, antes y después del tratamiento de lavado con ácido clorhídrico diluido (disolución A).

Aunque el modelo de ajuste no es único, el espectro de la muestra antes del lavado ácido puede ajustarse a un doblete ancho centrado a $\delta = 2.523\text{ mm s}^{-1}$ y otro doblete centrado a $\delta = 0.625\text{ mm s}^{-1}$. De nuevo los parámetros hiperfinos no se ajustan a ninguna fase de estaño o que contenga estaño estudiada anteriormente. El baricentro del espectro completo correspondiente a la muestra tratada con HCl aparece a $\delta = 2.268_4\text{ mm s}^{-1}$. Este valor es menor que el desplazamiento isomérico para el $\beta\text{-Sn}$ (2.56 mm s^{-1}), como es de esperar para una menor densidad electrónica del orbital $5s$ de los átomos de estaño en la aleación cobalto-estaño. Además, el valor de baricentro de la muestra lavada es mayor que para la muestra no lavada (Figura 3.10).

El lavado de las muestras con ácido más concentrado (disolución B), conduce a espectros de Mössbauer más ensanchados y de menor intensidad, lo que sugiere que la estructura cristalográfica puede verse afectada, de forma que el tratamiento con ácido concentrado produce una estructura con defectos. Las muestras con composición

nominal CoSn_3 obtenidas a altas temperaturas (900 y 1000 °C) se ven menos afectadas por el tratamiento ácido, lo cual está de acuerdo con los espectros de Mössbauer más intensos observados y una estructura más rígida.

Para la muestra que contiene compuestos intermetálicos con composición nominal CoSn_4 , también se observa un estrechamiento neto de la señal Mössbauer (Figura 3.11).

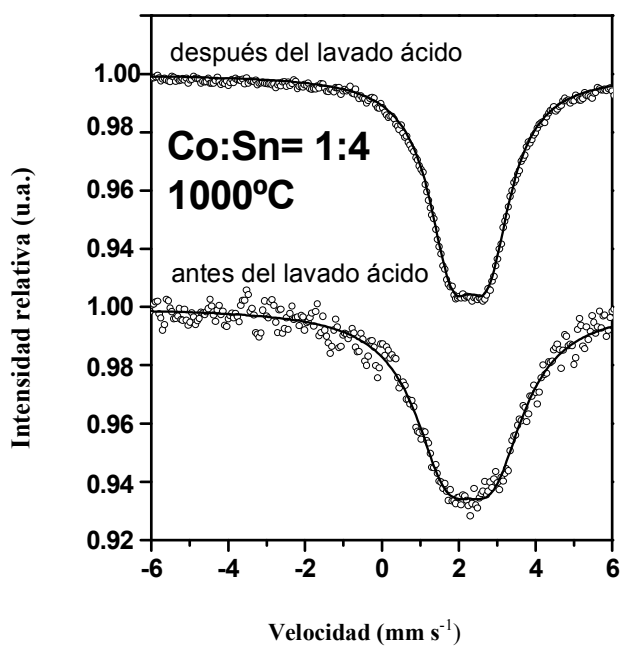


Figura 3.11. Espectro de Mössbauer de ^{119}Sn de materiales de composición nominal $\text{Co:Sn} = 1:4$, obtenidos por calentamiento a 1000°C , antes y después del tratamiento de lavado con ácido clorhídrico

3.1.2.2. Materiales compuestos con carbono.

Los parámetros del ajuste de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de los diferentes materiales compuestos Co-Sn-C aparecen en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2. Parámetros hiperfinos del ajuste de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes a todas las muestras preparadas con diferente relación Co-Sn-C, así como los datos tomados de la literatura: **(1):** [Dunlap (1999)], **(2):** [Jaén (1984)]. δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}); Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}); Γ : anchura de línea (mm s^{-1}); C: contribución relativa (%).

Muestra N°	Composición nominal	T(°C)	Lavado ácido	δ	Δ	Γ	C	χ^2
	$\beta\text{-Sn}$ (1)	-	no	2.560 ₅	0.0	0.430 ₅	100	
	$\beta\text{-Sn}$	-	no	2.559 ₃	0.0	1.022 ₉	100	0.49
	SnO_2	-	no	-0.011 ₇	0.65 ₁	1.27 ₂	100	0.48
	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (1)	550	no	1.837 ₃	0.27 ₂	0.411 ₉	100	
	Co_3Sn_2 (2)	-	no	1.74	0.30			
	CoSn (2)	-	no	1.76 1.97				
	CoSn_2 (2)	-	no	2.14	0.78			
1	$(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$	450	no	2.284 ₇ 0.0 ₁	0.86 ₁ 0.4 ₂	1.21 ₂ 0.7 ₃	98 2	0.42
2	$\text{CoSn}_3+\text{C}(10\%)$	600	sí	2.266 ₄	0.874 ₆	1.26 ₁	100	1.16
3	$(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$	750	no	2.27 ₃	0.87 ₁	1.17 ₂	100	0.61
4	$(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$	750	sí	2.24 ₂	1.04 ₃	2.16 ₅	100	0.94
5	$(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$	T ^a amb	no	2.589 ₈	0.0	0.96 ₃	100	0.56

El espectro Mössbauer de ^{119}Sn de la mezcla de cobalto-estaño-carbono molida (muestra n° 5, Tabla 3.2) puede ajustarse a un singlete que corresponde a $\beta\text{-Sn}$ (Figura 3.12), lo cual está en buen acuerdo con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X. El incremento de la absorción relativa que se observa en los espectros Mössbauer después del calentamiento a 450 °C concuerda con una estructura cristalina más rígida y un mayor punto de fusión (Figura 3.12). Sin embargo, hay que considerar este resultado con cuidado, ya que la cuantificación exacta de la absorción relativa requiere condiciones experimentales más cuidadosas. Para el material compuesto de cobalto-estaño-carbono obtenido a 450 °C (muestra n° 1, Tabla 3.2) el espectro de Mössbauer está centrado a un desplazamiento isomérico menor que el del $\beta\text{-Sn}$, lo cual concuerda con la formación de compuestos intermetálicos basados en el estaño.

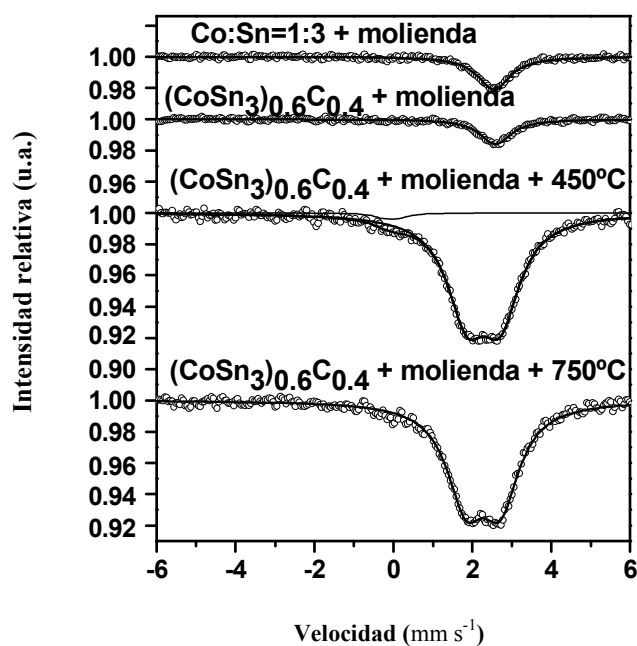


Figura 3.12. Espectro de Mössbauer del ^{119}Sn de las muestras: CoSn_3 molida, $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ molida, $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ molida y calentada a 450°C , y $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ molida y calentada a 750° .

En nuestro conocimiento, no hay diagramas de fases del sistema carbono-estaño disponibles. Sin embargo, sí han sido publicadas en la literatura aleaciones ternarias metal-estaño-carbono [Gibb (1971)]. En los sistemas de hierro-estaño y de hierro-estaño-carbono, Gibb y colaboradores han encontrado que, aunque los datos obtenidos en difracción de rayos X son ambiguos, los resultados espectroscópicos permiten asumir que se produce la donación de electrones desde el carbono a la aleación, observándose como resultado un incremento del desplazamiento isomérico para el ^{57}Fe y ^{119}Sn en el Fe_3SnC respecto al Fe_3Sn [Gibb (1971)]. La espectroscopía de Mössbauer es por tanto, una herramienta más útil que la difracción de Rayos X de polvo para detectar diferencias entre fases intermetálicas de cobalto-estaño y de cobalto-carbono-estaño.

El baricentro del material compuesto Co-Sn-C (muestra n° 1, Tabla 3.2.) aparece a un valor mayor de δ (2.3 mm s^{-1}) que en la muestra de Co-Sn libre de carbono ($\delta = 2.1 \text{ mm s}^{-1}$), (muestra n° 4, Tabla 3.1), obtenida a la misma temperatura (Figuras 3.12 y 3.8). Este hecho es indicativo de la existencia de interacciones electrónicas entre estaño y cobalto y de la formación de fases intermetálicas de cobalto-estaño-carbono no

identificadas en los difractogramas. Sobre el valor de desplazamiento isomérico de los átomos de estaño, los átomos de carbono causan un efecto opuesto al que ejercen los átomos de cobalto o litio. Los electrones $5p$ del átomo de estaño ejercen un efecto pantalla que disminuye la densidad electrónica nuclear, y por tanto el valor del desplazamiento isomérico del átomo de estaño. Debido al alto valor de electronegatividad del C (2.5) comparándolo con el del Co (1.8), los átomos de carbono van a atraer a estos electrones $5p$ que ejercen apantallamiento, aumentando así la densidad electrónica del núcleo de estaño, y en consecuencia, el valor del desplazamiento isomérico del átomo de estaño. [Greenwood (1988)].

Con el fin de compararlas, también se han preparado las muestras que contienen carbono sin realizar el tratamiento de recalentamiento. De esta forma, después de lavar con ácido clorhídrico la muestra de CoSn_3 calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$, mezclar el producto resultante con nanofibras de carbono (10% en peso) y moler durante dos horas (muestra nº 2, Tabla 1.2), los baricentros de los respectivos espectros para las muestras nº 6 (Tabla 3.1) y 2 (Tabla 3.2) aparecen al mismo valor de desplazamiento isomérico, indicando este hecho que el simple tratamiento de molienda sin el posterior recalentamiento, da lugar a un material compuesto con interacciones carbono-estaño despreciables.

3.1.3. Electroquímica

El comportamiento electroquímico del compuesto intermetálico CoSn_2 calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ se muestra en la Figura 3.13. La capacidad observada en la primera descarga para el CoSn_2 , compuesto que ha sido previamente estudiado en profundidad [Ionica-Bousquet (2006)], es de 735 mAh g^{-1} , valor muy cercano al valor anteriormente publicado.

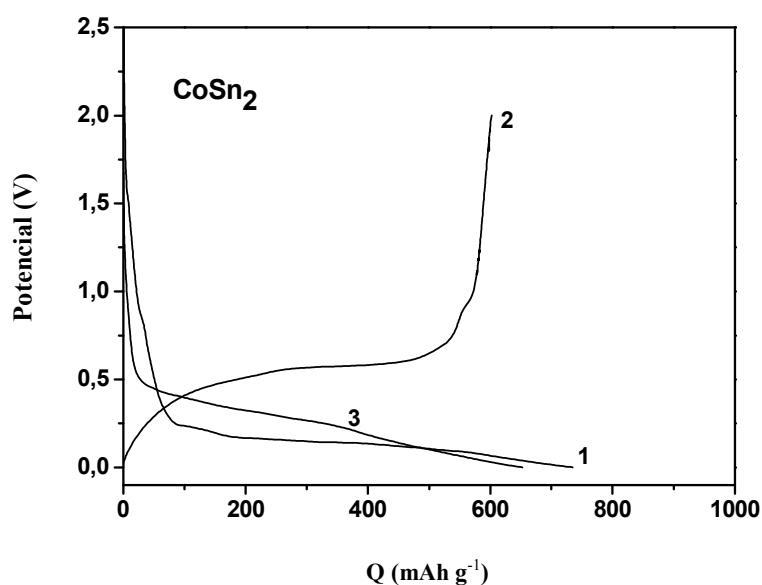


Figura 3.13. Curvas potencial-capacidad para el compuesto intermetálico micro- CoSn_2 en celdas de litio. La densidad de corriente utilizada para la carga y descarga ha sido 10 mA g^{-1} . Los procesos de carga y descarga sucesivos aparecen numerados (1-3).

El comportamiento electroquímico de las muestras con diferente relación atómica Co/Sn en celdas de litio, aparece en las Figuras 3.14-3.17. Las muestras no lavadas con ácido presentan baja capacidad específica, en algunos casos de valores menores que 200 mAhg^{-1} , mientras que las muestras que han sido lavadas con ácido clorhídrico diluido presentan una capacidad específica mayor, alrededor de $600\text{-}800 \text{ mAhg}^{-1}$.

Este comportamiento puede estar relacionado con el ataque químico que sufre la superficie de las partículas de cobalto-estaño, que se hacen más reactivas frente al litio. En esta línea, ha sido publicado recientemente que las capacidades electroquímicas de fases ricas en cobalto, CoSn y Co_3Sn_2 , son muy sensibles al tamaño de partícula y al tratamiento mecánico de molienda [Zhang (2006)]. De esta forma, la activación de partículas de cobalto-estaño mediante tratamiento químico y mecánico puede aumentar su capacidad electroquímica. Además, Xie y colaboradores han publicado que, mientras que el Co_3Sn_2 cristalino es electroquímicamente inactivo frente al litio, el Co_3Sn_2 amorfo alcanza una primera capacidad de carga de 363 mAhg^{-1} , y este hecho se atribuye a la existencia de una capa superficial inactiva sobre el Co_3Sn_2 cristalino [Xie (2007)].

Un ejemplo del efecto del tratamiento de lavado con ácido puede observarse en la Figura 3.14. La capacidad reversible medida en la segunda descarga para la muestra con composición nominal CoSn_4 ha sido 484 mAhg^{-1} antes del lavado y 757 mAhg^{-1} después del lavado. Sin embargo, la parte irreversible de la primera descarga también aumenta después del lavado, probablemente debido a reacciones irreversibles entre la superficie de las partículas y la disolución electrolítica, que pueden dificultar un ciclado descarga/carga prolongado. Como conclusión, podemos decir que el tratamiento de lavado con ácido es un método muy adecuado para aumentar la capacidad específica de los electrodos basados en cobalto-estaño.

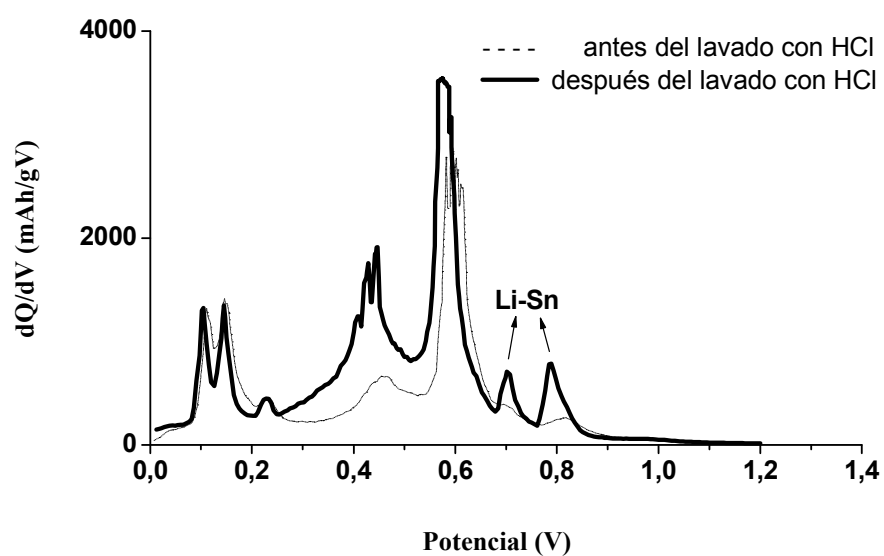
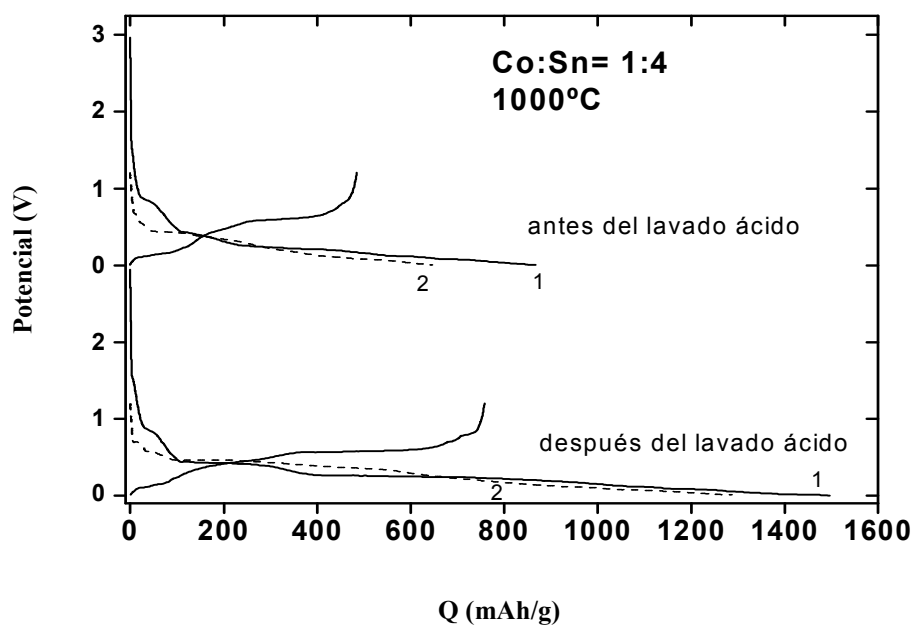


Figura 3.14. Primeros ciclos de descarga/carga de baterías de litio que contienen como electrodo positivo CoSn_4 (antes y después del lavado con ácido). **Figura superior:** primera y segunda descarga. **Figura inferior:** curva derivada de la primera carga.

Para las muestras con composición CoSn_3 y obtenidas entre 600 y 1000 °C, no se observan diferencias muy significativas en el comportamiento electroquímico después del tratamiento de lavado (Figura 3.15). El aumento en la relación Co/Sn conlleva un aumento de la capacidad inicial, pero la eficiencia del primer ciclo descarga/carga es menor (Figuras 3.14 y 3.15).

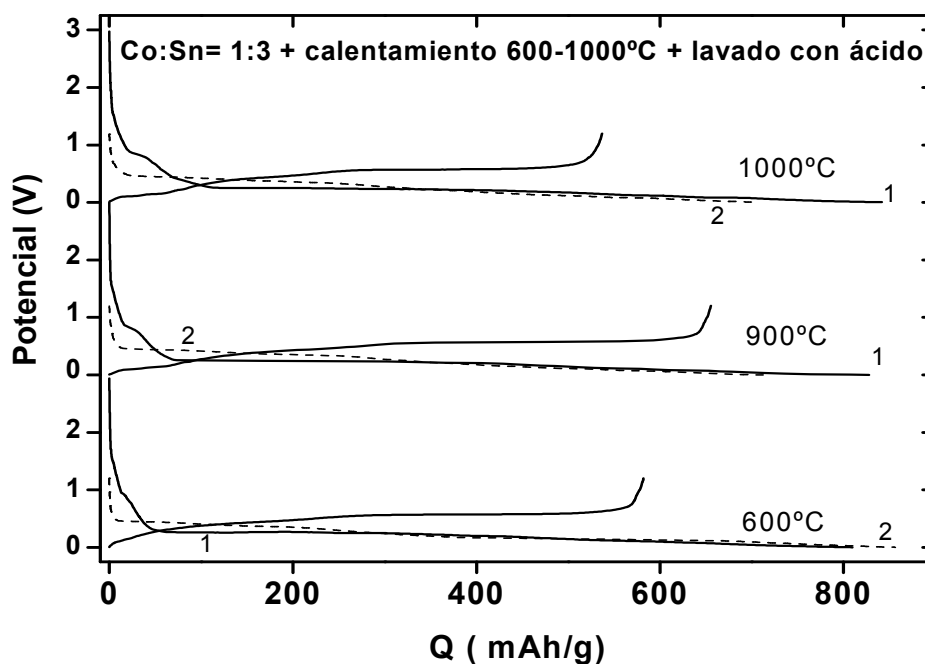


Figura 3.15. Primeros ciclos de descarga/carga de baterías de litio que contienen como electrodo positivo el material de composición nominal CoSn_3 (preparado a 600, 900 y 1000 °C) y lavado con HCl. La línea de puntos corresponde a la segunda descarga

Además, para electrodos con una relación atómica $\text{Co:Sn} = 1:4$, las correspondientes curvas de potencial-capacidad presentan pequeñas regiones con voltaje casi constante (incluso después del tratamiento ácido), que son características del estaño metálico. Este hecho se observa como pequeños picos que aparecen en la curva derivada (Figura 3.14, inferior) a 0.7 y 0.8 V para el proceso de carga, e implica que durante la reacción electroquímica con litio, las fases iniciales metaestables de cobalto-estaño pueden separarse en regiones ricas en estaño y regiones pobres en estaño, como se ha encontrado previamente [Dahn (2006)]. Los picos de alta intensidad que se observan a 0.4 y 0.6 V son característicos de fases de cobalto-estaño [Dahn (2006)]. La alta

intensidad de los picos en la curva derivada entre 0.4 y 0.6 V puede estar relacionada con el aumento de la reactividad de la superficie hacia el litio después del tratamiento con ácido.

Las curvas derivadas capacidad-potencial para las muestras CoSn_3 calentada a 900 °C (muestra n° 10, Tabla 3.1), $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ calentada a 600 °C y lavada con ácido (muestra n° 2, Tabla 3.2), y $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ calentada a 750 °C y lavada con ácido (muestra n° 4, Tabla 3.2), que pueden observarse en la Figura 3.16, son comparables con otras previamente descritas para aleaciones de estaño producidas por “sputtering” [Dahn (2006)]. En acuerdo con estudios previos, la posición exacta del pico observado a 0.25 V en la curva derivada de la primera descarga en la Figura 3.16 depende del contenido en cobalto. De esta forma, la posición del máximo cambia potenciales menores cuando el contenido en cobalto aumenta [Dahn (2006)]. La posición del pico en la Figura 3.16 concuerda bien con un contenido en cobalto del 25%. El cambio de la curva derivada en los primeros ciclos es debido a la separación del material en regiones de diferente contenido en estaño, lo que conduce a la caída de la capacidad.

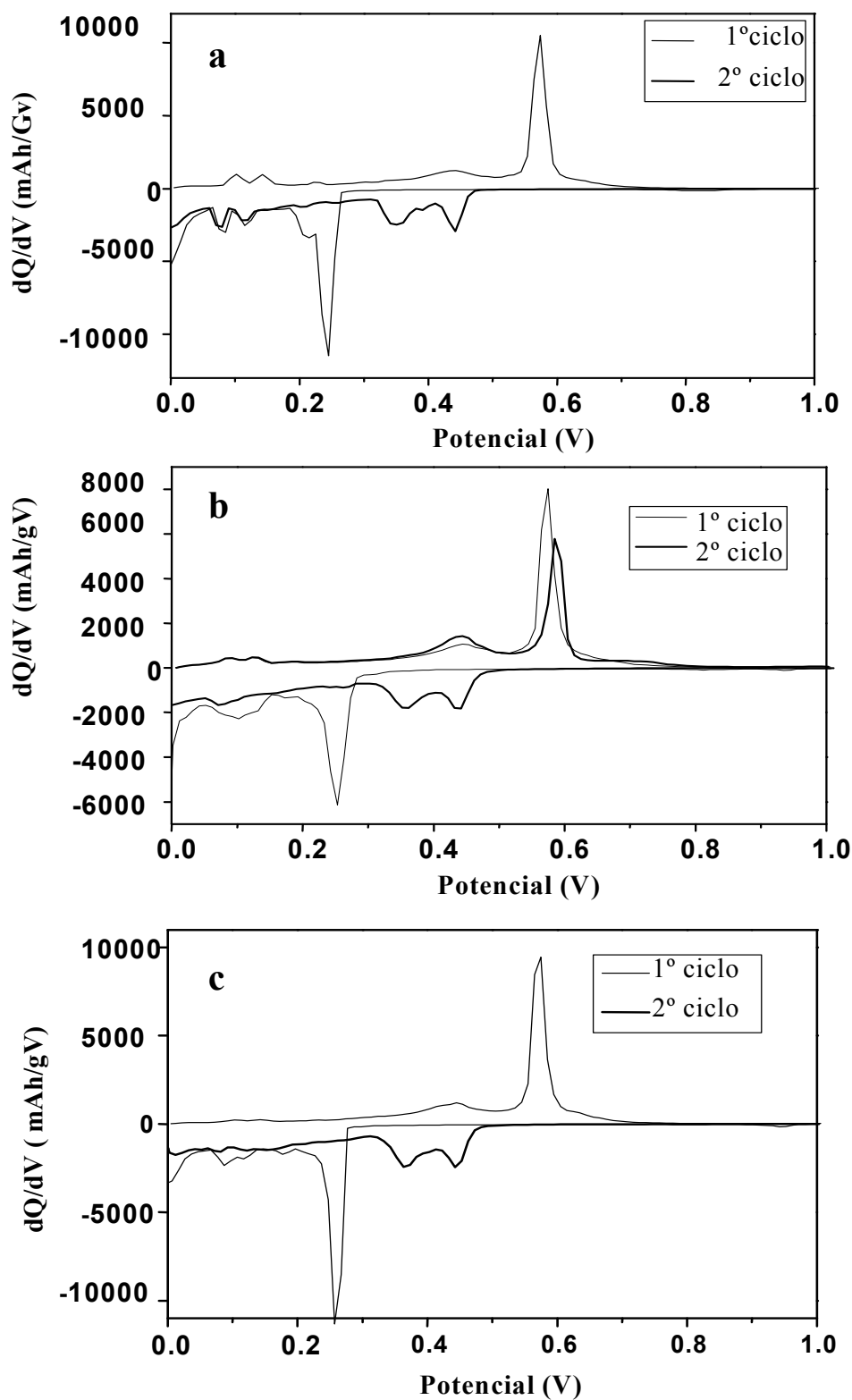


Figura 3.16. Curvas derivadas de los primeros ciclos de baterías de litio que contienen como electrodo positivo: **(a)** muestra de composición nominal CoSn_3 preparada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y lavada con ácido; **(b)** muestra con composición nominal $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ preparada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y lavada con ácido; **(c)** muestra con composición nominal $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ preparada a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y lavada con ácido.

3.1.4. Mecanismo de reacción

La Figura 3.17 muestra los espectros Mössbauer de ^{119}Sn de los materiales de relación atómica nominal $\text{Co}/\text{Sn} = 0.5$ y $\text{Co}/\text{Sn} = 0.25$ originales, y a distintos niveles de la descarga. Se observa como en los dos compuestos la intensidad del espectro disminuye fuertemente y de forma irreversible, lo que indica que se producen cambios en la estructura de dichos compuestos después de la reacción con el litio. Además en ambos casos el baricentro del espectro cambia a un valor menor de desplazamiento isomérico medio debido al aumento de la densidad electrónica de los átomos de estaño por la incorporación del litio a los compuestos intermetálicos.

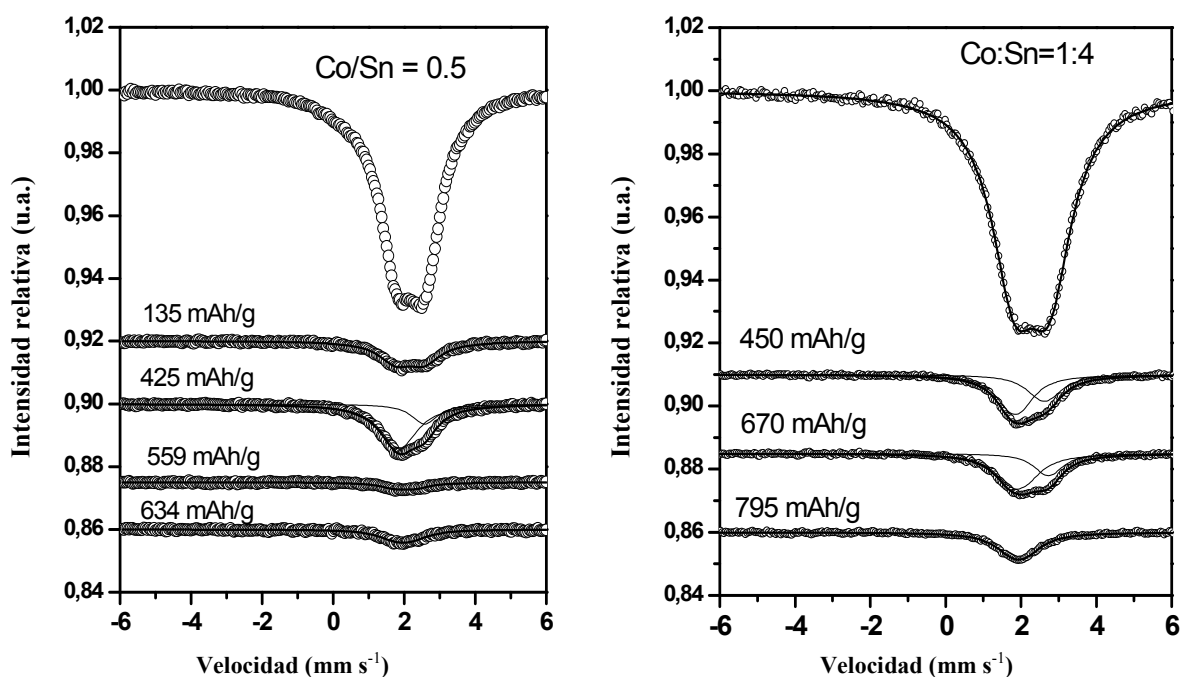


Figura 3.17. Espectros Mössbauer de ^{119}Sn de compuestos intermetálicos micro-CoSn_x con diferente relación atómica Co/Sn . Se muestran los espectros de los compuestos originales y los espectros después de la reacción de con el litio **Figura izquierda:** muestra con relación atómica $\text{Co}/\text{Sn}=0.5$. **Figura derecha:** muestra con relación atómica $\text{Co}/\text{Sn}=0.25$.

El mecanismo de la reacción electroquímica del material compuesto de cobalto-estaño-carbono con composición nominal $\text{CoSn}_3 + 10\%$ nanofibras de carbono (muestra nº 2, Tabla 3.2) con el litio ha sido estudiado utilizando la espectroscopia de Mössbauer de ^{119}Sn ex-situ para electrodos de dicho compuesto.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.3 y la Figura 3.18. Se puede observar cómo después de la descarga (inserción del litio) del electrodo compuesto Co-Sn-C, la intensidad del espectro de Mössbauer de ^{119}Sn disminuye bruscamente, y esta pérdida de intensidad es irreversible. Aunque estos resultados deben considerarse con cuidado, particularmente para este caso, en el que no se han realizado las medidas a baja temperatura, todo indica a que se producen cambios en la fracción de libre retroceso y una transformación a una estructura menos rígida, como es de esperar para una reacción de conversión y un proceso de amorfización [Courtney (1999)]. El proceso irreversible de amorfización se ha corroborado por medida del difractograma de rayos X ex-situ después de un ciclo carga/descarga (no mostrado). Además, la anchura de línea disminuye después de la reacción electroquímica con el litio, indicando que varios sitios del estaño en las fases iniciales basadas en estaño convergen en una aleación que contiene litio, tipo electrodo compuesto.

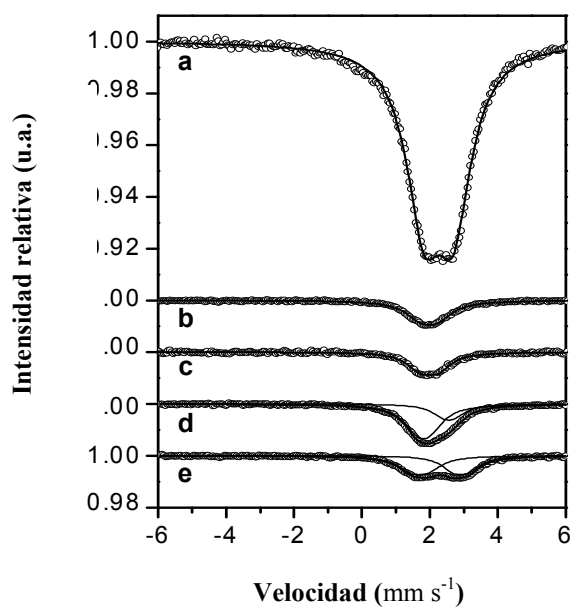
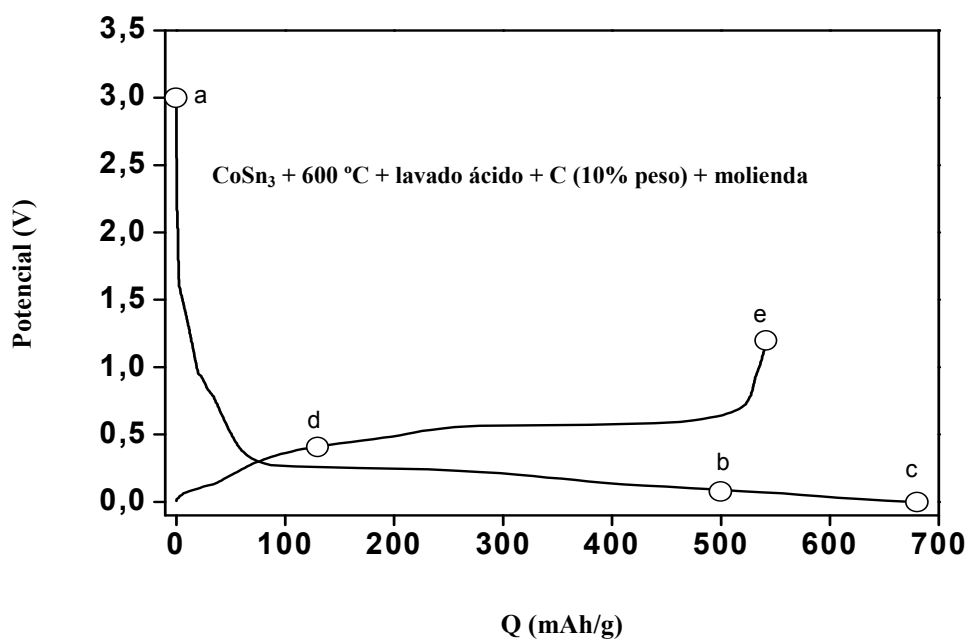


Figura 3.18. Figura superior: Curvas de voltaje para la muestra nº 2 (Tabla 3.2) a diferentes niveles del ciclo de descarga (a-c), y del ciclo de carga (d, e) en celdas de litio **Figura inferior:** Espectros Mössbauer de ¹¹⁹Sn de electrodos constituidos con la muestra nº 2 (Tabla 3.2) a diferentes niveles del ciclo de descarga (a-c), y del ciclo de carga (d, e).

El espectro de Mössbauer obtenido a 0 V (descarga total, Figura 3.18c) ha sido ajustado con una señal doblete (c, Tabla 3.3), y este doblete no puede atribuirse a ningún compuesto de Li-Sn estudiado con anterioridad en la literatura [Chouvin (2000)], [Dunlap (1999)], como es de esperar para un material electrodo con interacciones Co-Sn-C. La escisión cuadrupolar observada ($\Delta = 0.532 \text{ mm s}^{-1}$) es mayor que para $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ($\Delta = 0.272 \text{ mm s}^{-1}$) [Dunlap (1999)], lo que está de acuerdo con el entorno menos simétrico que presenta el estaño en el electrodo que contiene cobalto. Se espera que la reacción transcurra a través de la formación de un complejo compuesto litio-estaño-cobalto-carbono. Se sabe que la reacción electroquímica del Li con una aleación de Co-Sn electrodepositada no conduce a ninguna aleación de Li-Sn/Co-Sn identificada en difracción de Rayos X, por lo que han asumido la formación de una aleación de Li-Co-Sn amorfa en vez de una aleación Li-Sn [Tamura (2004)]. Otros trabajos recientes han estudiado el mecanismo de la reacción electroquímica del litio con el CoSn_2 puro, encontrando la presencia de aleaciones Li-Sn [Xue (2006)], [Ionica-Bousquet (2006)], pero los resultados también indican la formación de una nueva fase amorfa Li-Co-Sn.

Tabla 3.3. Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes al ajuste de los espectros de los electrodos del compuesto $(\text{CoSn}_3)_{0.6}\text{C}_{0.4}$ (muestra nº 2, Tabla 3.2) a diferentes niveles de la primera descarga (a-c) y carga (d,e) en celdas de litio.

Notación	δ	Δ	Γ	C	χ^2
a	2.266 ₄	0.874 ₆	1.26 ₁	100	1.16
b	1.98 ₁	0.50 ₂	1.07 ₃	100	0.657
c	1.98 ₁	0.53 ₂	0.93 ₃	100	0.425
d	1.81 ₄	0.38 ₄	0.98 ₂	72	0.396
	2.55 ₄	0.30 ₇	0.84 ₅	28	
e	1.69 ₂	0.49 ₂	0.96 ₄	53	0.428
	2.91 ₁	0.46 ₂	0.83 ₃	47	

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}); Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}); Γ : anchura de línea (mm/s); C: contribución relativa (%).

El baricentro del espectro, respecto al espectro de la muestra original ($\delta = 2.266_4 \text{ mm s}^{-1}$), cambia a valores menores de velocidad ($\delta = 1.981 \text{ mm s}^{-1}$), lo que indica que la

densidad electrónica en los átomos de estaño disminuye cuando el litio se incorpora a la aleación, y la señal entonces se hace más estrecha ($\Gamma = 0.933 \text{ mm s}^{-1}$). La señal de Mössbauer correspondiente al electrodo compuesto Li-Co-Sn-C (muestras b y c, Figura 3.18) aparece a un valor de desplazamiento isomérico menor ($\delta = 1.981 \text{ mm s}^{-1}$), y la escisión cuadrupolar es de unos 0.5 mm s^{-1} . Estos valores difieren de los encontrados para aleaciones de Li-Sn puras ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, $\delta = 1.837_3 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 0.272 \text{ mm s}^{-1}$) [Dunlap (1999)] y para las aleaciones Li-Sn obtenidas de la reducción del dióxido de estaño ($1.886_9 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 0.631 \text{ mm s}^{-1}$) [Alcántara (2007)], lo que concuerda con la formación de un electrodo compuesto de litio-cobalto-estaño-carbono.

Después de volver a cargar hasta 1.2 V, la intensidad del espectro sigue siendo baja, lo cual indica que después de la extracción del litio los compuestos originales no se recuperan. Al final de la primera carga (1.2 V, Figura 3.18), el baricentro o desplazamiento promedio del espectro aparece a $\delta = 2.26 \text{ mm s}^{-1}$, que es el mismo valor que para el electrodo inicial, pero el espectro ahora corresponde a dos o más sitios de estaño. Es difícil concluir si hay estaño metálico puro en el electrodo cargado, especialmente teniendo en cuenta la baja fracción de libre retroceso de los átomos de estaño [Mao (1999)]. El espectro durante el proceso de carga puede ser ajustado con dos dobletes (Figura 3.18d y e). Uno de estos dobletes cambia entre $\delta = 1.81$ y 1.69 mm s^{-1} , y la intensidad relativa disminuye con la intensidad de la carga. Este fenómeno se atribuye al entorno de los átomos de estaño, que puede permitir que interaccionen con otros átomos (litio y/o cobalto). El otro doblete cambia entre $\delta = 2.55$ y 2.91 mm s^{-1} , y su intensidad relativa aumenta con la intensidad de carga, lo que se atribuye a un entorno de los átomos de estaño con mayor cantidad de enlaces Sn-Sn. Este resultado muestra que durante el proceso de desinserción del litio, los átomos de estaño que son inicialmente “liberados” forman una nueva fase rica en estaño (pobre en Co) con $\delta = 2.5\text{-}2.9 \text{ mm s}^{-1}$, mientras los granos de estaño “no liberados” tienden a formar una fase pobre en Sn (rica en Co) con $\delta = 1.8\text{-}1.67 \text{ mm s}^{-1}$, y en consecuencia, el compuesto original no se recupera.

3.2. Nano-Co₃Sn₂.

3.2.1. Caracterización estructural y morfológica.

El difractograma del compuesto intermetálico nanocrystalino obtenido con composición Co₃Sn₂ aparece en la Figura 3.19. El difractograma del *nano*-Co₃Sn₂ que está en muy buen acuerdo con el difractograma del Co₃Sn₂ descrito en la literatura (ficha de JCPDS n°: 27-1124) puede ser indexado en una red hexagonal, según el grupo espacial P6₃/mmc, sin aparecer además fases impuras. El tamaño de cristalito medio calculado para el *nano*-Co₃Sn₂ a través de la ecuación de Scherrer y la anchura de línea de la reflexión más intensa es de 23 nm.

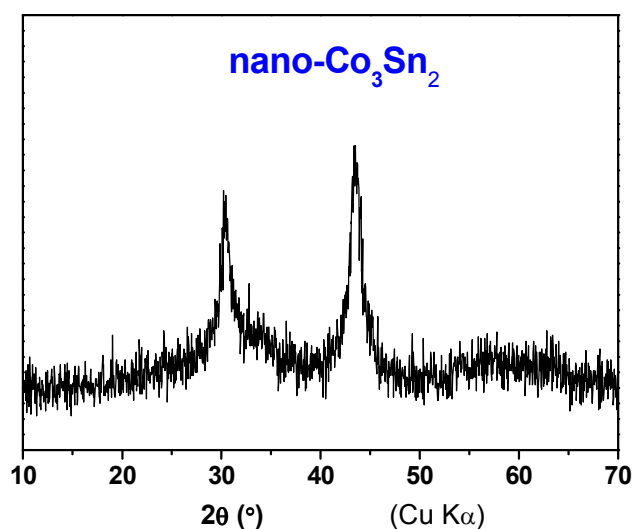


Figura 3.19. Difractograma correspondiente al compuesto intermetálico *nano*-Co₃Sn₂.

Las interferencias de red que se observan en las micrografías de MET, corroboran la estructura nanocrystalina de la muestra. Como puede observarse en la Figura 3.20, las partículas de *nano*-Co₃Sn₂ tienden a formar agregados que tienen una morfología mal definida.

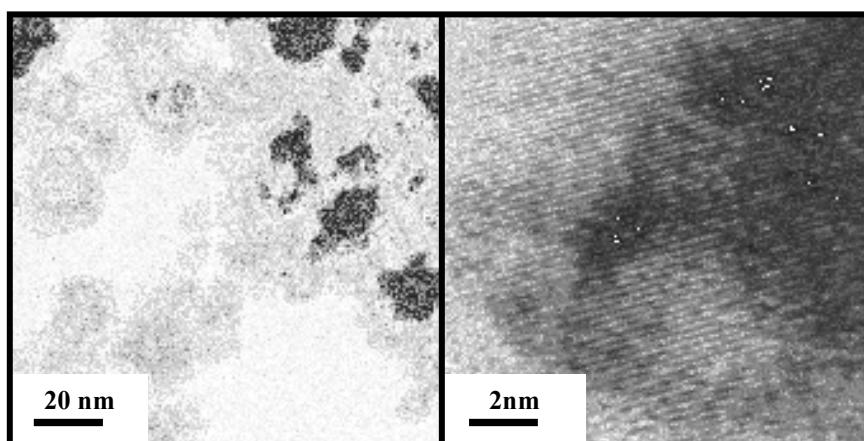


Figura 3.20. Micrografías de MET del $\text{nano-Co}_3\text{Sn}_2$

El espectro experimental Mössbauer de ^{119}Sn del $\text{nano-Co}_3\text{Sn}_2$ se muestra en la Figura 3.21:

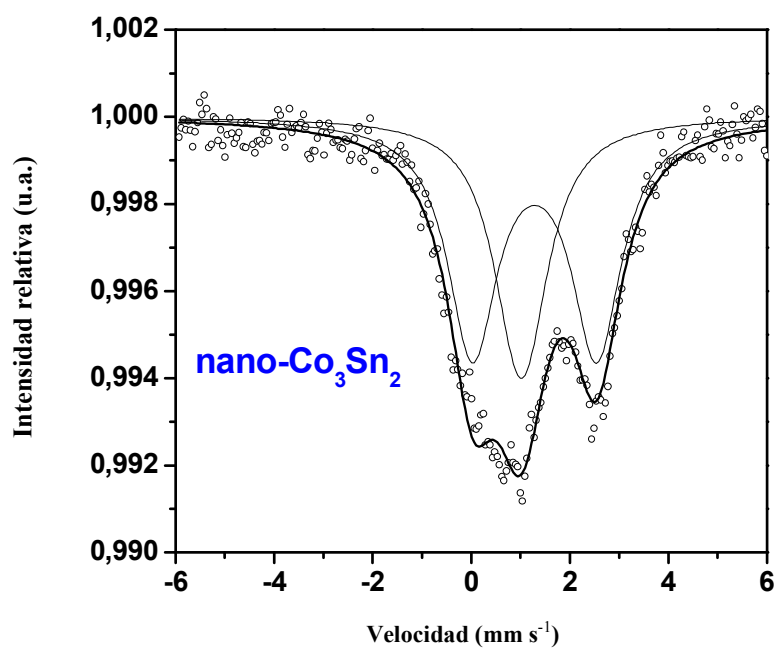


Figura 3.21. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn del $\text{nano-Co}_3\text{Sn}_2$.

El espectro experimental del *nano*-Co₃Sn₂ (Figura 3.21) no puede ajustarse con sólo una señal. En acuerdo con estudios previos de difracción y refinamiento estructural, hay dos sitios diferentes 4c ($x, \frac{1}{4}, z$) con 4 átomos de estaño cristalográficamente equivalentes en cada uno de los sitios para el Co₃Sn₂ de estructura tipo NiAs y grupo espacial *Pnma* (Figura 3.22) [Fjellvag (1986)]. Uno de estos dos sitios incluye átomos de estaño con enlaces Sn-Sn. De esta forma, el espectro puede ajustarse con dos señales dobletes de la misma anchura (condición que se impone), y los parámetros hiperfinos de Mössbauer de ¹¹⁹Sn obtenidos de dicho ajuste se muestran en la Tabla 3.4.

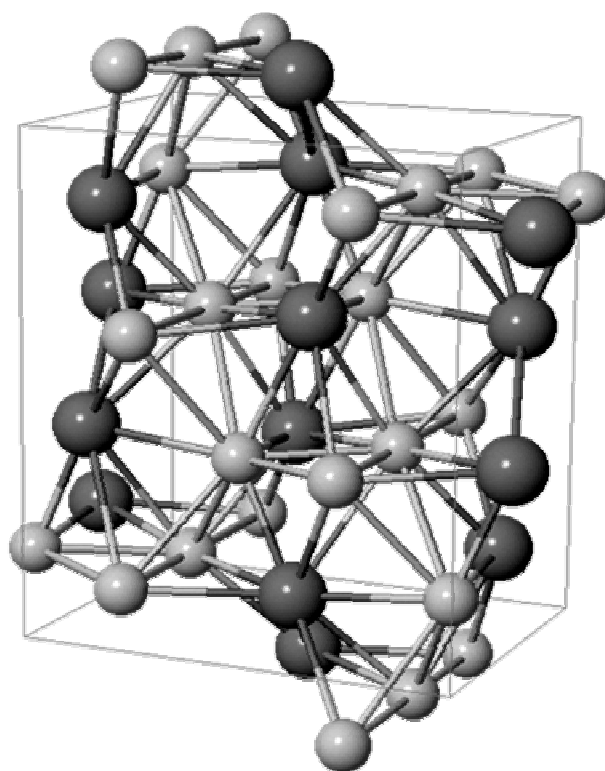


Figura 3.22. Estructura cristalina del Co₃Sn₂ ortorrómbico. Las esferas oscuras representan a los átomos de estaño y las pequeñas a los átomos de cobalto.

Tabla 3.4. Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes al ajuste del espectro del *nano*- Co_3Sn_2 .

δ	Δ	Γ	C
1.012 ₆	0.2 ₁	1.22 ₄	37
1.29 ₂	2.52 ₃	1.22 ₅	63

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}). Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}). Γ : anchura de línea (mm s^{-1}). C: contribución relativa (%). A: Absorción (%).

3.2.2. Electroquímica

Los estudios electroquímicos realizados muestran que las capacidades resultantes para el compuesto Co_3Sn_2 dependen del tamaño de cristalito y de las condiciones de ciclado.

En estudios previos, otros autores han encontrado que la primera capacidad del Co_3Sn_2 amorfo obtenido vía solvotermal es de 363 mAhg^{-1} , mientras que la capacidad del Co_3Sn_2 cristalino es menor a 100 mAhg^{-1} [Xie (2007)], [Dahn (2008)]. En el caso de nuestra muestra Co_3Sn_2 , la capacidad reversible máxima observada es de 544 mAhg^{-1} (Figura 3.23), valor muy cercano al valor teórico máximo.

En la Figura 3.24, donde están representadas las capacidades específicas del *nano*- Co_3Sn_2 en celdas de litio a diferentes intensidades de corriente y límites de voltaje, se puede observar como mejora la retención de la capacidad después del ciclado seleccionando los aditivos y las condiciones del ciclado. Utilizando electrodos compuestos que contienen un 77% de material activo y ciclado entre 0.0 y 1.2 V, la capacidad específica incrementa cuando la densidad de corriente aumenta de 30 a 80 mA g^{-1} (Figura 3.24b-d). Este aumento de la capacidad con la densidad de corriente no es usual. En el rango de corriente entre 30 y 80 mA g^{-1} , los granos restantes de Co_3Sn_2 que no han reaccionado con el litio, pueden contribuir a la estabilización del electrodo después del ciclado, aunque se produce una disminución de la capacidad específica.

Parece ser que permanecen sin reaccionar más granos de Co_3Sn_2 a 30 mA g^{-1} que a 80 mA g^{-1} , pues la retención de la capacidad es mejor. Se observa también que a mayor densidad de corriente (150 mA g^{-1}) se alcanza una menor capacidad en el Co_3Sn_2 nanocrystalino (Figura 3.24a), lo que indica la existencia de una limitación cinética de la capacidad (difusión del litio).

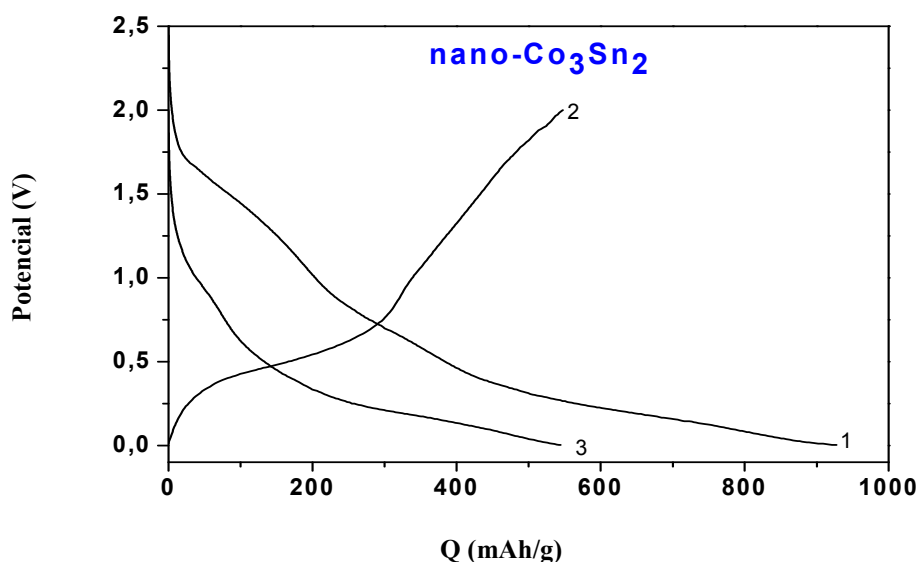


Figura 3.23. Curvas potencial-capacidad para el compuesto intermetálico nano- Co_3Sn_2 en celdas de litio. La densidad de corriente utilizada para la carga y descarga ha sido 10 mA g^{-1} . Los procesos sucesivos de carga y descarga aparecen numerados (1-3).

Utilizando diferentes condiciones de ciclado y composiciones de electrodo se observa un comportamiento electroquímico distinto. Usando un electrodo compuesto con un 87 % de material activo y ciclado a muy baja densidad de corriente (10 mA g^{-1}) con límites de potencial de 0.0-2.0 V, la capacidad observada en los primeros ciclos es mayor, pero la retención de la capacidad es peor y ésta decae fuertemente, probablemente debido al consumo irreversible del electrolito a bajas cinéticas y/o a los cambios de volumen del material activo que no se ven amortiguados por los aditivos del electrodo.

Ha sido demostrado en estudios anteriores que el Co_3Sn_2 sufre un proceso de cristalización durante el ciclado, lo que conduce a la caída de la capacidad [Xie (2007)]. Probablemente, la baja cinética favorece el proceso de cristalización del material amorfo

que es generado después de la reacción del litio con Co_3Sn_2 nanocrystalino. Además, también se ha encontrado que la superficie del Co_3Sn_2 nanocrystalino puede cubrirse con una capa electroquímicamente inactiva [Dahn (2006)].

En resumen, las reacciones irreversibles del electrolito, la formación de la película superficial, la fase amorfa generada in situ, el proceso de cristalización, y otros procesos que pueden estar influidos por la densidad de corriente en diferentes formas, dan lugar a un comportamiento electroquímico complejo del *nano-Co₃Sn₂*. Aún así, se han obtenido buenos resultados electroquímicos pues se han alcanzado capacidades superiores a 400 mAhg^{-1} después de 10 ciclos para el electrodo con un 77 % de material activo, una densidad de corriente de 80 mA g^{-1} y límites de voltaje de 0.0-1.2 V

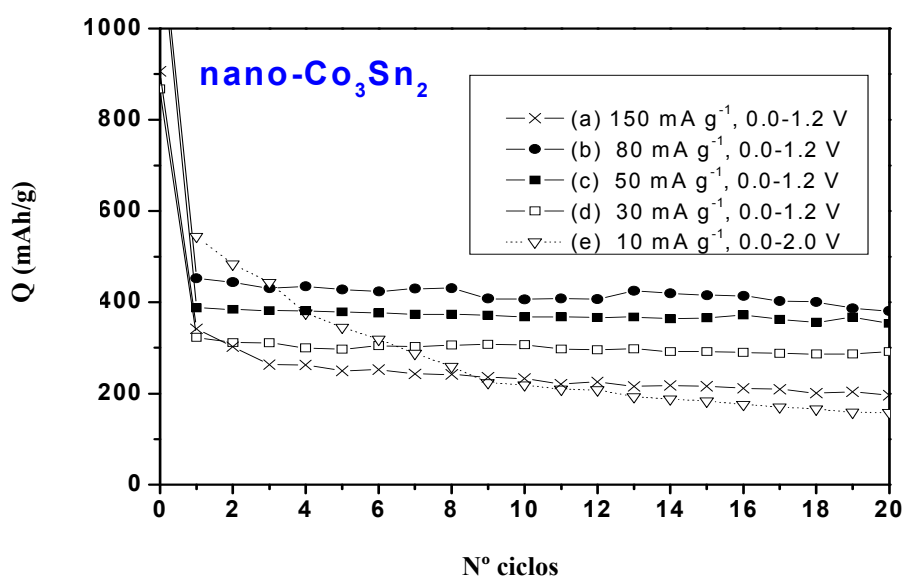


Figura 3.24. Capacidades específicas del *nano-Co₃Sn₂* en celdas de litio a diferentes intensidades de corriente y límites de voltaje, utilizando un 77 % en peso de material activo en los experimentos (a-d), y un 87 % en el experimento (e).

3.3. Estudio comparativo de *micro*-CoSn y *nano*-CoSn como material electrónico

3.3.1. Caracterización estructural y morfológica.

El difractograma del *micro*-CoSn sintetizado se muestra en la Figura 3.25. Se puede observar la alta pureza de la muestra y el buen acuerdo que presenta con el difractograma del CoSn previamente descrito en la literatura (grupo espacial $P6/mmm$, nº 191).

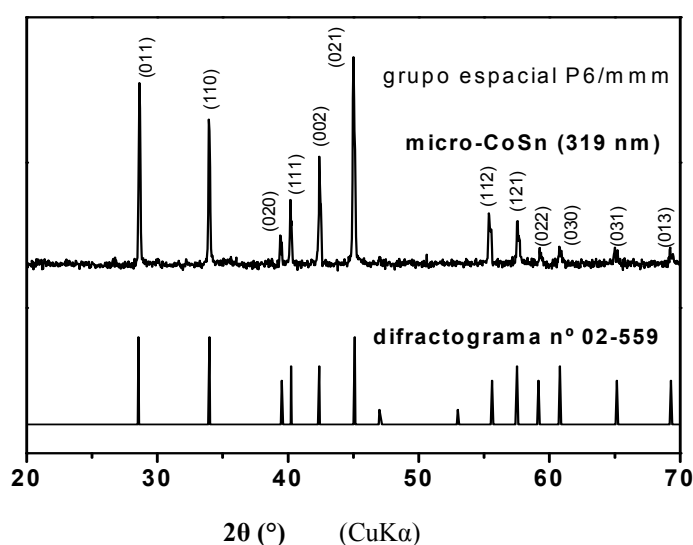


Figura 3.25. Difractograma del compuesto intermetálico *micro*-CoSn sintetizado y del CoSn descrito en la literatura (ficha del JCPDS nº 02-0559).

Los parámetros de celda hexagonal calculados son $a = 5.273(3) \text{ \AA}$ y $c = 4.2579(2) \text{ \AA}$, valores en buen acuerdo con la ficha del JCPDS nº 02-559 ($a = 5.2780 \text{ \AA}$ y $c = 4.257 \text{ \AA}$) y con los valores recientemente publicados por Zhang and Xia [Zhang (2006)]. El tamaño de cristalito medio calculado mediante la ecuación de Scherrer utilizando la reflexión (021) es de 319 nm.

La estructura cristalina del compuesto intermetálico CoSn presenta un gran espacio hueco coordinado por átomos de estaño de forma no esférica (Figura 3.26), lo que es muy poco usual para compuestos intermetálicos [Simak (1997)].

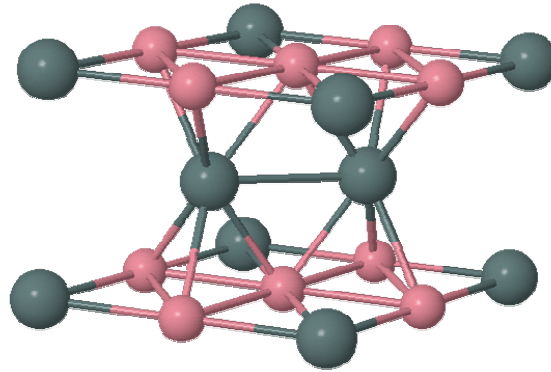


Figura 3.26. Estructura cristalina del CoSn hexagonal. Las esferas grandes representan a los átomos de estaño, y las esferas pequeñas a los átomos de cobalto.

Como se puede observar en la Figura 3.27, las micrografías de MEB muestran que el *micro*-CoSn está compuesto de partículas con formas irregulares y varios micrómetros de tamaño que se aglomeran en partículas mayores de morfología no bien definida.

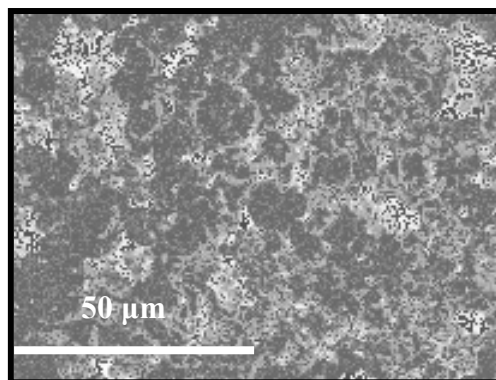


Figura 3.27 Micrografía de MEB del *micro*-CoSn

En el caso de la muestra nano-estructurada CoSn obtenida, las reflexiones corresponden también al CoSn hexagonal (Figura 3.28), aunque aparecen ligeramente ensanchadas.

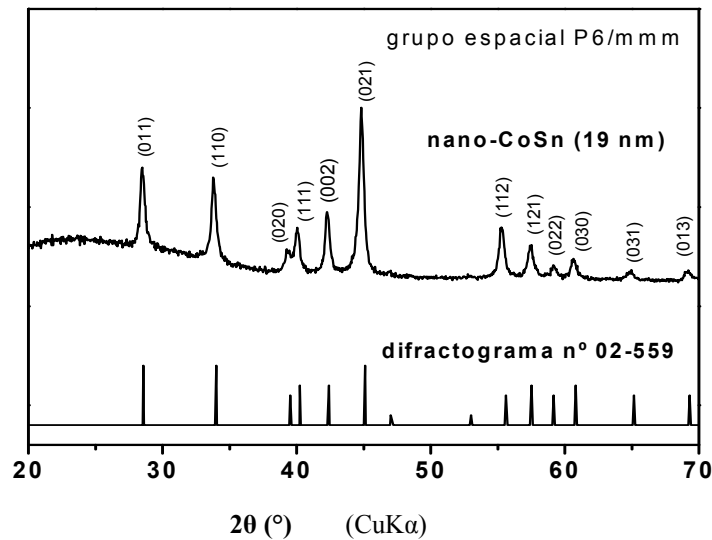


Figura 3.28. Difractograma del compuesto intermetálico sintetizado *nano-CoSn* y del CoSn descrito en la literatura (ficha de JCPDS n° 02-0559).

El tamaño de cristalito medio calculado para el *nano-CoSn* a través de la ecuación de Scherrer y la reflexión (021) es de 19 nm. Este tamaño de cristalito representa los dominios de difracción de las partículas primarias del material.

Las imágenes del *nano-CoSn* obtenidas mediante MEB muestran que el compuesto está formado por partículas primarias con contornos definidos, formas irregulares y tamaños de alrededor de 20 nm, que se encuentran formando agregados (Figura 3.29). Esta descripción es consecuente con el tamaño calculado por difracción de rayos X. Las micrografías MEB muestran que las partículas de *nano-CoSn* forman agregados con aspecto fibroso y diámetros submicrométricos, los cuales se han desorganizado debido a la ultrasonicación utilizada previamente para la preparación de la muestra para la MET.

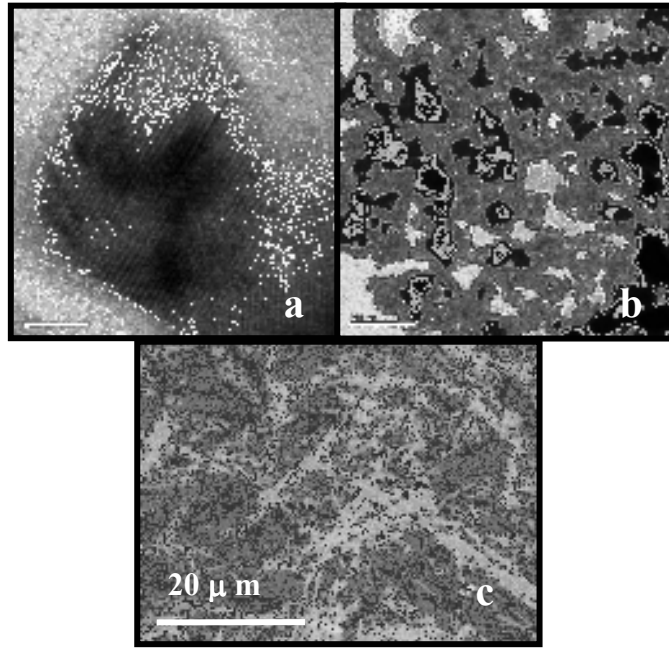


Figura 3.29. (a, b) Micrografías de MET de *nano-CoSn*, (c) Micrografía de MEB de *nano-CoSn*.

3.3.2. Espectroscopia Mössbauer

El espectro Mössbauer de ^{119}Sn del CoSn hexagonal se muestra en la Figura 3.30. El espectro se ajusta con 2 sitios de estaño, situados a un desplazamiento isomérico de $\delta = 1.854_6$ y $\delta = 2.03_1 \text{ mm s}^{-1}$ respectivamente, valores que están en buen acuerdo con resultados anteriormente publicados [Hägström (1975)], [Vertes (1985)], [Wodniecka (1997)] (Tabla 3.5).

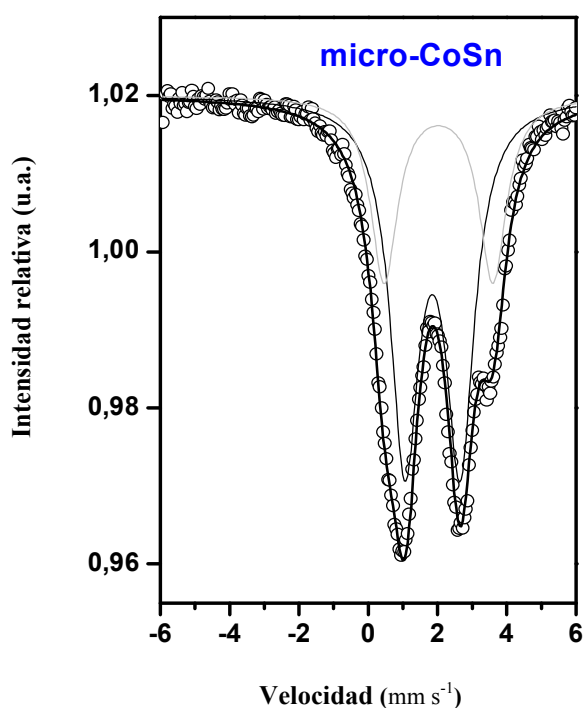


Figura 3.30. Espectro Mössbauer de ^{119}Sn para el compuesto intermetálico *micro-CoSn* ajustado al CoSn hexagonal.

En la celda unidad hexagonal de CoSn hay 2 posiciones simétricamente diferentes para el estaño (F_1 , F_2) [Nial (1938)], por lo tanto se esperan dos componentes en el espectro del estaño, con una relación de intensidades de 1:2, lo cual está de acuerdo con los datos experimentales obtenidos para el *micro-CoSn* (Tabla 3.5).

El espectro Mössbauer para el *nano*-CoSn (Figura 3.31) ha sido ajustado con el mismo modelo que el *micro*-CoSn. Los dos sitios de estaño se sitúan en este caso a $\delta=1.84_2$ y $\delta= 2.01_3$ mm s⁻¹, valores también muy acordes con los resultados tomados de la literatura [Vertes, (1985)] (Tabla 3.5).

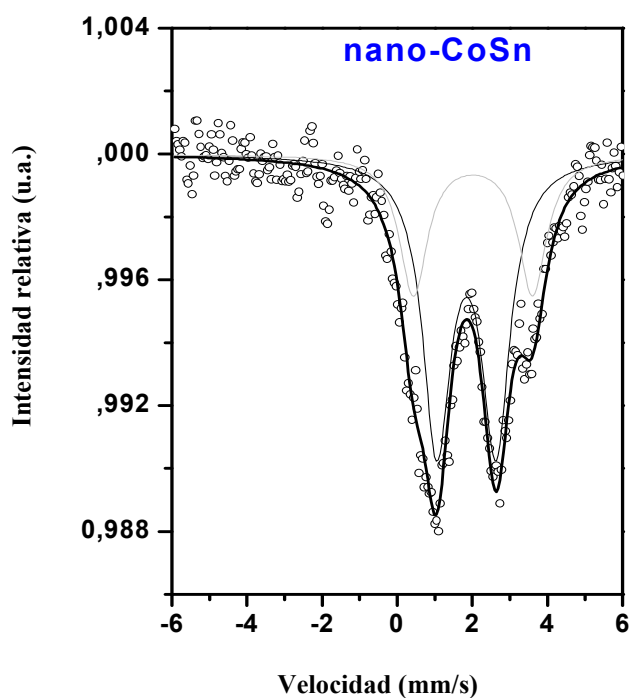


Figura 3.31. Espectro Mössbauer de ¹¹⁹Sn para el compuesto intermetálico *nano*-CoSn.

La siguiente tabla (Tabla 3.5) muestra los parámetros hiperfinos de Mössbauer de ¹¹⁹Sn correspondientes al ajuste de los espectros de los compuestos *micro*-CoSn y *nano*-CoSn, así como los correspondientes tamaños de cristalito determinados por Difracción de Rayos X. Con el fin de compararlos aparecen también los datos de Mössbauer para el β -Sn y el CoSn, tomados de la literatura [Häggström (1975)], [Vertes (1985)], [Wodniecka (1997)].

Tabla 3.5. Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes a *micro*-CoSn, *nano*-CoSn, β -Sn, y CoSn hexagonal.

Muestra	DRX Tamaño cristalito (nm)	Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn					
		δ	Δ	Γ	C	χ^2	A
β -Sn*		2.559 ₃	0.0	1.022 ₉	100	0.49	1.8
CoSn*		1.84 2.04	1.56 3.06				
<i>micro</i> -CoSn	319	1.854 ₆ 2.03 ₁	1.60 ₁ 3.14 ₂	0.99 ₁ 0.94 ₂	67 33	0.97	5.97
<i>nano</i> -CoSn	19	1.84 ₂ 2.01 ₃	1.57 ₂ 3.17 ₅	0.91 ₃ 0.91 ₇	67 33	0.45	1.3

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}). Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}). Γ : anchura de línea (mm s^{-1}). C: contribución relativa (%). A: Absorción (%); [*]: [Hägström (1975)], [Vertes (1985)], [Wodniecka (1997)].

La adición de átomos de cobalto a la fase de estaño implica que el desplazamiento isomérico se desplaza hacia valores menores entre $\delta = 2.56$ para el β -Sn y $\delta = 1.91 \text{ mm s}^{-1}$ para el CoSn hexagonal. Como consecuencia de la transferencia electrónica que se produce de los electrones de valencia del estaño a la banda de conducción de la aleación de cobalto-estaño [Jaén (1984)], [Ortiz (2007)], [Vertes (1985)], la densidad electrónica del orbital 5s del átomo de estaño disminuye, de forma que el valor del desplazamiento isomérico del compuesto intermetálico CoSn disminuye respecto al estaño puro (β -Sn, $\delta = 2.56 \text{ mm s}^{-1}$, $\Delta = 0.0 \text{ mm s}^{-1}$) [Dunlap (1999)]. Además, como el punto de fusión del CoSn (966°C) es mayor que para el del estaño puro (β -Sn= 232°C), la absorción relativa del espectro de Mössbauer de ^{119}Sn y la fracción libre de retroceso tiende a aumentar cuando los átomos de cobalto se añaden a la fase de estaño, en acuerdo con el llamado criterio de Lindemann, previamente comentado en otros materiales objeto de este estudio.

La absorción relativa observada de los átomos de estaño en el *nano*-CoSn es menor que en el *micro*-CoSn, aunque este resultado debe tomarse con cuidado, particularmente cuando las medidas a baja temperatura no pueden realizarse.

El factor de Lamb-Mössbauer para β -Sn es igual a $f_{\beta\text{-Sn}}(300 \text{ K}) = 0.04(1)$ [Hohenemser (1965)], mientras que para las nanopartículas el valor es $f_{\beta\text{-Sn}}(300 \text{ K}) = 0.022(1)$ [Suzdalev (1967)]. Hasta el momento, en nuestro conocimiento, no han sido publicados los factores de Lamb-Mössbauer de ningún compuesto intermetálico de Co-Sn, por lo que para estimar los factores de Lamb-Mössbauer del CoSn hexagonal con diferentes tamaños de cristalito, en este trabajo se ha utilizado el método de comparar las áreas de los componentes espectrales de las diferentes fases. Para este propósito, se han registrado los espectros Mössbauer (Figura 3.32) de muestras estándar preparadas con cantidades conocidas de SnO₂ y CoSn:

- muestra estándar n° 1: 15 mg de SnO₂ y 5 mg de *nano*-CoSn.
- muestra estándar n° 2: 15 mg de SnO₂ y 5 mg de *micro*-CoSn.

Las intensidades espectrales medidas (I) del SnO₂ y CoSn a temperatura ambiente son el producto de las fracciones libres de retroceso y de las fracciones atómicas (X):

$$I_{\text{SnO}_2} = X_{\text{SnO}_2} f_{\text{SnO}_2} \quad (\text{Ec. 11})$$

$$I_{\text{CoSn}} = X_{\text{CoSn}} f_{\text{CoSn}} \quad (\text{Ec. 12})$$

La relación (R) entre las fracciones libres de retroceso es:

$$R_{\frac{\text{SnO}_2}{\text{CoSn}}} = \frac{f_{\text{SnO}_2}}{f_{\text{CoSn}}} = \frac{X_{\text{CoSn}} I_{\text{SnO}_2}}{X_{\text{SnO}_2} I_{\text{CoSn}}} \quad (\text{Ec. 13})$$

El factor de Lamb- Mössbauer publicado en la literatura para el óxido de estaño es $f_{\text{SnO}_2}(300 \text{ K}) = 0.56$ [Solis (1998)]. A partir de la medida espectral se ha obtenido para el *nano*-CoSn (muestra estándar n° 1) que $R = 2.9$, y por tanto, $f_{\text{nano-CoSn}}(300 \text{ K}) = 0.19$. Este es un valor razonable e intermedio entre los valores publicados para SnO₂ y β -Sn puro. El valor obtenido a partir de la medida espectral para la muestra estándar n° 2, *micro*-CoSn, es $R = 1.02$, y así, $f_{\text{micro-CoSn}}(300 \text{ K}) = 0.55$. La variación en la fracción libre de retroceso supone que el $f_{\text{nano-CoSn}}(300 \text{ K}) = 0.19$, mientras que el $f_{\text{micro-CoSn}}(300$

K) = 0.55, lo que puede indicar una estructura menos rígida para el *nano*-CoSn. Con respecto a estos resultados, hay que decir que estudios previos han demostrado que el factor de Lamb-Mössbauer del dióxido de estaño depende del tamaño de partícula cuando las partículas son menores de 2.5 nm [Bussier (1980)], [Fabritchnyyi (1970)].

3.3.3. Electroquímica

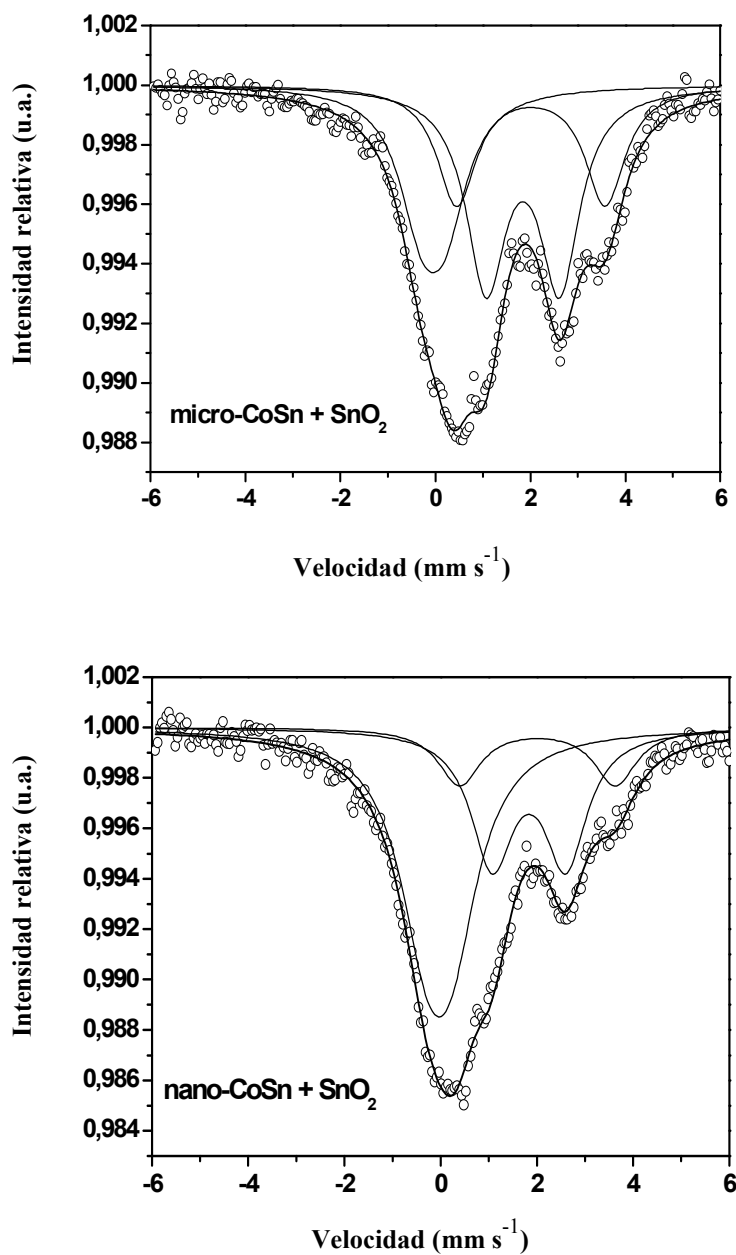


Figura 3.32 Espectros Mössbauer de ^{119}Sn registrados a temperatura ambiente para las mezclas de SnO_2 y CoSn. **Figura superior:** muestra estándar n° 1; **Figura inferior:** muestra estándar n° 2.

La capacidad máxima que se observa para el *micro*-CoSn es muy baja (Figuras 3.33 y 3.34), a pesar de que asumiendo la reacción de 4.4 Li por átomo de estaño ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$), la máxima capacidad específica teórica que se puede obtener para CoSn es 664 mAhg^{-1} .

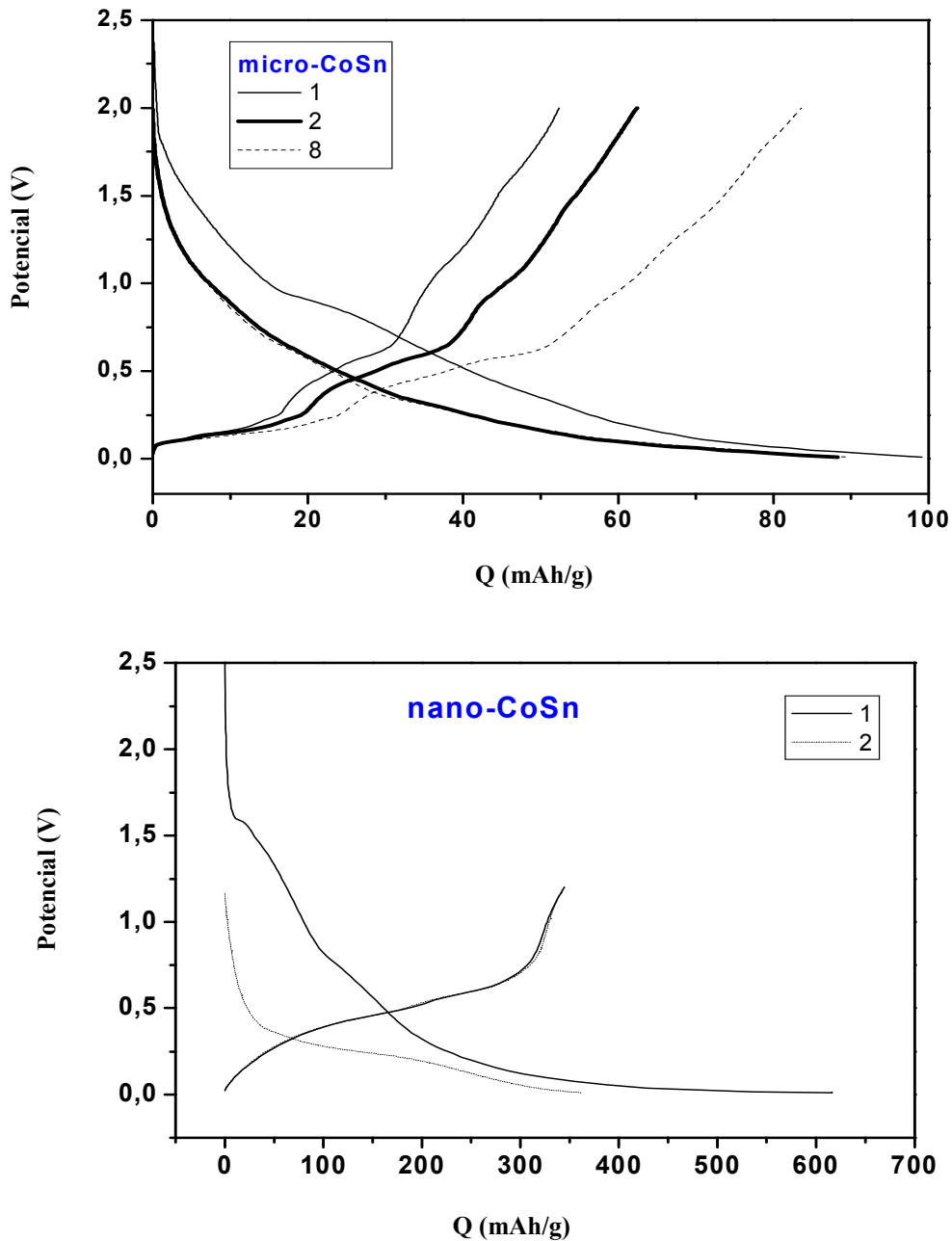


Figura 3.33. **Figura superior:** Curvas de voltaje de carga y descarga de *micro*-CoSn para los ciclos 1, 2 y 8 en celdas de litio. **Figura inferior:** Curvas de voltaje de descarga y carga para los ciclos 1 y 2 del *nano*-CoSn en celdas de litio. Los experimentos se han realizado a una velocidad de $10 \text{ mV} / 0.5 \text{ h}$.

Sin embargo para el *nano*-CoSn la capacidad observada en la primera descarga es muy próxima al máximo teórico de capacidad, (Figuras 3.33 y 3.35). Estos resultados muestra la fuerte influencia del tamaño de partícula (partículas primarias) sobre la reacción electroquímica del CoSn con Li. Las grandes partículas de *micro*-CoSn, 319 nm, son casi impenetrables por el litio. Por el contrario, las pequeñas partículas de *nano*-CoSn son más activas frente al litio.

En la Figuras 3.34 y 3.35 se muestran las capacidades específicas (Q (mAh g^{-1})) en función del número de ciclos, medidas en condiciones galvanostáticas (G) y de espectroscopia de pasos de potencial (P) para muestras de CoSn con diferentes tamaños de cristalito.

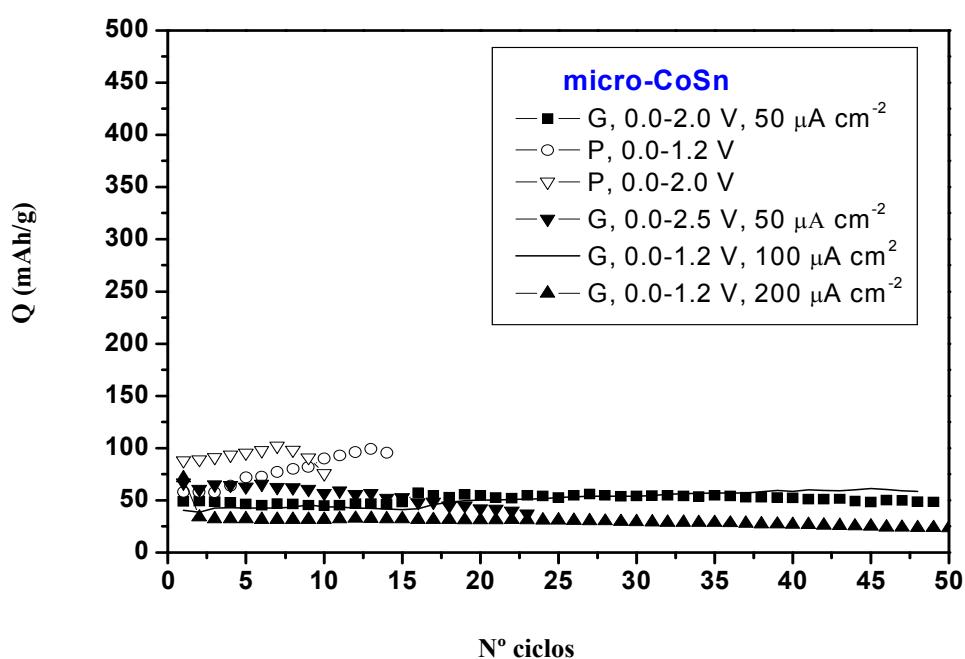


Figura 3.34. Capacidad específica frente al número de ciclos para electrodos de micro-CoSn en celdas de litio. Las capacidades se han medido para experimentos galvanostáticos (G) y de espectroscopia de pasos de potencial (P) a 10 mV/0.5 h.

Como se puede observar las respuestas de las muestras son muy sensibles a las condiciones de ciclado. Las capacidades específicas reversibles observadas para *micro*-CoSn están entre 30 y 100 mAhg⁻¹ dependiendo de las condiciones de ciclado, observándose las capacidades más altas en los experimentos realizados a cinéticas bajas. El aumento de la capacidad que se observa en los primeros ciclos indica la escasa difusión del litio. La retención de la capacidad durante el ciclado es buena y, particularmente, para los límites de voltaje de carga más bajos. Las capacidades son comparativamente mayores para el *nano*-CoSn (Figura 3.35) estando los valores entre 150 y 500 mAh g⁻¹ para los 10 primeros ciclos dependiendo de las condiciones de ciclado. Las cinéticas más lentas (20-50 μA cm⁻² de densidad de corriente) implican capacidades reversibles más altas en los primeros ciclos pero mayor disminución de la capacidad, probablemente debido a las reacciones irreversibles del electrolito en la superficie de las nanopartículas de CoSn. Estudios previos también han mostrado la baja extensión de la reacción del litio con varias aleaciones de Co-Sn y que el comportamiento electroquímico de CoSn es sensible al tamaño de partícula y a la densidad de corriente [Tamura (2004)], [Zhang (2006)], [Fan (2007)].

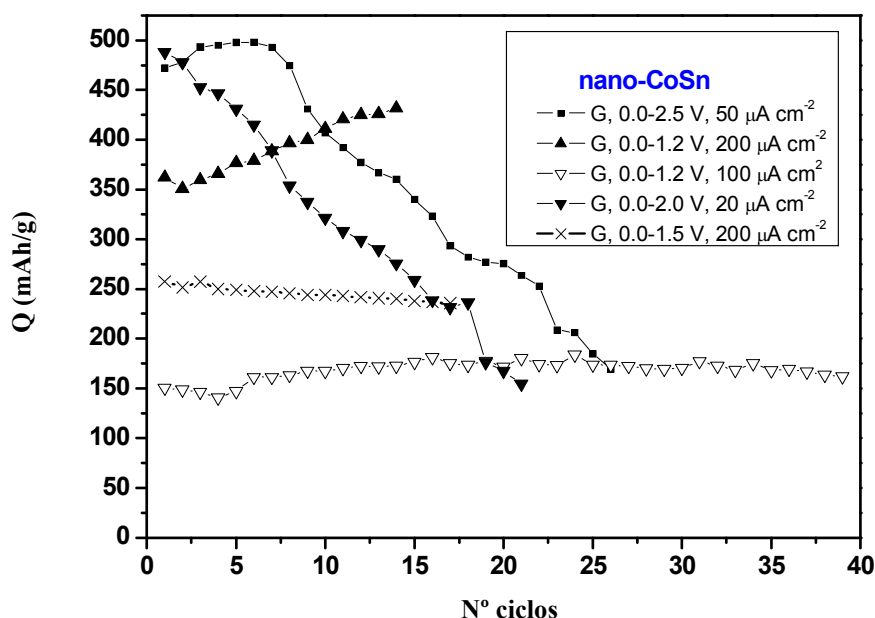


Figura 3.35. Capacidad específica frente al número de ciclos para electrodos de *nano*-CoSn en celdas de litio. Las capacidades se han medido en condiciones galvanostáticas (G) y espectroscópicas de pasos de potencial (P).

Como se puede observar en la Figura 3.36, para el *micro*-CoSn aparece un pico en la curva I-V, después del primer ciclo, a 0.35 V de la descarga. De acuerdo con estudios anteriores [Dahn (2006)], la posición exacta de este pico depende del contenido en cobalto. En el caso de partículas grandes de aleaciones de Li-Sn, la transiciones entre LiSn y Li₂Sn₅, y entre Li₂Sn₅ y Sn se observan a 0.7 and 0.8 V en las correspondientes curvas diferenciales de capacidad frente a potencial [Dahn (2006)]. Sin embargo para los compuestos *micro*-CoSn y *nano*-CoSn no se observan señales apreciables a esos valores de potencial.

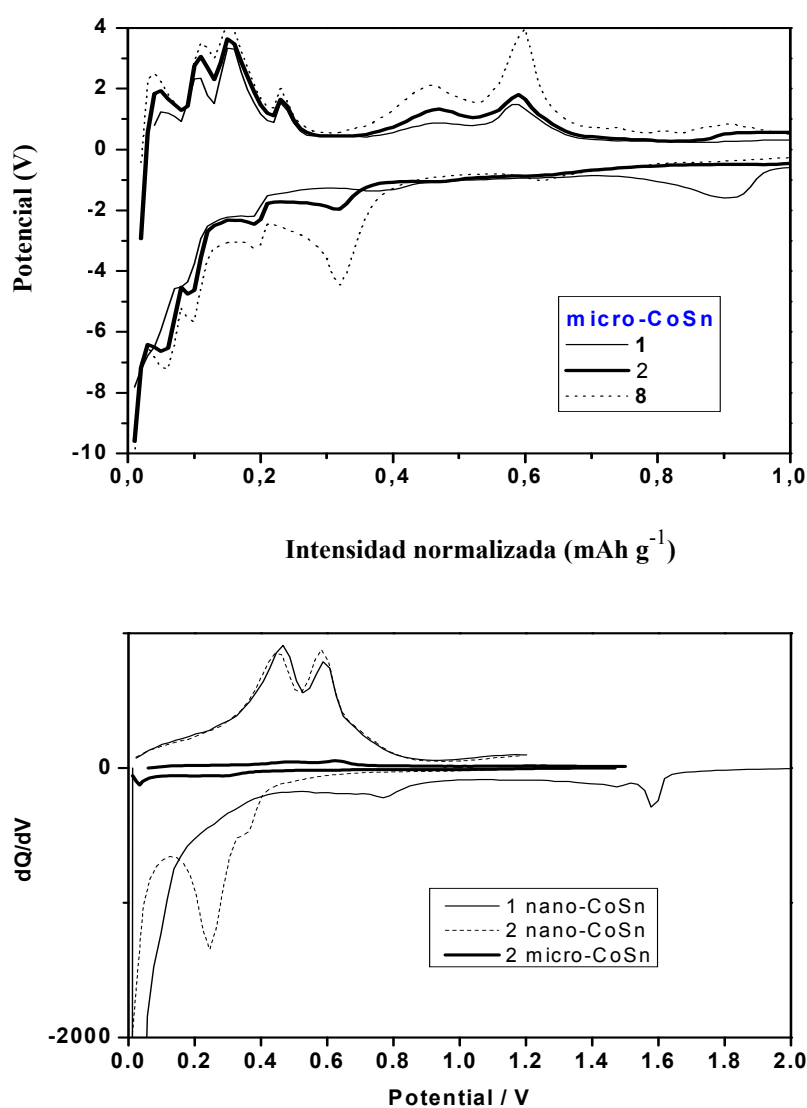


Figura 3.36. Curvas galvanostáticas de capacidad-voltaje (**Figura superior**) y derivadas de dichas curvas (**Figura inferior**) de los ciclos 1 y 2 del *nano*-CoSn, y del ciclo 2 del *micro*-CoSn.

Para el *nano*-CoSn se observa en la curva derivada de voltaje un intenso pico a 0.2 V en el proceso de descarga, mientras que desaparece para el *micro*-CoSn en la misma escala. Esto puede indicar la existencia de un mecanismo de dos fases para el *nano*-CoSn, seguramente debido a la coexistencia de CoSn y Li_xCoSn y la ausencia de intercalación aparente para el *micro*-CoSn. El mecanismo de dos fases puede contribuir a la pérdida de capacidad en un proceso prolongado de ciclado de carga y descarga. Es importante destacar que no se conoce la existencia de fases ternarias estables de Li-Co-Sn. Sin embargo, varios autores han asumido la formación de fases desconocidas de Li-Co-Sn en los electrodos de las baterías de litio [Tamura (2004)], [Kim (2007)], [Ortiz (2007)].

Para electrodos amorfos de CoSn estabilizados con Ti y carbono, y con un excelente comportamiento electroquímico, ha sido descrito un mecanismo de fase única [Fan (2007)]. También ha sido publicado que electrodos intermetálicos tales como Cu_6Sn_5 pueden experimentar primeramente la inserción del litio y entonces la extracción del metal (cobre) y la formación de aleaciones binarias de Li-Sn [Vaughey (2007)]. La incorporación del litio puede ser una cuestión problemática desde el punto de vista químico, ya que aumentaría significativamente la concentración de electrones de valencia [Pöttgen (2006)]. Cuando la estructura del compuesto intermetálico no tiene sitios disponibles para la acomodación del litio, entonces la reacción puede ocurrir en menor extensión, lo que va a depender de los defectos superficiales. En el caso del CoSn hexagonal hay sitios libres que están disponibles en la estructura (Figura 3.26) por lo que la inserción del litio no está impedida. Sin embargo, la extensión limitada del proceso de inserción del litio en el *micro*-CoSn sugiere una difusión del litio muy baja, que produce un rápido descenso del potencial. Entonces, la inserción del litio puede estar limitada a una delgada capa en la parte exterior de las partículas de *micro*-CoSn, mientras la parte interna prácticamente no se ve afectada. Por el contrario, en el *nano*-CoSn la inserción del litio implica un alto volumen relativo para cada una de las partículas, pues su menor tamaño permite una mayor difusión del litio.

3.3.4. Mecanismo de reacción

El mecanismo de la reacción electroquímica del CoSn con el litio ha sido estudiado utilizando las técnicas de difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer ex-situ para electrodos del compuesto intermetálico.

En la Figura 3.37 está representado el difractograma de un electrodo de *micro*-CoSn que se encuentra a 1.2 V en el estado de carga después de haber realizado 14 ciclos de carga-descarga. Como se puede observar muestra reflexiones estrechas, que se atribuyen a *micro*-CoSn cristalino, además de las reflexiones correspondientes al cobre y al carbono (aditivo conductor), que también son visibles.

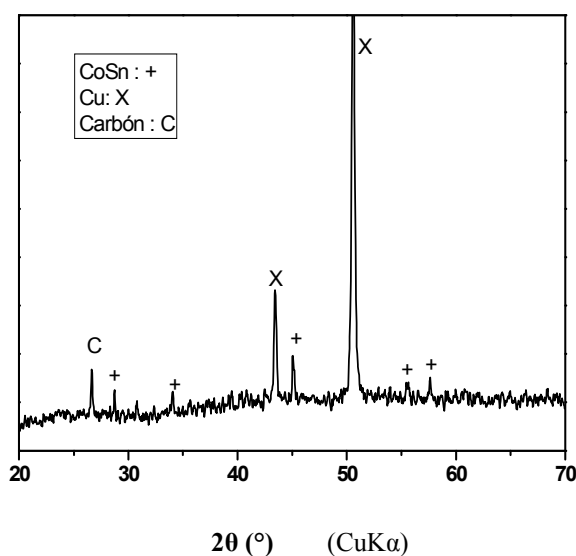


Figura 3.37. Difractograma para el electrodo de *micro*-CoSn a 1.2 V de carga después de 14 ciclos

Los difractogramas ex-situ del *nano*-CoSn recuperado de los electrodos después de la reacción electroquímica con el litio a determinados niveles de descarga y carga se muestran en la Figura 3.38. Las reflexiones correspondientes al CoSn, de baja intensidad y ensanchadas, son visibles entre 0.9 y 0.16 V del proceso de descarga. Después de varios ciclos electroquímicos se observa que el difractograma realizado a 1.2 V del proceso de carga corresponde a un material amorfo.

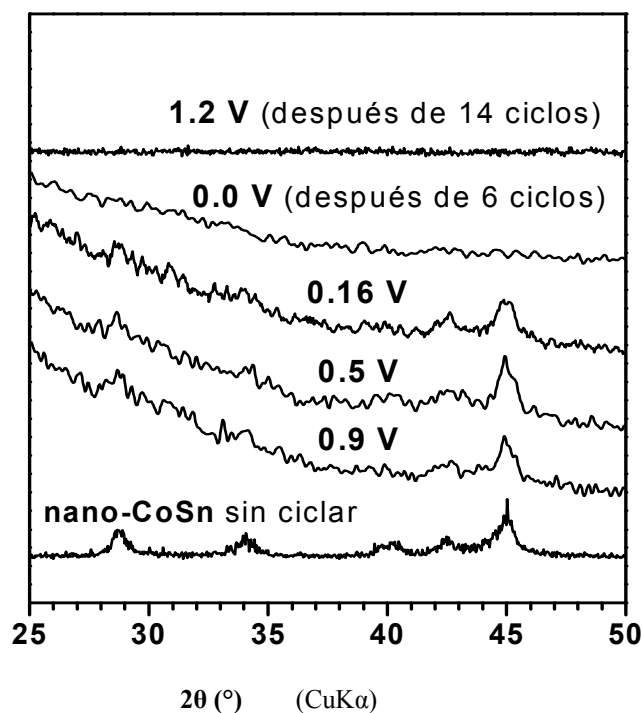


Figura 3.38. Difractogramas ex-situ del *nano-CoSn* original y para electrodos recuperados de celdas de litio a diferentes niveles de descarga (0.9, 0.5 y 0.16 V) y de carga (1.2 V después de 14 ciclos).

Los difractogramas no muestran cambios en la posición de los picos, lo que sugiere un mecanismo tipo intercalación del litio con formación de una solución sólida Li_xCoSn para $x < 2$. Sin embargo, observando estos resultados, la formación de fases no identificadas no puede descartarse completamente, porque los cristalitas de CoSn que no hayan reaccionado pueden contribuir al difractograma.

En el caso de la espectroscopia Mössbauer ex-situ hay que decir que independientemente de la absorción relativa, todos los espectros de *micro-CoSn*, litiado (b-e) y no litiado (e2) se ajustan prácticamente con el mismo modelo que el CoSn hexagonal (Figura 3.39 y Tabla 3.6), estando las desviaciones observadas dentro del error experimental. Estos resultados son compatibles con una inserción limitada del litio en la estructura de CoSn , que puede estar favorecida por la presencia del gran espacio interior hueco (Figura 3.26). No se ha detectado la formación de aleaciones de Li-Sn

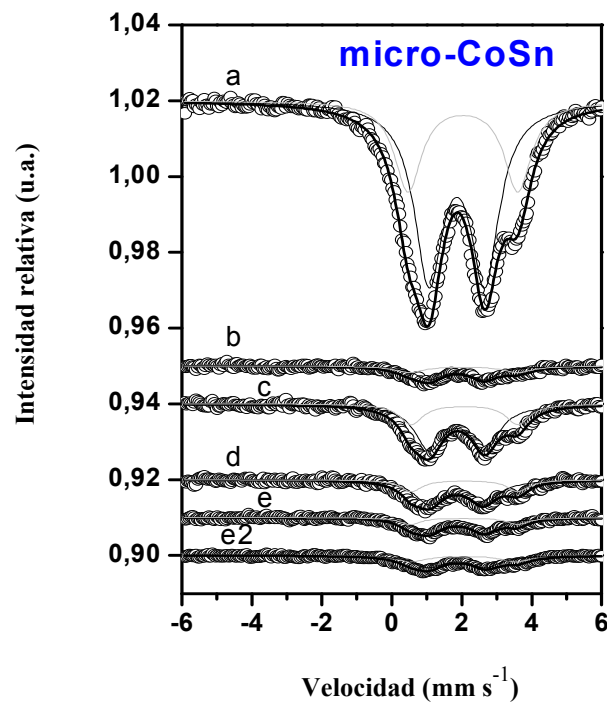
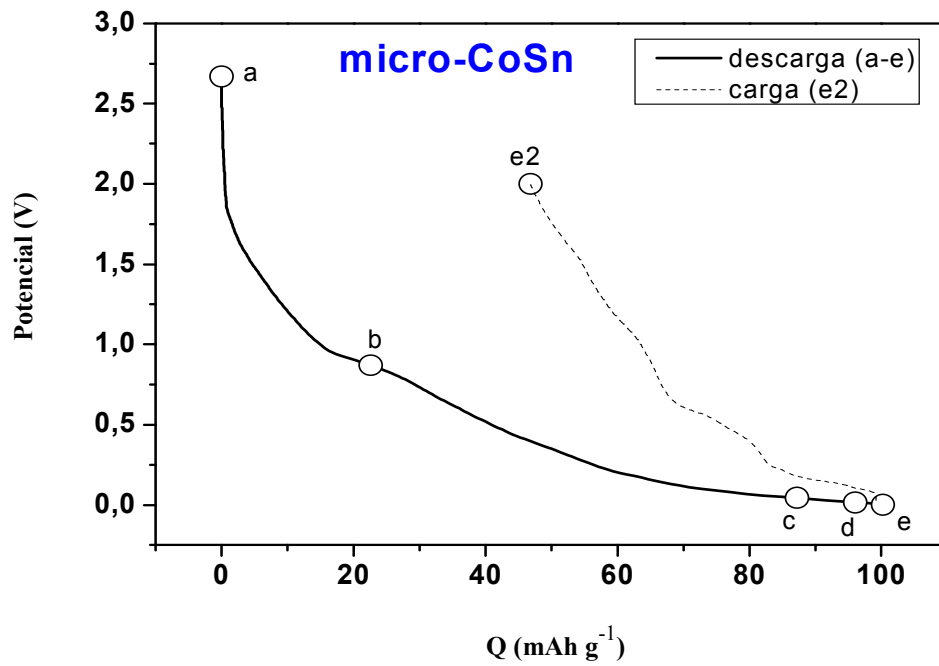


Figura 3.39. **Figura superior:** Curvas de voltaje para el compuesto intermetálico *micro-CoSn* a diferentes niveles de la primera descarga (a-e) y carga (e2) en celdas de litio; **Figura inferior:** Espectros Mössbauer de ¹¹⁹Sn ex-situ de los electrodos (a-e2).

Tabla 3.6. Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes al ajuste de los espectros de los electrodos de *micro*-CoSn a diferentes niveles de la primera descarga (a-e) y carga (e2) en celdas de litio.

Electrodo	δ	Δ	Γ	C	χ^2	A
a	1.854(6) 2.03(1)	1.60(1) 3.14(2)	0.99(1) 0.94(2)	67 33	0.97	6.0
b	1.85(3) 2.05(6)	1.56(4) 3.09(1)	0.96(6) 1.1(1)	65 35	0.47	0.6
c	1.86(1) 2.07(2)	1.58(2) 3.05(3)	0.99(2) 0.81(5)	72 28	0.51	1.6
d	1.84(2) 2.08(3)	1.53(3) 3.05(4)	1.01(4) 0.75(7)	72 28	0.54	0.9
e	1.84(2) 2.06(3)	1.60(3) 3.06(5)	0.99(4) 0.74(8)	74 26	0.48	0.6
e2	1.87(2) 2.06(4)	1.61(3) 3.00(6)	1.03(4) 1.00(8)	66 34	0.43	0.5

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}). Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}). Γ : anchura de línea (mm s^{-1}). C: contribución relativa (%). A: Absorción (%).

En el caso de *nano*-CoSn, la interpretación de los resultados para la espectroscopia Mössbauer ex-situ es complicado, debido a la baja fracción de libre retroceso que presenta. Tal y como muestra la Figura 3.40b, el espectro del *nano*-CoSn parcialmente descargado mantiene las características fundamentales del *nano*-CoSn inicial. Por el contrario, el espectro correspondiente a la muestra completamente litiada (0.0 vs. Li^+/Li) no puede ajustarse con el mismo modelo (Tabla 3.7, Figura 3.40b). El espectro está más ensanchado, debido lo más probable a la formación de varios sitios de estaño no resueltos con un entorno de átomos de litio. En base a estos resultados, se asume la formación de compuestos intermetálicos Li_xCoSn amorfos desconocidos.

Tabla 3.7. Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes al ajuste de los espectros de los electrodos de *nano-CoSn* a diferentes niveles de la primera descarga (a,b,c) y carga (b2,c2) en celdas de litio.

Notación	δ	Δ	Γ	C	χ^2	A
a	1.84(2)	1.57(2)	0.91(3)	67	0.45	1.3
	2.01(3)	3.17(5)	0.91(7)	33		
b	1.80(7)	1.4(1)	0.7(1)	58	0.50	0.2
	1.8(1)	2.4(2)	0.7(2)	42		
c	1.93(3)	1.42(4)	1.37(8)	100	0.60	0.4
b2	1.85(2)	1.56(4)	0.95(5)	79	0.57	0.5
	1.98(5)	3.12(8)	0.8(1)	21		
c2	1.84(4)	1.37(6)	0.85(9)	59	0.64	0.6
	1.96(9)	2.7(2)	1.1(2)	42		

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}). Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}). Γ : anchura de línea (mm s^{-1}). C: contribución relativa (%). A: Absorción (%). M: masa (g).

El baricentro de todo el espectro se localiza prácticamente al mismo valor (1.9 mm s^{-1}) para el compuesto litiado y no litiado, lo que significa que la densidad electrónica media de los átomos de estaño permanece prácticamente invariable antes y después de la reacción electroquímica con litio. Se ha mostrado previamente que después de la litiación completa, la muestra de alta temperatura con relación Co:Sn = 1:3, presenta prácticamente el mismo valor de desplazamiento isomérico (1.98 mm s^{-1}) que el *nano-CoSn* completamente litiado, aunque con un valor mucho menor en la escisión cuadrupolar ($\Delta = 0.53_2 \text{ mm s}^{-1}$) que cuando el espectro del *nano-CoSn* se ajusta con un doblete ($\Delta = 1.42_4 \text{ mm s}^{-1}$). Para la litiación del estaño puro, Dunlap y col. encontraron los valores $\delta = 1.837_3 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.27_2 \text{ mm s}^{-1}$ [Dunlap (1999)], y Robert y col. $\delta = 1.83 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta = 0.31 \text{ mm s}^{-1}$ [Robert (2007)] y una composición final $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ en ambos casos. Por lo que la tendencia es que a mayor cantidad relativa de cobalto aparece la mayor escisión cuadrupolar en la aleación de Li resultante, lo que es consecuente con la formación de fases Li-Co-Sn. Se puede observar en la Figura 3.40b como después de la primera carga a 2 V, se recupera el espectro del CoSn hexagonal con dos sitios de estaño. Este hecho demuestra que la formación de aleaciones amorfas Li-Co-Sn desde el CoSn hexagonal es un proceso reversible en el primer ciclo.

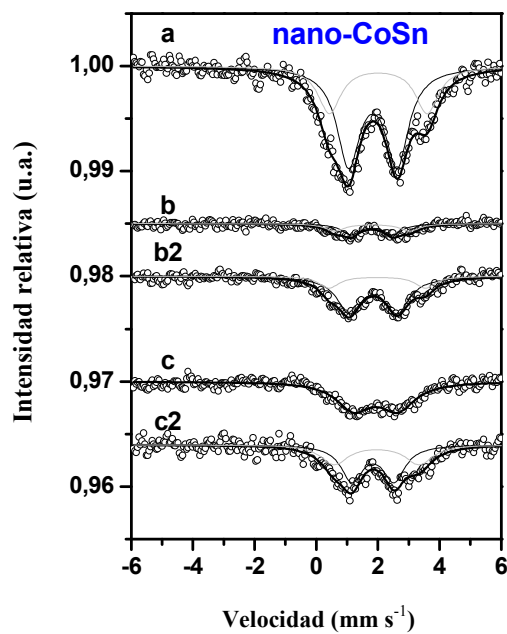
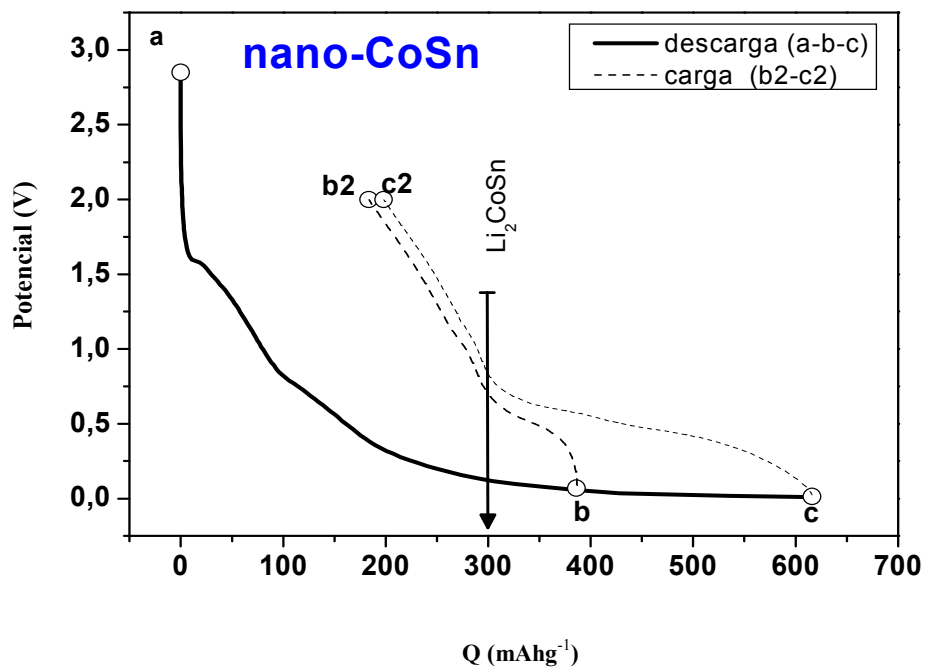


Figura 3.40. **Figura superior:** Curvas de voltaje para el *nano-CoSn* a diferentes niveles de la primera descarga (a,b,c) y carga (b2,c2) en celdas de litio; **Figura inferior:** Espectros Mössbauer de ^{119}Sn ex-situ de los electrodos (a,b,c,b2,c2).

3.4. Nano-CoSn₃

3.4.1. Caracterización estructural, morfológica y térmica.

El difractograma modelo de la muestra α -CoSn₃ obtenida aparece en la Figura 3.41 y está en muy buen acuerdo con estudios previos [Chou (2007), ficha del JCPDS n° 48-1813]. El diagrama experimental puede ser indexado en el grupo espacial $CmCa$ (n° 64) y los parámetros de celda calculados son $a = 16.85$ (3) Å, $b = 6.26$ (2) Å y $c = 6.28$ (2) Å. En la estructura de esta fase los átomos metálicos de transición se encuentran coordinados por un antiprisma cuadrado de átomos de estaño, y estos antiprismas cuadrados forman una cierta secuencia de capas apiladas [Lang (1996)], [Pöttgen (2006)].

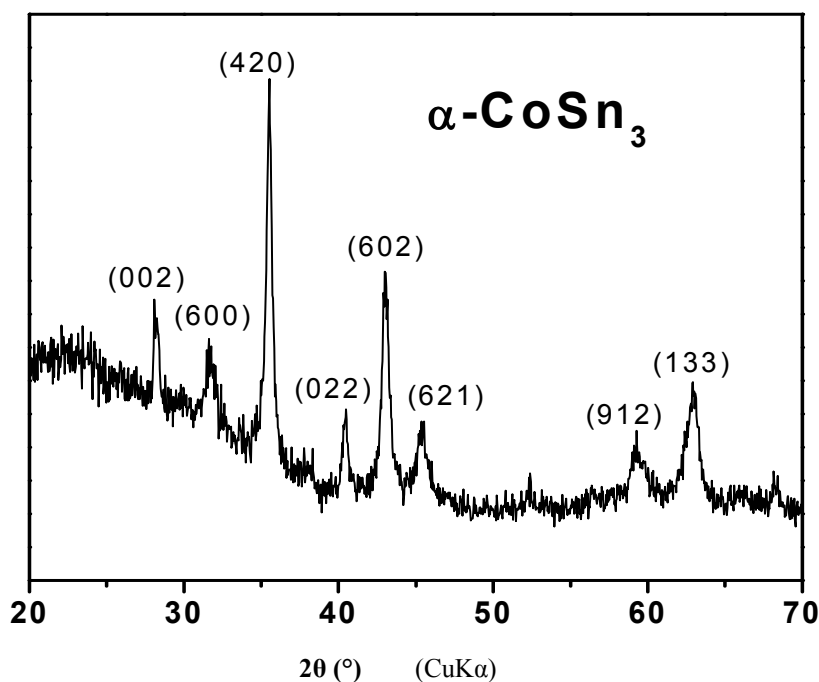


Figura 3.41. Difractograma del nano- α -CoSn₃. Los índices de Miller de las reflexiones principales aparecen indicados.

Desde la anchura de línea experimental del pico de mayor intensidad, centrado a $35.7^\circ/2\theta$ y aplicando la ecuación de Scherrer, el tamaño de cristalito medio calculado ha sido de 16 nm. Las moléculas de polímero usado en la síntesis actúan como base para dar en primer lugar la deposición de nanocristales de Sn y a continuación la transformación en nanopartículas CoSn₃.

Las micrografías de MET de la muestra así preparada muestra que está constituida por partículas de unos 50 nm de tamaño, de morfologías cúbica y esférica (Figura 3.42). La distribución de tamaños de partículas y morfología es bastante uniforme. Los bordes del entramado son visibles, evidenciando el carácter nanocrystalino de la muestra.

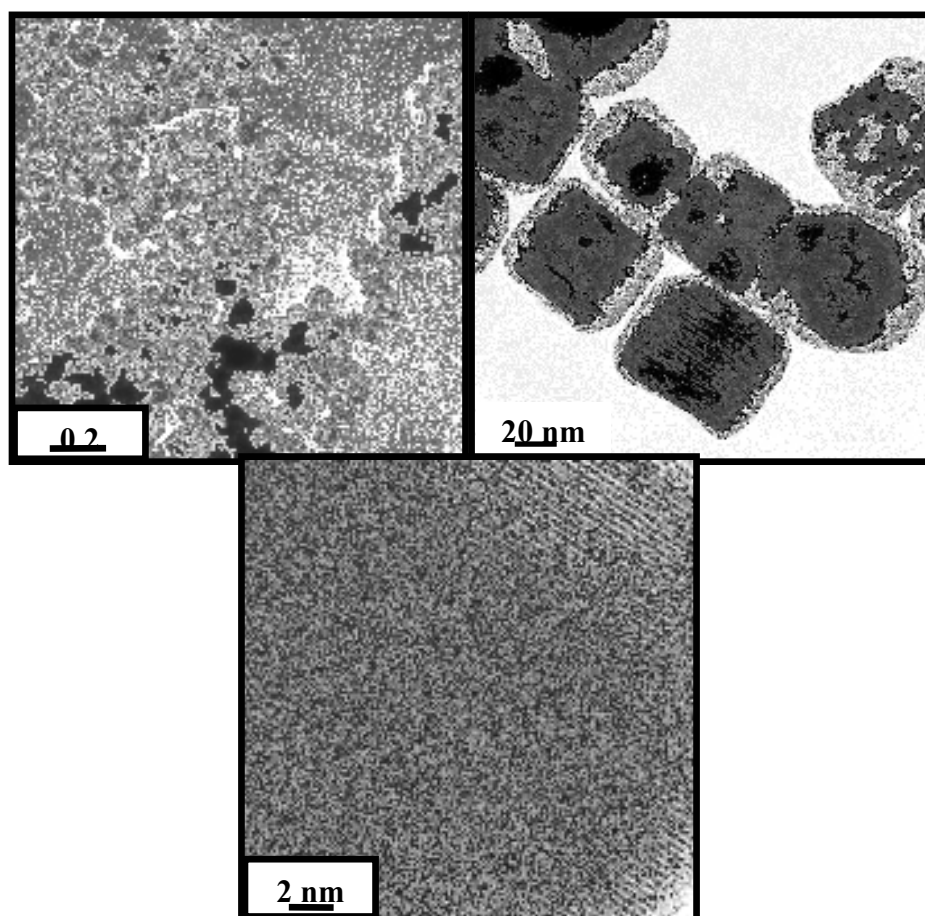


Figura 3.42. Micrografías de MET del nano-CoSn₃.

El espectro Mössbauer de ^{119}Sn del $\alpha\text{-CoSn}_3$ nanocristalino se muestra en la Figura 3.43. Para el ajuste del espectro experimental, se han utilizado dos señales doblete (Tabla 3.8). Uno de estos dobletes muestra un desplazamiento isomérico de $\delta=2.25 \text{ mm s}^{-1}$ y una escisión cuadrupolar de $\Delta=1.12 \text{ mm s}^{-1}$, y el otro doblete tiene $\delta=1.21 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta=2.03 \text{ mm s}^{-1}$.

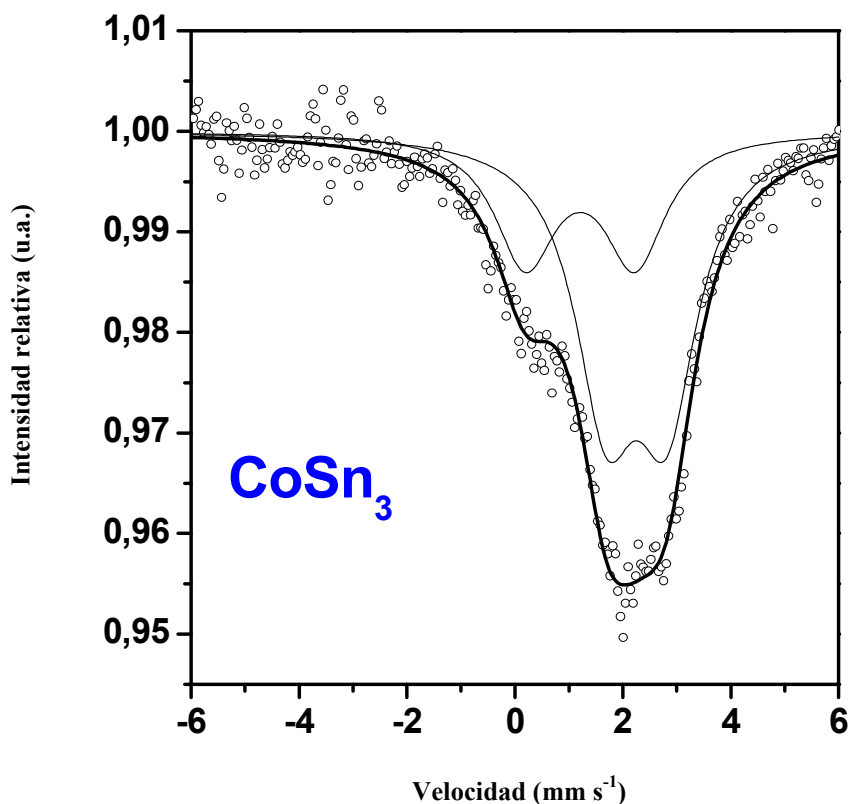


Figura 3.43. Espectro experimental Mössbauer de ^{119}Sn (círculos) y el correspondiente ajuste (líneas) para el nano- $\alpha\text{-CoSn}_3$.

Por lo tanto, los dos tipos de átomos de estaño difieren significativamente en la densidad electrónica del orbital $5s$ (valor del desplazamiento isomérico), y en la ocupación de los orbitales p_x , p_y y p_z (valores de escisión cuadrupolar). Los átomos de estaño ocupan dos sitios de diferente multiplicidad en la estructura cristalina del $\alpha\text{-CoSn}_3$: Sn1 en un sitio 8f con 4 átomos de cobalto y 11 átomos vecinos de estaño, y el Sn2 en un sitio 16g con 2 átomos de cobalto y 10 átomos vecinos de estaño [Lang (1996)]. Entonces para el ajuste del espectro Mössbauer, las áreas de los dobletes han sido impuestas, siendo una el doble de la otra, resultando el Sn1 a $\delta=1.21 \text{ mm s}^{-1}$ y el Sn2 a $\delta=2.25 \text{ mm s}^{-1}$. La mayor escisión cuadrupolar y menor desplazamiento isomérico

corresponde a los átomos de estaño del sitio 8f con mayor proporción de vecinos de cobalto. El baricentro del espectro completo está centrado a $\delta=1.90 \text{ mm s}^{-1}$, un valor menor que el correspondiente a $\beta\text{-Sn}$ ($\delta=2.56 \text{ mm s}^{-1}$), hecho típico de un compuesto intermetálico Co-Sn como consecuencia de la transferencia electrónica desde los átomos de Sn a la banda de conducción del compuesto intermetálico [Todd (2007)], [Jaén (1984)].

Tabla 3.8. Parámetros hiperfinos del ajuste de los espectros Mössbauer de ^{119}Sn correspondientes al CoSn_3 original (a) y a los electrodos recuperados de las celdas de litio a diferentes estados de descarga y (c-e) y carga (f). Para más información, ver Figura 3.49.

Notación	Parámetros hiperfinos de Mössbauer de ^{119}Sn					
	δ	Δ	Γ	C	χ^2	A
a	2.25 ₂	1.12 ₃	1.38 ₅	67	0.46	5.4
	1.21 ₄	2.03 ₅	1.382 ₃	33		
c	2.140 ₉	0.89 ₁	1.23 ₂	100	0.60	10.0
d	2.14 ₂	0.72 ₃	1.27 ₅	100	0.59	0.5
e	1.93 ₄	0.50 ₇	0.97 ₉	100	0.46	0.8
f	2.16 ₃	1.16 ₃	1.29 ₇	100	0.60	1.0

δ : desplazamiento isomérico (mm s^{-1}); Δ : escisión cuadrupolar (mm s^{-1}); Γ : anchura de línea (mm s^{-1}); C: contribución relativa (%).

También ha sido estudiado el comportamiento térmico y estabilidad del nano- CoSn_3 . En los experimentos de análisis térmico diferencial no se observa para la muestra obtenida de nano- CoSn_3 ningún pico endotérmico en el punto de fusión del Sn ($232 \text{ }^\circ\text{C}$). Sí se observa un pico exotérmico a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ calentando en aire (Figura 3.44A) utilizando portamuestras de Al. Después de calentar a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, y enfriando después a T^a ambiente, la curva ATD para un nuevo proceso de calentamiento (curva n° 2 de la Figura 3.44A), no muestra el pico con un máximo a $230 \text{ }^\circ\text{C}$. Este pico está situado a la temperatura eutécticoide que es citada en la literatura, a la que calentando se produce una fase líquida [Kanatzidis (2005)], [Ishida (1996)], [Jiang (2004)]. Como $\alpha\text{-CoSn}_3$ descompone a $230 \text{ }^\circ\text{C}$, la transición entre las formas $\alpha\text{-CoSn}_3$ y $\beta\text{-CoSn}_3$ no se observa a $275 \text{ }^\circ\text{C}$ [Lang (1996)]. Se sabe que el estaño fundido puede reaccionar con el Al [Sabbah (1999)].

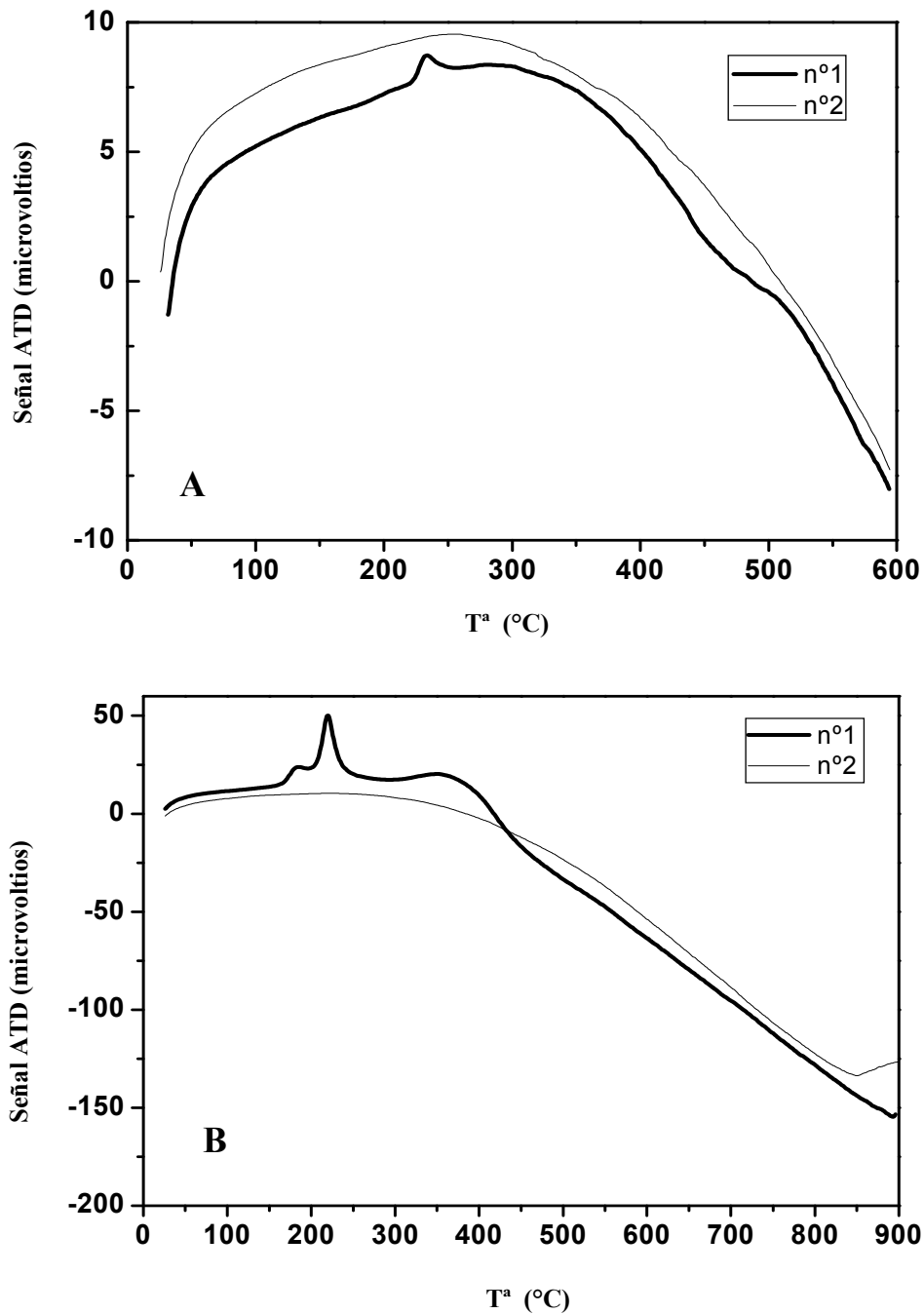


Figura 3.44. Curvas ATD del nano- α -CoSn₃ para el primer y segundo calentamiento en aire con porta de alúmina (**Figura 3.44A**) y calentamiento en Ar con porta de alúmina (**Figura 3.44B**).

Cuando los experimentos ATD han sido realizados en atmósfera de Ar para evitar la reacción con el aire atmosférico y utilizando portamuestras de alúmina para evitar la formación de alguna aleación de Al, se observan tres señales exotérmicas en el rango entre 180 y 360 °C (Figura 3.44B). El pequeño pico exotérmico a 185 °C en el primer proceso de calentamiento, el cual no puede atribuirse a ningún proceso del diagrama de fases Co-Sn, podría atribuirse a la cristalización y al proceso de crecimiento de grano del nano-CoSn₃ o, alternativamente, a pequeñas impurezas usadas en la preparación, como los polímeros. Para justificar la primera hipótesis, lo mejor es señalar que este valor de temperatura es la temperatura óptima que se necesita para preparar α -CoSn₃ nanocristalino siguiendo el método basado en TEG, y se sabe que las aleaciones amorfas son metaestables y que tienden a cristalizar exotérmicamente mediante calentamiento [Tu (1988)]. El mayor de estos 3 picos está centrado a 220°C, a una temperatura ligeramente menor que la temperatura eutéctica. Una señal ensanchada aparece sobre los 350 °C, cerca de la temperatura de descomposición de β -CoSn₃ en el CoSn₂ y Sn [Lang (1996)]. Ninguno de esos picos se observa en el segundo proceso de calentamiento, mientras que una nueva señal endotérmica aparece a 850°C.

3.4.2. Electroquímica y mecanismo de reacción

Las curvas de capacidad-potencial y las correspondientes curvas derivadas del nano-CoSn₃ en celdas de litio se muestran en la Figura 3.45. En la curva derivada, la primera descarga (curva 1) muestra un pico de pequeña intensidad a 1.4 V que es atribuido a reacciones superficiales irreversibles. También se observa un pico intenso a 0.14 V y otro menor a 0.03 V. El pico a 0.14 V no es reproducible en el siguiente proceso de reducción (curva 3), mientras el pico a 0.03 V es observado en ciclos posteriores. Entonces, el pico a 0.14 V corresponde al proceso de activación. Además se observa un pico de descarga a 0.3 V en el siguiente ciclo y algunos picos no bien resueltos alrededor de 0.14 y 0.4 V. En el proceso de oxidación (curvas 2 y 4), se observan varios picos centrados a 0.19, 0.46 y 0.6 V, los cuales representan a la desinserción del litio desde el electrodo. Los picos de oxidación entre 0.7 y 0.8 V que son generalmente atribuidos a las fases Li_xSn [Dahn(2006)], los cuales no se observan en la Figura 3.45, indicando la formación de fases Li_yCoSn_x desconocidas.

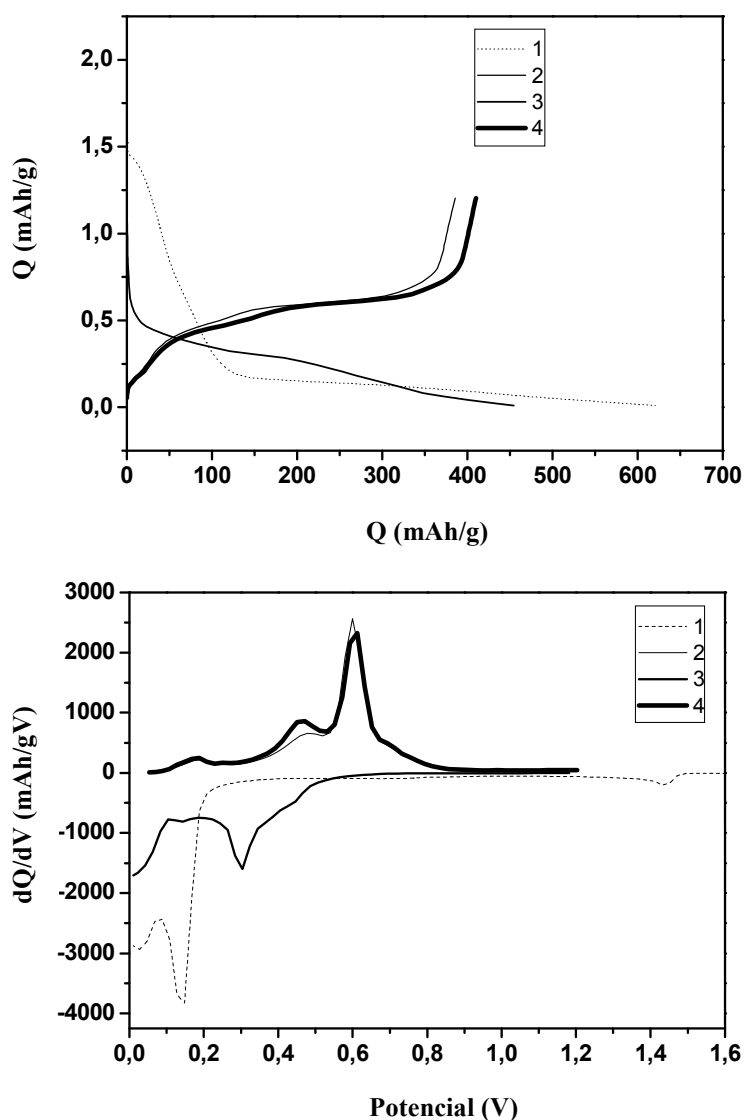


Figura 3.45. Figura superior: Curvas potencial-capacidad para los primeros ciclos del nano-CoSn₃ en celdas de litio con una densidad de corriente de 44 mA g⁻¹. **Figura inferior:** Curvas derivadas correspondientes.

La parte irreversible del primer ciclo en la Figura 3.45 superior es 235 mAhg⁻¹. Después del primer ciclo y el consecuente proceso de activación, se observan capacidades entre 200 y 700 mA h g⁻¹, dependiendo de las condiciones de ciclado (Figura 3.46).

Las capacidades específicas que aparecen en la Figura 3.46 están medidas en el proceso de descarga (inserción del litio). Las capacidades observadas máximas para nano-CoSn₃ son mayores que las anteriormente publicadas para CoSn₂ [Ionica-Bousquet (2006)], CoSn y Co₃Sn₂ [Zhang (2006)] y las esperadas para las correspondientes relación atómica Co/Sn. Electrodo de aleaciones amorfas de estaño pueden exhibir capacidades mayores [Dahn (2006)], [Fan (2007)], [Kim (2007)].

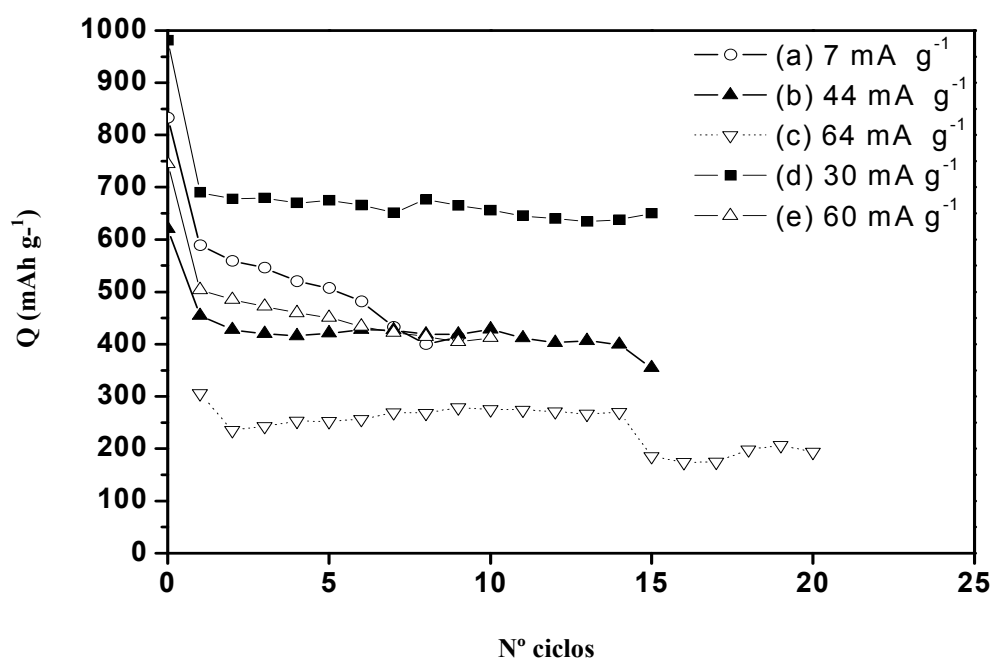


Figura 3.46. Capacidad específica del nano-CoSn₃ frente al número de ciclos en celdas de litio. Las intensidades de corriente utilizadas están entre 7 y 64 mA g⁻¹. En el experimento llevado a cabo a 64 mA g⁻¹, el primer ciclo ha sido realizado a 10 mA g⁻¹ para la activación del electrodo. La composición del electrodo ha sido: (a)-(c): material activo (CoSn₃, 87% en peso), grafito (8% en peso) y PVDF (5% en peso). (d)-(e): material activo (CoSn₃, 77% en peso), mezcla de grafito y carbón black (15% en peso) y PVDF (8 % en peso).

Las condiciones de ciclado influyen enormemente en el cambio de capacidad después del ciclado. Una baja densidad de corriente (7 mA g⁻¹) proporciona una alta capacidad inicial (alrededor de 500-600 mA h g⁻¹) pero la capacidad cae después del ciclado. Los experimentos a altas cinéticas (64 mA g⁻¹) alcanzan una mejor retención de la capacidad pero a una baja capacidad específica (alrededor de 240 mA h g⁻¹ después de 10 ciclos). Este hecho sugiere que el proceso irreversible y las reacciones laterales, tales como la descomposición del electrolito, se producen particularmente a bajas

cinéticas y que las composiciones de la disolución electrolítica y del aglutinante debería ser optimizado. Después de cambiar las cantidades relativas de material activo y de los aditivos en el electrodo c, el comportamiento electroquímico mejora y las capacidades reversibles son cercanas a 690 mAhg^{-1} , alcanzándose en los primeros ciclos (Figura 3.46-(d)). La capacidad observada a 7 mA g^{-1} es menor que a 30 mA g^{-1} . Esta característica se debe a que los experimentos han sido llevados a cabo con diferentes cantidades relativas de aditivos en el electrodo compuesto. Creemos que el comportamiento electroquímico del nano- CoSn_3 puede mejorado en estudios futuros. El $\alpha\text{-CoSn}_3$ impuro, que ha sido preparado con PVP pero sin PEO, llega a un descenso más rápido de la capacidad (no mostrado) y a la formación de compuestos Li_xSn .

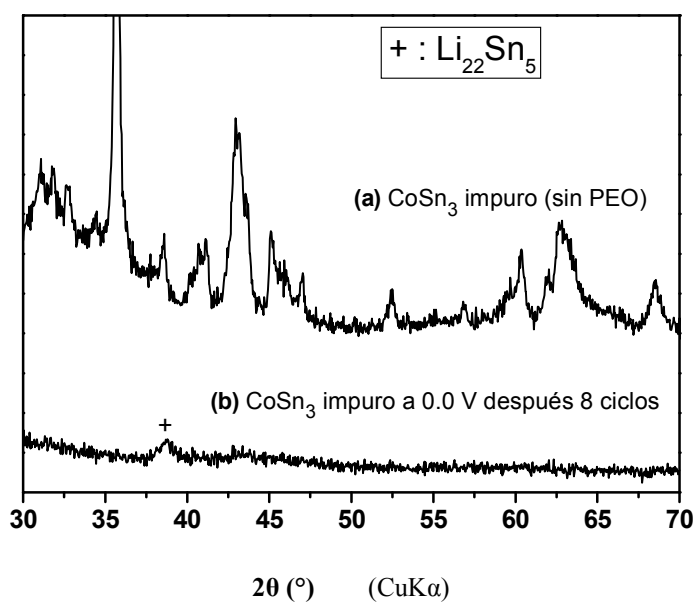


Figura 3.47. Difractogramas ex-situ de: (a) electrodo original de $\alpha\text{-CoSn}_3$ impuro (síntesis sin PEO), y (b) material recuperado del electrodo descargado a 0.0 V después de 8 ciclos.

El difractograma ex-situ de un electrodo basado en $\alpha\text{-CoSn}_3$ impuro (síntesis con sólo PVP, resultando trazas de CoSn_2 y Sn como impurezas) a 0.0 V después del ciclado muestra que la fase inicial no aparece, y un pico de baja intensidad ensanchado a $38.7^\circ/2\theta$, que es atribuido a $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (ficha del JCPDS n° 18-0753) (Figura 3.47).

Se sabe que hay cierta tendencia en los electrodos que contienen estaño a segregar fases en aleaciones de litio, estaño y cobalto, y esta característica puede contribuir al descenso de la capacidad después del ciclado electroquímico. El difractograma del electrodo recuperado de nano- α - CoSn_3 de alta pureza (síntesis PVP + PEO) a 0.0 V (Figura 3.48-B-e) y después de 16 ciclos, es atribuido a un material amorfo y fases cristalinas basadas en estaño no se observan. Estos resultados indican que la composición inicial de CoSn_3 muestra una fuerte resistencia a segregar fases de Co y Sn después del ciclado.

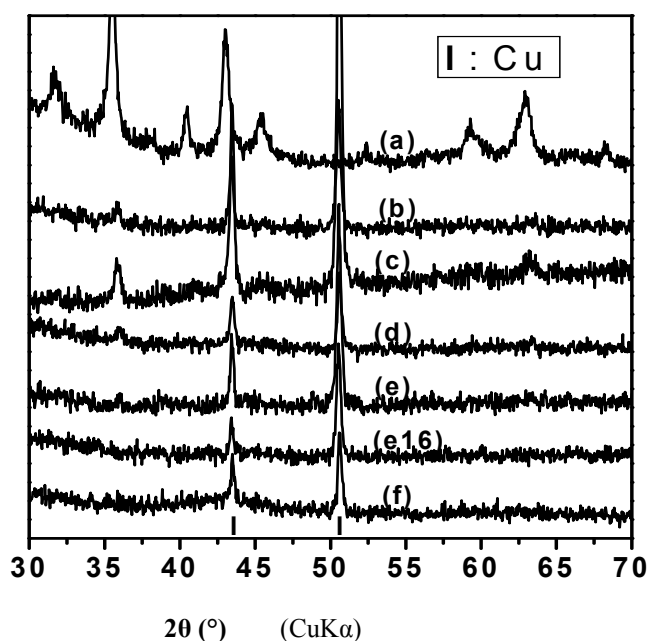


Figura 3.48. Estudio del mecanismo de reacción entre el CoSn_3 y el litio. Difractogramas *ex-situ* de los electrodos de nano- CoSn_3 original (a), y a determinados niveles de descarga (b-e) y carga (f) recuperados de las celdas de litio.

Después de la reacción electroquímica del CoSn_3 con 5 litios por mol (Fig. 3.48c), se observan reflexiones de baja intensidad localizadas a 35.8° y $63.2^\circ/2\theta$, que pueden estar atribuidas a las reflexiones (420) y (133) de la fase original. No se observan otras reflexiones correspondientes a la fase inicial, y las reflexiones de la lámina de Cu son visibles. Hay sitios en la estructura en capas del CoSn_3 para la acomodación del litio entre partes de estannuro de cobalto están disponibles. Después

de la reacción completa a 0.0 V, no se observan reflexiones correspondientes a fases de Co y Sn, lo cual indica que el proceso de amorfización es irreversible. Estos resultados sugieren, en primer lugar, una intercalación de átomos de litio en el CoSn_3 , y después secundariamente, una pérdida irreversible de la estructura cristalina.

Con el objetivo de conseguir un mejor entendimiento del mecanismo de reacción del nano- CoSn_3 con el litio, se han realizado espectros *ex-situ* Mössbauer de ^{119}Sn de CoSn_3 recuperado desde los electrodos, a determinados estados de descarga y carga (Figura 3.49).

El espectro mostrado en la Figura 3.49c que corresponde a la descarga parcial a 323 mAh g^{-1} , lo cual equivale a 5 Li por CoSn_3 , muestra un aparente incremento en la absorción. Aunque este resultado debe tenerse en cuenta con cierto cuidado porque no se han llevado a cabo medidas para determinar el factor de Lamb-Mössbauer, puede indicar que la fase con composición nominal Li_5CoSn_3 posee una red más rígida que el nano- CoSn_3 . El espectro experimental ha sido ajustado con un doblete (Tabla 3.8). El baricentro cambia ligeramente a un valor mayor de desplazamiento isomérico ($\delta=2.14 \text{ mm s}^{-1}$), y la escisión cuadrupolar disminuye ($\Delta=0.89 \text{ mm s}^{-1}$). Como el estaño metálico tiene un valor de desplazamiento isomérico de $\delta=2.54 \text{ mm s}^{-1}$ y una fracción libre de retroceso mucho más pequeña que los compuestos CoSn_x , estos resultados indican que no se ha obtenido la fase de estaño metálico. El aumento del desplazamiento isomérico implica que la densidad electrónica de los electrones *s* de los átomos de estaño ha aumentado. Esto indica que los sitios originales de Sn1 en el CoSn_3 están fuertemente afectados por la incorporación del litio, y por tanto estos átomos de estaño están ahora situados en un entorno más simétrico, y este hecho significaría el comienzo de la pérdida del orden cristalino. Se espera que, después de una inserción extendida del litio en el CoSn_3 y el consecuente proceso de amorfización, la baja rigidez del material activo no cristalino generado en el electrodo, disminuya la fracción libre de retroceso y la difusión del litio se haga más fácil.

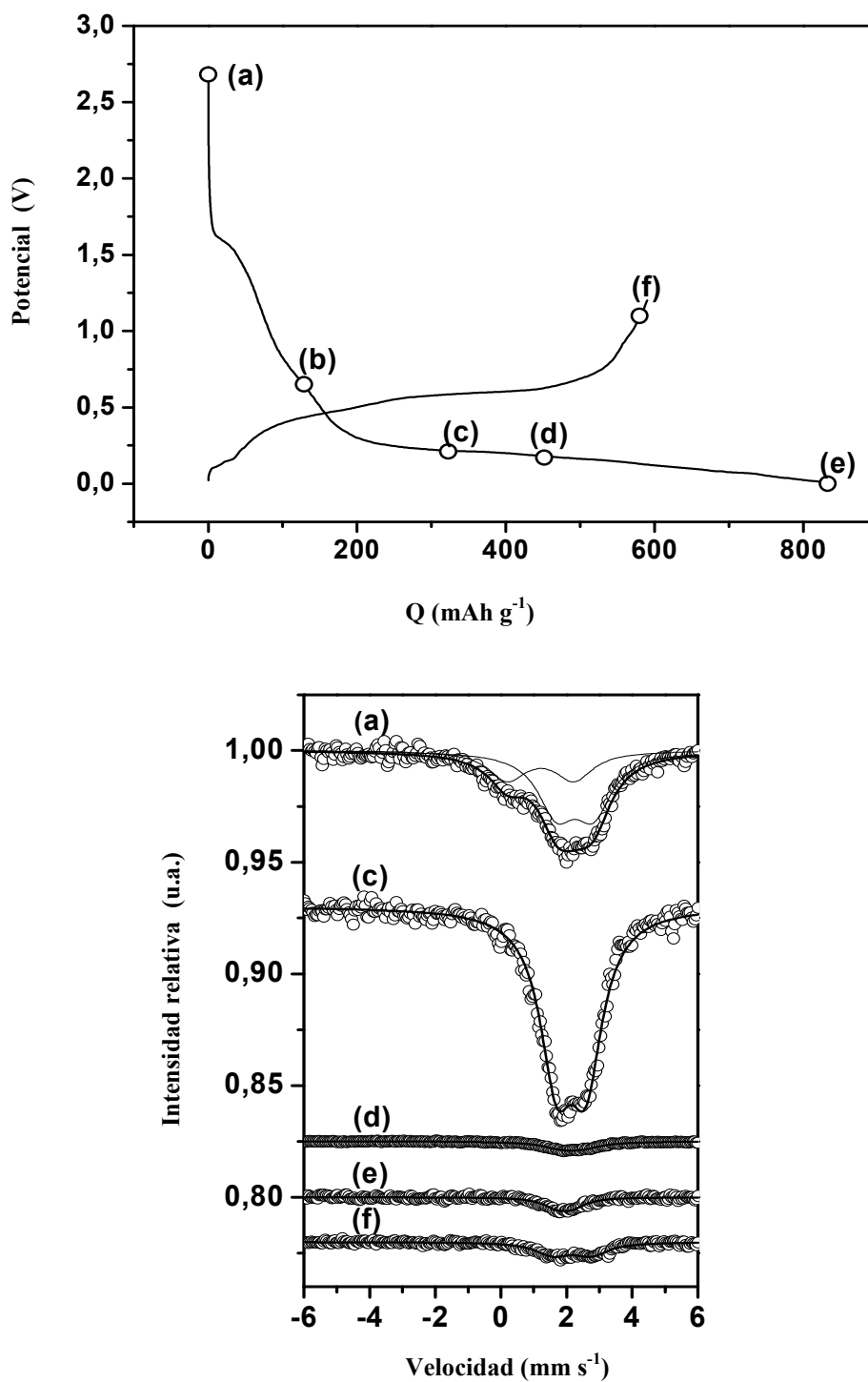


Figura 3.49. Estudio del mecanismo de reacción entre el CoSn_3 y el litio. **Figura superior:** Curvas potencial-capacidad para el nano- CoSn_3 original (a), en celdas de litio a una densidad de corriente de 7 mA g^{-1} y determinados niveles de descarga (b-e) y carga (f). **Figura inferior:** Espectros Mössbauer de ^{119}Sn *ex-situ* de los electrodos recuperados de las celdas de litio.

Después de la completa descarga a 0.0 V, se observa una estrecha señal con valor de desplazamiento isomérico de $\delta=1.93 \text{ mm s}^{-1}$ y $\Delta=0.50 \text{ mm s}^{-1}$ (Tabla 3.8). Este doble pico no puede ser atribuido a $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ ($\delta=1.837$, $\Delta=0.27 \text{ mm s}^{-1}$) [Dunlap (1999)]. Se observa un pequeño cambio en el baricentro respecto al de la fase inicial CoSn_3 . Esto significa que el cambio en la densidad electrónica de los átomos de estaño después de la reacción con el litio es menor para el CoSn_3 comparada con el estaño puro, contribuyendo así a alcanzar un electrodo estable. El estrechamiento de la señal puede ser explicada como resultado de la formación de un sólido amorfo que contiene átomos de estaño, litio, y cobalto, similar a un vidrio metálico. Después de un ciclo completo de descarga-carga, el espectro de la muestra original no se recupera a 1.2 V (Figura 3.49f), como era de esperar por una destrucción irreversible de la fase CoSn_3 . El desdoblamiento cuadrupolar aumenta a 1.2 V, lo que indica un entorno más asimétrico para los átomos de estaño.

4. CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

1. La incorporación de átomos de litio, o de cobalto, produce una disminución en el desplazamiento isomérico promedio del ^{119}Sn en los espectros Mössbauer de los compuestos intermetálicos de estaño respecto al del estaño puro. La presencia de átomos de carbono ejerce un efecto opuesto en el valor del desplazamiento isomérico del ^{119}Sn al ejercido por el litio y el cobalto.
2. El lavado con ácido clorhídrico diluido de los materiales de cobalto y estaño obtenidos a alta temperatura, con exceso de estaño, disuelve parcialmente las partículas, resultando en una disminución del ensanchamiento de la señal Mössbauer del ^{119}Sn y, asimismo, se observa un aumento de la capacidad en celdas de litio hasta unos 700 mAhg^{-1} .
3. La presencia de átomos de cobalto en los materiales de cobalto y estaño conduce a una menor variación del desplazamiento isomérico del ^{119}Sn durante la reacción con el litio, en comparación con el estaño puro. Esto puede contribuir a estabilizar los electrodos durante los ciclos de carga-descarga.
4. Los materiales de cobalto y estaño obtenidos a alta temperatura y con exceso de estaño mostraron pobre retención de la capacidad en los ciclos de carga-descarga en celda de litio, así como la segregación en al menos dos fases al después de extraer el litio según los espectros de Mössbauer de ^{119}Sn .
5. Se han conseguido sintetizar las fases intermetálicas Co_3Sn_2 , CoSn y CoSn_3 en forma de partículas nanocristalinas, mediante reducción de los iones correspondientes con NaBH_4 en tetraetilenglicol y calentando a unos $200\text{-}300^\circ\text{C}$.
6. La fase hexagonal de CoSn obtenida a 500°C y constituida por partículas microcristalinas mostró muy poca capacidad para reaccionar con el litio y no se detectaron cambios en su estructura.
7. Los compuestos intermetálicos de fórmula general CoSn_x estudiados constituidos por partículas nanocristalinas muestran mejor comportamiento

electroquímico en celdas de litio que el de los materiales formados por partículas microcristalinas. Se lograron capacidades reversibles superiores a 400 mAhg^{-1} después de varios ciclos.

8. Para los compuestos nanocristalinos de fórmula general CoSn_x , la reacción electroquímica con el litio da lugar a la amorfización del compuesto intermetálico. La presencia de átomos de cobalto impide la formación de fases cristalinas de Li_xSn .

9. La reacción electroquímica del litio con CoSn_3 nanocristalino da lugar inicialmente a la intercalación de litio y, en segundo lugar, a la formación de un material de composición variable Li_yCoSn_x y no cristalino. Se obtiene una capacidad reversible máxima de 690 mAh g^{-1} . Este material es potencialmente útil para usarse en baterías de ion litio.

REFERENCIAS

- Alcántara R., Fernández-Madrigal F.J., Lavela P., Tirado J.L., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 2517.
- Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J.L., Jumas J.C., Olivier-Fourcade J., *Electrochem. Commun.* **2003**, *5*, 16.
- Alcántara R., Jaraba M., Lavela P., Tirado J.L., Zhecheva E., Stoyanova R., *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 1573.
- Alcántara R., Ortiz G.F., Lavela P., Tirado J.L., *Electrochem. Commun.*, **2006**, *8*, 731.
- Alcántara R., Ortiz G.F., Tirado J.L., *ChemPhysChem* **2007**, *8*, 80.
- Alcántara R., Tirado J.L., *Dyna* **2008**, *83*, 411.
- Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.M., Van Schalswijk W., *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 366
- Balaya P., Bhattacharyya A.J., Jamnik J., Zhukovskii Y.F., Kotomin E.A., Maier J., *J. Power Sources* **2006**, *159*, 171.
- Banov B., Todorov Y., Trifonova A. Momchilov A., Manev V., *J. Power Sources* **1997**, *68*, 578.
- Beaulieu L.Y., Eberman K.W., Turner R.L., Krause L.J., Dahn J.R., *J. Electrochem. Solid State* **2001**, *4*, A137.
- Bussier P., *Revue de Physique Appliquee* **1980**, *15*, 1143.
- Bruce P.G., Scrosati B., Tarascon J-M., *Angew. Chem. Int.* **2008**, *47*, 2930.
- Cable R. E., Schaak R. E., *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 6835.
- Cahn R.W., *Contemp. Phys.* **2001**, *42*, 365.
- Chou N.H., Schaak R.E., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7339.
- Chouvin J., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Simon B., Piensan P., Fernández-Madrigal F.J., Tirado J.L., Pérez-Vicente C., *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *494*, 136.
- Courtney A., Dahn J.R. *J. Electrochem Soc.* **1997**, *144*, 2943.
- Courtney I.A., Dahn J.R., *J. Electrochem. Soc.* *144* (1997) 2045.
- Courtney I.A., Dunlap R.A., Dahn J.R., *Electrochim. Acta* **1999**, *45*, 51.
- Dahn J.R., Mar R.E, Abouzeid A., *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A361.
- Di Pietro B., Patriarca M., Scrosati B., *J. Power Sources* **1982**, *8*, 298.
- Dunlap R.A., Small R.A., MacNeil D.D., Obrovac M.N., Dahn J.R., *J. Alloys Compds.* **1999**, *289*, 135

- Fabritchnyyi P. B., Babechkin A. M., Nesmeianov A.N., *J. Phys. Chem. Solids* **1970**, *31*, 1399.
- Fan Q., Chupas P.J., Whittingham M.S., *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, A274.
- Fjellvag H., Kjekshus A., *Acta Chemica Scandinavica A* 40 (1986) 23.
- Geny J.G., Malterre D., Vergnat M., Piecuch M., Marchal G., *J. Non-Cryst. Solids* **1984**, *62*, 1243.
- Gibb T., Greenwood N.N., Mortimer B., McColm I.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1971**, *33*, 2819.
- Greenwood N.N., Earnshaw A., *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, 1988.
- Gummovw R.J., De Kock A., Thackeray M.M., *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 59.
- Guo H. et al., *Electrochim. Acta* **2007**, doi:10.1016/j.electacta.2007.01.058.
- Häggström L., Ericsson T., Wäppling R., *Physica Scripta* **1975**, *11*, 94
- Havinga, E. E.; Damsma, H.; Hokkeling, P. *J. Less-Common Met.* **1972**, *27*, 169.
- Hansen M., Anderko K., *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York, **1958**.
- Hohenemser, C.: Measurement of the Moessbauer recoilless fraction in β -Sn for 1.3 to 370°K. *Phys. Rev.* *139*, 185-196 (1965)
- Idota Y., Kubota T., Matsufuji A., Maekawa Y., Miyasaka T., *Science* **1997**, *276*, 1395.
- Idota Y., US Patent, 5478671, **1995**.
- Ionica C.M., Naille S., Roberts F., Morato F., Lippens P.E., Olivier-Fourcade J., *IMLB* **2006**, Abstract n° 283.
- Ionica-Bousquet C.M., Lippens P.E., Aldon L., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 6442.
- Ishida K., Nishizawa T., *ASM International* (1996).
- Jaén J., Varsányi M.L., Kovács E., Czakó-Nagy I., Buzás A., Vértes A., Kiss L., *Electrochim. Acta* **1984**, *29*, 1119.
- Jeitschko W., Jakubowski Ripke U., *Z. Kristallogr.* **1993**, *207*, 69.
- Jiang M., Sato J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., *Calphad* **2004**, *28*, 213.
- Jiao F., Bruce P.G., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 657.

- Johnston W.D., Heikes R.R., Sestrich D., *J. Phys.Chem. Solids*, **1958**, 7,1.
- Kanatzidis M.G., Pöttgen R., Jeitschko W., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6996.
- Kawai H., Nagata M., Tukamoto H., West A.R., *Electrochem. Solid-State Lett.* **1998**, 1, 212.
- Kandpal H.C., Felser C., Seshadri R., *J. Phys. D* 39 (2006) 776.
- Kim H., Cho J., *Electrochim. Acta* **2007**, 52, 4197.
- Kouvel, J. S.; Hartelius, C. C. *J. Phys. ReV.* **1961**, 123, 1.
- Lang A., Jeitschko W., *Z. Metallkd.* **1996**, 87, 759.
- Lavela P., Tirado J.L., *Baterías avanzadas, Servicio de publicaciones de la Universidad de Córdoba*, **1999**.
- Lavela P., Sánchez L., Tirado J.L., Bach S., Pereira-Ramos J.P., *J. Solid State Chem* **2000**, 150, 196.
- Lazzari M., Scrosati B., *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980) 773.
- Liu. W., Huang X., Wang H., Li H., Chen L., *J. Electrochem Soc.* 145 (1997) 59.
- Liu W., Kowal K., Farrington G.C., *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145, 459.
- Mao O., Dunlap R.A., Dahn J.R., *Solid State Ionics* **1999**, 118, 99.
- Meethong N., Huang H.-Y.S., Carter W.C., Y.-M- Chinag. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2007, 10, A134.
- Nabli N., Piecuch M., Durand J., Marchal G., Delcroix P., *Hyperfine Int.* **1986**, 27 321.
- Nagaura T., Tozawa K., *Prog. Batt. Solar Cells* **1990**, 9, 209.
- Nial O., *A. Anorg. Chem.* **1938**, 238, 287.
- Ohzuku T., Aritoshi K., Takeda S., Sakai Y., *Electrochim. Acta* **2001**, 46, 2327.
- Ohzuku T., Ueda A., Yamamoto N., *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1431.
- Padhi A.K., NajundaswamynK.S., Goodenough J.B., *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144,1188.
- Pascual L., Gadjov H., Kovacheva D. Petrov K., Herreo P., Amarilla J.M., Rojas R.M. Rojo J.M., *J.Electrochem. Soc.* **2005**, 152, A301.
- Pistoia G. (Ed.). *Lithium Batteries*, Elsevier, New York, **1994**.
- Pistoia G., Wang G., *Solid State Ionics* **1993**, 66, 135.
- Pöttgen R., *Z. Naturforsch* **2006**, 61, 677.
- Ravet N., Goodenough J.B., Besner S., Simoneau M., Hovington P., Armand M., *Proceedings of the Electrochem. Soc. Meeting* **1999**, 99,127.

- Robert F., Lippens P.E., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Gillot F., Morcrette M., Tarascon J.M., *J. Solid State Chem.* **2007**, *180*, 339.
- Sabbah R., Xu-Wu A., Chicos J. S., Planas-Leitão M. L., Roux M. V., Torres L. A., *Thermochimica Acta*, **331**, 93 (1999).
- Sandu I., Brousse T., Schleich D.M., Danot M., *J. Solid State Chem.* **2004**, *177*, 4332.
- Sauthoff G., *Intermetallics*; Wiley:New Nork, **1995**.
- Schubert K., Lukas H.L., Meißner H.G., Bahn S., *Z Metallkd* **1959**, *50*, 534.
- Scrosati B., *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 2461.
- Simak S.I., Häußermann U., Abrikosov I.A., Eriksson O., Wills J.M., Lidin S., Johansson B., *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 1333.
- Solis, J.L.; Frantti, J.; Lantto, V.; Häggström, L.; Wiknwr, M., *Phys. Rev. B.* **1998**, *57*, 13491.
- Suzdalev, I. P.; Ya Gen, M.; Goldanskii, V. I.; Makarov, E. F., *Sov. Phys. JETP* **1967**, *24*, 79.
- Tamura N., Fujimoto M., Kamino M., Fujitani S., *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 1949.
- Tarascon J.M., Armand M., *Nature* **2001**, *414*, 359.
- Thackeray M.M., Baker S.D., Adendorff K.T., Goodenough J.B., *Solid State Ionics* **1985**, *17*, 175.
- Thackeray M.M., David W.I.F., Goodenough J.B., *Mater. Res. Bull* **1982**, *17*, 785.
- Thackeray M.M., *Prog. Solid State Chem.* **1997**, *25*, 1.
- Tirado J.L., *Mat. Sci. Eng.* **2003**, *R40*, 103.
- Todd, A.D., Dunlap R.A., Dahn J.R., *J. Alloys Compd.*, **2007**, *443*, 114.
- Tomyama H., Jpn. Patent, 07-029608, **1995**.
- Troup J.M., Clearfield A., *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3311.
- United States Patent Application n° 20040067740.
- Tu K.N., Chandrashekar G.V. y Chou T. C., *Thin Solid Films*, **163**, 43 (1988).
- Valvo M., Lafont U., Simonin L., Kelder E.M., *IMLB* **2006**, Abstract n°280.
- Vaughey J.T., Owejan J., Thackeray M.M., *Electrochem. Solid State Lett.* **2007**, *10*, A220.
- Vassilev G.P., Lilova K.I., Gachon J.C., *Intermetallics* **2007**, *15*, 1156.
- Vertes A., Jaén J., Varsanyi M.L., *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1985**, *90*, 383.
- Wakihara M., *Mater. Sci. Eng.* **2001**, *R33*, 109.
- Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novak P., *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725.

- Wodniecka B., Tomala K., Wodniecki P., Marszalek M., Kmiéc R., Hrynkiewicz A.Z., *Hyp. Interact.* **1997**, *110*, 183.
- Xiao, Y.W., Lee J.Y., Yu A.S., Liu Z.L., *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3623
- Xie J., Zhao X.B., Cao G.S., Tu J.P., *J. Power Sources* **2007**, *164*, 386.
- Xue M.Z., Fu Z.W., *Solid State Ionics* **2006**, *177*, 1501.
- Yang J., Winter M., Besenhard J.O., *Solid State Ionics* **1996**, *90*, 281.
- Yang J., Zhanf G., Xie J. Yg L., Liu Q., *J. Power Sources* **1999**, *81*, 412.
- Zecheva E., Stoyanova R., Gorova M., Lavela P., Tirado J.L., *Solid State Ionics* **2001**, *140*, 19.
- Zhang J.J., Xia Y.Y., *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1466.