



## REDUCCÓN CARBOTÉRMICA DE ORTOSILICATOS DE HIERRO Y LITIO

Miguel Jiménez<sup>1</sup> y Juan A. Jaén<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Depto. de Física, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Universidad de Panamá.

<sup>2</sup>Depto. de Química Física, Lab. N° 105, Edificio de Laboratorios Científicos-VIP, Universidad de Panamá.

### RESUMEN

Se prepararon muestras de  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  y  $0.30$ ) vía una reacción de estado sólida, asistida por molienda mecánica, y se caracterizaron por difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer de transmisión. Como fuente de carbono se usó sucrosa. Los resultados del análisis Rietveld de los difratogramas de rayos X y los de Mössbauer indican que los ortosilicatos cristalizan en la fase monoclinica  $\text{P2}_1/\text{n}$  con tamaños de cristalitos uniforme. La fase prístina  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  tiene carácter paramagnético. Se observa que los ortosilicatos de hierro y litio dopados con níquel,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ , en las condiciones experimentales utilizadas, sufren una reducción carbotérmica. El carbono favorece un ambiente altamente reductor para la formación de fases tipo  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ , en detrimento de la formación óptima de un compuesto del ortosilicato recubierto por carbono.

### PALABRAS CLAVES

Material catódico, batería de ion de litio, Ortosilicato de hierro y litio, reducción carbotérmica, difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer.

### ABSTRACT

Samples of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  and  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  ( $x = 0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  and  $0.30$ ) were prepared via a solid state reaction assisted by mechanical milling and characterized by X-ray diffraction and transmission Mössbauer spectroscopy. Sucrose was used as carbon sources. Rietveld analysis of the X-ray diffratograms and Mossbauer results indicate that the orthosilicates crystallize in as a monoclinic  $\text{P2}_1/\text{n}$

phase with uniform crystallite sizes. The pristine phase  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  is paramagnetic. It is noted that nickel doped lithium iron orthosilicates,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ , in the experimental conditions used, undergo carbothermal reduction. Carbon promotes a highly reductive environment for the formation of such phases  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  impairing optimal formation of a composite of carbon coated orthosilicate.

## KEYWORDS

Cathode material, lithium ion battery, lithium iron orthosilicate, carbothermal reduction, X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.

## INTRODUCCIÓN

El ortosilicato de hierro y litio,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , es uno de los materiales catódicos más prometedores para las baterías de iones de litio de última generación. Posee varias ventajas, incluyendo el precio bajo, la compatibilidad medioambiental y la seguridad térmica intrínseca (Politaev *et al.*, 2007).

Sin embargo, el uso de  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  como un cátodo requiere que su pobre conductividad electrónica sea mejorada (Dominko, 2008). Muchos esfuerzos se han hecho en los últimos años para optimizar el desempeño electroquímico del  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  dopando con impurezas o metales de transición (Deng *et al.*, 2011; Shao & Taniguchi, 2012), el uso de nuevas rutas de síntesis para obtener partículas nanométricas (Cui, 2014; Huang *et al.*, 2010; Gong *et al.*, 2008) o recubrimientos de carbono para mejorar la conductividad de la fase sólida (Chen *et al.*, 2013; Li *et al.*, 2009; Yan *et al.*, 2012, Wu *et al.*, 2012; Shao & Taniguchi, 2012; Qu *et al.*, 2012).

Durante la síntesis se calienta a elevadas temperaturas provocando la pirolisis de los precursores orgánicos a carbono sólido y la formación simultánea de la fase  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ , para obtener un material compuesto  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ . El carbono formado *in situ* aumenta en gran medida la conductividad electrónica del electrodo, por un lado, y suprime eficazmente el crecimiento de grano del  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ .

En este trabajo se presenta el efecto de condiciones excesivas en el método de reducción carbotérmica *in situ* para la síntesis de

compositos de tamaño nanométrico de  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  ( $0 \leq x \leq 0.30$ ). En comunicaciones separadas, reportamos sobre la síntesis y caracterización del  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$  sin carbono. En nuestra estrategia, los materiales precursores se sometieron a una molienda mecánica, luego se mezclaron con sucrosa como fuente de carbono y agente reductor, se realizó un tratamiento de presinterización y calcinación a  $650\text{ }^\circ\text{C}$  en una atmósfera de argón. Aunque la sucrosa se ha utilizado exitosamente por varios grupos de investigación como fuente de carbono para sintetizar el compuesto  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  (Armstrong *et al.*, 2011; Guo *et al.*, 2009; Guo *et al.*, 2010; Zuo *et al.*, 2012), nuestras condiciones experimentales de síntesis condujeron a la formación de fases de impurezas indeseables que compiten con la formación del ortosilicato.

## PARTE EXPERIMENTAL

Ortosilicatos prístinos  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$  fueron preparados mediante de una reacción de estado sólido, asistida por una molienda planetaria, usando cantidades estequiométricas (5, 10, 15, 20 y 30% mol) de los materiales iniciales: metasilicato de litio  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (GFS Chemicals,  $\geq 99.5\%$ ), oxalato de hierro di hidratado  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich Chemistry, 99%) y acetato de níquel tetra hidratado  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (GFS Chemicals,  $\geq 99.9\%$ ).

Los compuestos precursores se molieron en un molino planetario, modelo “Pulverisette 5” de cuatro jarros, durante 36 horas, a una frecuencia de 37 Hz y un vacío de  $2 \times 10^{-2}$  mbar. Todas las moliendas se hicieron a una razón 15:1 (15 gramos de bolas de acero inoxidable por gramo de mezcla).

El producto de la molienda se mezcló con sucrosa  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (GFS Chemicals, 99.5%) como fuente de carbono, para el recubrimiento de las muestras. La masa de sucrosa fue estimada para alcanzar un recubrimiento al 10 % en peso del compuesto final. La sucrosa se macero en un mortero de ágata por media hora en presencia alcohol etílico anhidro (99.9 %  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ). Luego se agregó paulatinamente la mezcla de los precursores (previamente molida) y se continuó la maceración por una hora más.

La mezcla seca fue comprimida en pastillas, a una presión de 750 psi ( $5.17 \times 10^6$  Pa). Las pastillas fueron introducidas en un horno tubular horizontal Hoskins Electric Furnace FD303A y se calentó desde la temperatura ambiente hasta 300°C, a razón de 5 °C/min. A esta temperatura se mantuvieron por una hora para lograr la calcinación total de la sucrosa. Luego se elevó nuevamente la temperatura hasta alcanzar los 650 °C a 10 °C/min. El proceso se llevó a cabo con un flujo de Argón y por un periodo de 12 horas, al cabo del cual se enfrió a una tasa de -10°C/min hasta alcanzar los 25 °C.

La estructura de los ortosilicatos fue examinada mediante un análisis de difracción de rayos X de polvo con un difractómetro modelo X'Pert Pro PanAlytical (con una potencia de 45 kW y una corriente de operación de 40 mA) equipado con una fuente de cobre Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54056$  Å). Todas las medidas de DRX fueron tomadas a temperatura ambiente (298 K) en el rango  $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  a intervalos de 0.02°, en una geometría de Bragg-Brentano. Los refinamientos Rietveld de los difractogramas se hicieron con el software G-SAS (Larson & Von Dreele, 2004), basado en una función de perfil Pseudo Voigt (0.75 Lorentziana y 0.25 Gaussiana). Los archivos de información cristalográfica (CIF) del Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> fueron generados con G-SAS a partir de los resultados estructurales reportados por Mali *et al.* (2011) y Sirisopanaporn *et al.* (2011).

Los espectros Mössbauer se registraron con un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de <sup>57</sup>Co(Rh) de 10 mCi (370 MBq). Los desplazamientos isoméricos se reportan respecto al centroide del  $\alpha$ -Fe a temperatura ambiente. Las evaluaciones se realizaron con el programa Recoil, utilizando líneas de Voigt para los espectros a 298 K.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta el refinamiento Rietveld de la muestra prístina Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> (ortosilicato sin dopar y sin carbono). El mejor ajuste se obtiene al refinar con la fase monoclinica P2<sub>1</sub>/n con  $a = 8.2248(6)$  Å,  $b = 5.0158(2)$  Å,  $c = 8.2279(5)$  Å y  $\beta = 99.1913^\circ$ , en

buen acuerdo con lo reportado en la literatura (Mali *et al.*, 2011; Sirisopanaporn *et al.*, 2011; Nishimura *et al.*, 2008). Todos los picos experimentales están contenidos en el modelo teórico, excepto aquellos que corresponden a otra fase identificada como una impureza de magnetita litiada  $\text{Fe}_{2.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ . El análisis indica que esta impureza está en un 3.32%.

El espectro Mössbauer de la muestra de  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  se presenta la Figura 2. Los parámetros Mössbauer desdoblamiento cuadrupolar (QS = 2.397(2) mm/s) y desplazamiento del centroide (CS = 0.952(1) mm/s), del doblete mayoritario (92.6 %), se asocian al  $\text{Fe}^{2+}$  en un arreglo tetraédrico y confirman la presencia del ortosilicato en la fase monoclinica  $\text{P2}_1/\text{n}$  en acuerdo con los reportes en la literatura (Jugović *et al.*, 2014; Kyu Lee *et al.*, 2013; Lv *et al.*, 2011; Mali *et al.*, 2011; Sirisopanaporn *et al.*, 2011; Nytén *et al.*, 2006).

Mössbauer confirma la presencia de la magnetita litiada superparamagnética que se ajustó con dos singletes muy anchos en la región central del espectro, similarmente a lo que se obtiene para el óxido de hierro litiado  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Fontcuberta & Rodríguez, 1986).

Esta impureza se forma por la inserción de iones de litio en las vacancias de la magnetita pura  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Es una ferrita ferromagnética débil (Betancur *et al.*, 2002) que presenta dos sextetos Mössbauer característicos. En este caso, el aleamiento mecánico produjo superparamagnetismo por reducción del tamaño de grano.

Los difractogramas de las muestras de ortosilicato con carbono  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  se presentan en la Figura 3. Las cantidades de las diversas fases identificadas, según los resultados del refinamiento Rietveld, se resume en la Cuadro 1. La muestra sin níquel recubierta con carbono  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  presenta un porcentaje muy bajo del ortosilicato, cerca de 54.82 %. Si comparamos este porcentaje con el obtenido en la muestra prístina sin carbono  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  (96.68 %), y dado que las dos muestras fueron sintetizadas bajo las mismas condiciones, se infiere que la baja cantidad del ortosilicato se debe a la presencia del carbono.

El compuesto  $\text{FeLiO}_2$  (identificado en  $x=0$  y  $x=0.05$ ) es un óxido metálico de litio muy interesante, ya que también ha sido estudiado como material catódico desde el año 2001 (Obrovac *et al.*, 2001). Además, Vucinic *et al.* (2006) reportaron que este compuesto se obtiene como una segunda fase (impureza) durante la formación de la ferrita litiada  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$ . En esta línea, un resultado curioso es que en las muestras sin carbono  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  (también en  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4$ ) se encontró magnetita litiada, mientras que en las mismas muestras, pero con carbono se encontró  $\text{LiFeO}_2$ . Esto sugiere que la presencia del carbono también inhibe la formación de la  $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{2.5}\text{O}_4$  y favorece la formación de la fase  $\text{LiFeO}_2$ .

Algunos autores (Guo *et al.*, 2009) han reportado que el carbono inhibe el crecimiento del grano de los ortosilicatos. Sin embargo, en este trabajo no se observa una disminución en el tamaño de los cristalitas de las muestras que tiene un valor aproximado de 64 nm. En las muestras  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ , la presencia del níquel promueve la formación de fases Fe-Ni, una disminución en la producción del ortosilicato y persisten cantidades importantes del precursor  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ . Los resultados del refinamiento Rietveld también indican que la presencia del carbono reduce la cantidad efectiva de níquel que logra ingresar a la estructura del ortosilicato, respecto a las muestras sin carbono. En la muestra  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}\text{SiO}_4/\text{C}$  cerca de 0.02 mol ingresó a la estructura, en el  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{SiO}_4/\text{C}$  se alcanzó alrededor de 0.05 mol y en  $\text{Li}_2\text{Fe}_{0.85}\text{Ni}_{0.15}\text{SiO}_4/\text{C}$  sólo un 0.025 mol. Estos bajos niveles de níquel en la estructura del ortosilicato explican los cambios insignificantes en los parámetros de red.

Las cantidades del precursor  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  que se observan en los difractogramas aumentan con el dopado con níquel en la mezcla, lo que sugiere unas condiciones desfavorables a la precipitación del ortosilicato. Los espectros Mössbauer de las muestras  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  a temperatura ambiente se presentan en la Figura 4 y los parámetros hiperfinos obtenidos se resumen en la Cuadro 2.

Mössbauer confirma la presencia del ortosilicato hasta muestras con  $x=0.15$ . No hay presencia del ortosilicato en muestras con  $x \geq 0.20$ . Además, la cantidad de esta fase disminuye abruptamente con el

aumento de níquel en la mezcla inicial, en concordancia con los resultados de DRX.

Cuadro 1. Cantidades (%) de las fases identificadas en el  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ , según el refinamiento Rietveld.

| Fase                                 | x      |        |        |        |        |        |
|--------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                      | 0      | 0.05   | 0.10   | 0.15   | 0.20   | 0.30   |
| $\text{P2}_1/\text{n}$               | 54.82  | 55.43  | 17.93  | 21.22  | ---    | ---    |
| $\text{Li}_2\text{SiO}_3$            | 31.20  | 26.39  | 48.22  | 45.05  | 65.01  | 56.43  |
| $\text{FeLiO}_2$                     | 4.68   | 3.21   | ---    | ---    | ---    | ---    |
| Fe                                   | 9.30   | ---    | ---    | ---    | ---    | ---    |
| $\text{Fe}_{1.76}\text{Ni}_{0.16}$   | ---    | 8.52   | 16.22  | 8.19   | 5.21   | 1.34   |
| $\text{Fe}_2\text{NiO}_4$            | ---    | 4.35   | ---    | ---    | ---    | ---    |
| $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ | ---    | 2.10   | 8.36   | 18.22  | 20.85  | 28.50  |
| $\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}$     | ---    | ---    | 9.27   | 7.32   | 4.00   | 0.65   |
| $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}$     | ---    | ---    | ---    | ---    | 4.93   | 13.08  |
| $\text{Chi}^2$                       | 1.074  | 1.040  | 0.9954 | 0.9961 | 1.011  | 1.113  |
| $\text{R}(\text{F}^2)$               | 0.0936 | 0.0927 | 0.0928 | 0.0606 | 0.0903 | 0.0819 |

El corrimiento isomérico (IS) y el desdoblamiento cuadrupolar del sitio denominado QSD1 confirman que se trata del ortosilicato en la fase monoclinica  $\text{P2}_1/\text{n}$ . El desplazamiento isomérico (0.96 mm/s) corresponde al  $\text{Fe}^{2+}$  en un sitio tetraédrico. Además, no se observa cambios significativos en el desdoblamiento cuadrupolar lo que indica que no se ha modificado la vecindad del hierro  $\text{Fe}^{2+}$ . Esta poca o nula distorsión estructural alrededor del Fe se debe a que muy poco níquel logró incorporarse a la estructura del ortosilicato.

Por otro lado, Mössbauer detecta un fase ferromagnética (sitio HFD1) cuya intensidad disminuye a medida que se aumenta el contenido de níquel, y, como una tendencia opuesta, aparece un sitio paramagnético (sitio S1) caracterizado por un singlete, cuya intensidad crece con la cantidad de níquel. Al comparar los resultados Mössbauer con los de DRX, podemos asociar el sitio ferromagnético a aleaciones Fe-Ni de bajo contenido en níquel,  $\text{Fe}_{1.76}\text{Ni}_{0.16}$  y  $\text{Fe}_{1.4}\text{Ni}_{0.6}$ . Ambas aleaciones son del tipo BCC ( $a = b = c \cong 2.86 \text{ \AA}$ ) con grupo espacial Im-3m, caracterizadas por su naturaleza ferromagnética de alto momento magnético a temperatura ambiente (Kaloshkin *et al.*, 2001; Abdu *et al.*, 2004; Valderruten *et al.*, 2006). Generalmente el campo hiperfino  $H_f$  de estas aleaciones BCC se encuentra cerca de 33 T (Valderruten *et al.*, 2006). La fase paramagnética corresponde al  $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ ,

Cuadro 2. Resultados Mössbauer a temperatura ambiente del ortosilicato  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ .

| x    | Sitio | <CS><br>mm/s | <QS><br>mm/s | $\sigma_\Delta$<br>mm/s | <H><br>T | $\sigma_H$<br>T | A<br>% | $\chi^2_{\text{red}}$ |
|------|-------|--------------|--------------|-------------------------|----------|-----------------|--------|-----------------------|
| 0    | QSD1  | 0.954(5)     | 2.402(9)     | 0.16(1)                 | -        | -               | 20.0   | 2.20                  |
|      | QSD2  | 0.24(4)      | 0.85(7)      | 0.37(62)                | -        | -               | 5.0    |                       |
|      | HFD1  | -0.002(1)    | 0.003(1)     | -                       | 32.8(1)  | 0.46(3)         | 75.0   |                       |
| 0.05 | QSD1  | 0.965(4)     | 2.396(8)     | 0.11(1)                 | -        | -               | 43.1   | 2.02                  |
|      | QSD2  | 0.29(3)      | 0.67(3)      | 0.8(17)                 | -        | -               | 18.7   |                       |
|      | S1    | -0.05(2)     | -            | -                       | -        | -               | 5.6    |                       |
|      | HFD1  | 0.005(5)     | -0.000(5)    | -                       | 33.3(1)  | 0.77(6)         | 32.6   |                       |
| 0.10 | QSD1  | 0.970(4)     | 2.389(8)     | 0.18(2)                 | -        | -               | 19.7   | 1.64                  |
|      | S1    | -0.065(1)    | -            | -                       | -        | -               | 39.7   |                       |
|      | HFD1  | 0.028(3)     | 0.003(3)     | -                       | 33.8(3)  | 1.16(4)         | 40.6   |                       |
| 0.15 | QSD1  | 0.985(2)     | 2.40(3)      | 0.18(3)                 | -        | -               | 16.3   | 1.44                  |
|      | QSD2  | 0.36(11)     | 1.04(21)     | 0.32(13)                | -        | -               | 4.6    |                       |
|      | S1    | -0.04(7)     | -            | -                       | -        | -               | 39.1   |                       |
|      | HFD1  | 0.016(3)     | -0.014(3)    | -                       | 33.6(1)  | 0.81(6)         | 40.0   |                       |
| 0.20 | QSD2  | 0.23(2)      | 0.83*        | 0.09(7)                 | -        | -               | 4.6    | 1.50                  |
|      | S1    | -0.061(1)    | -            | -                       | -        | -               | 78.6   |                       |
|      | HFD1  | 0.042(12)    | -0.02(1)     | -                       | 33.7(1)  | 1.28(14)        | 16.8   |                       |
| 0.30 | S1    | -0.035(3)    | -            | -                       | -        | -               | 81.3   | 0.79                  |
|      | HFD1  | -0.07(77)    | -0.13(74)    | -                       | 23.1(50) | 10.4(45)        | 18.7   |                       |

<CS>: corrimiento isomérico con respecto al  $\alpha$ -Fe

<QS>: valor promedio del desdoblamiento cuadrupolar del sitio cuadrupolar

< $\epsilon$ >: valor promedio del corrimiento cuadrupolar del sitio magnético

<H>: valor promedio del campo hiperfino magnético del sitio

$\sigma$ : anchura gaussiana (desviación estándar) del sitio cuadrupolar o magnético

A: contribución del sitio al área del espectro.

\*Parámetro fijo durante el ajuste.



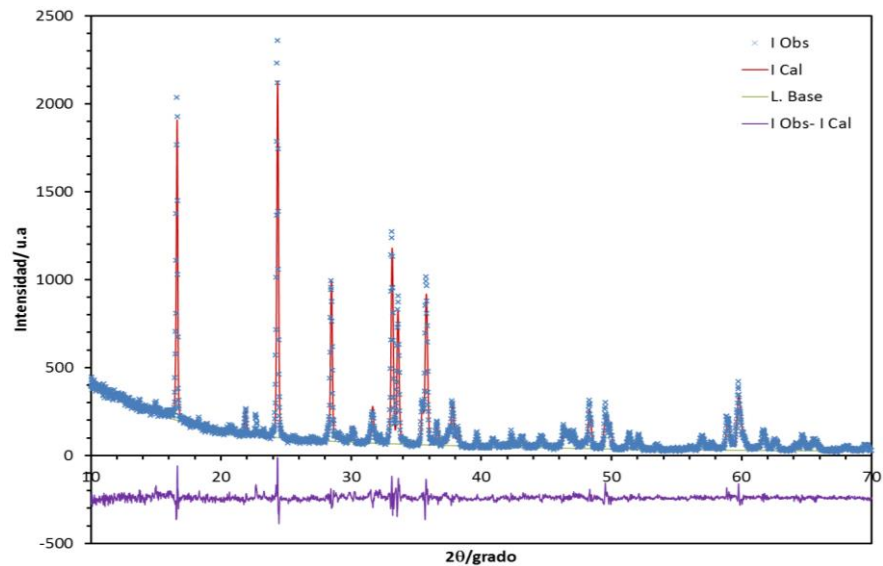


Fig. 1 Patrón de difracción de rayos X del compuesto prístino  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  experimental (x) y calculado (-) basado en un refinamiento Rietveld.  $\chi^2 = 1.364$  y  $R(F^2) = 0.0932$ .

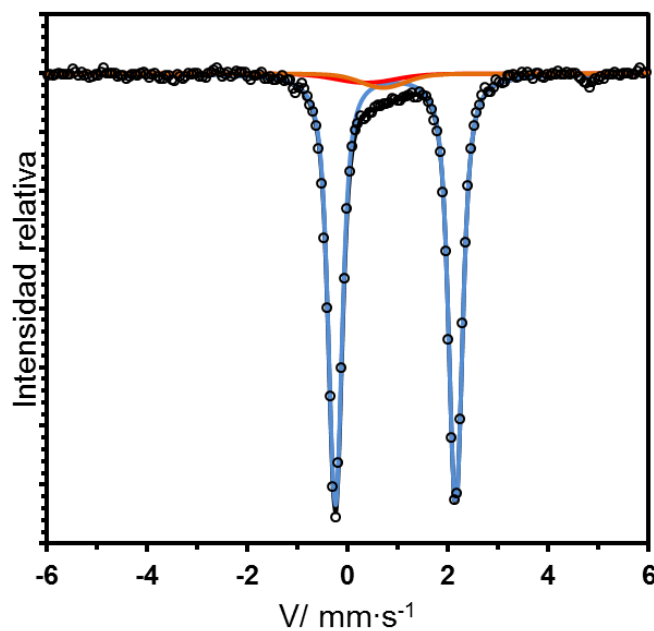


Fig. 2. Espectro Mössbauer a 295 K de una muestra de  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ .

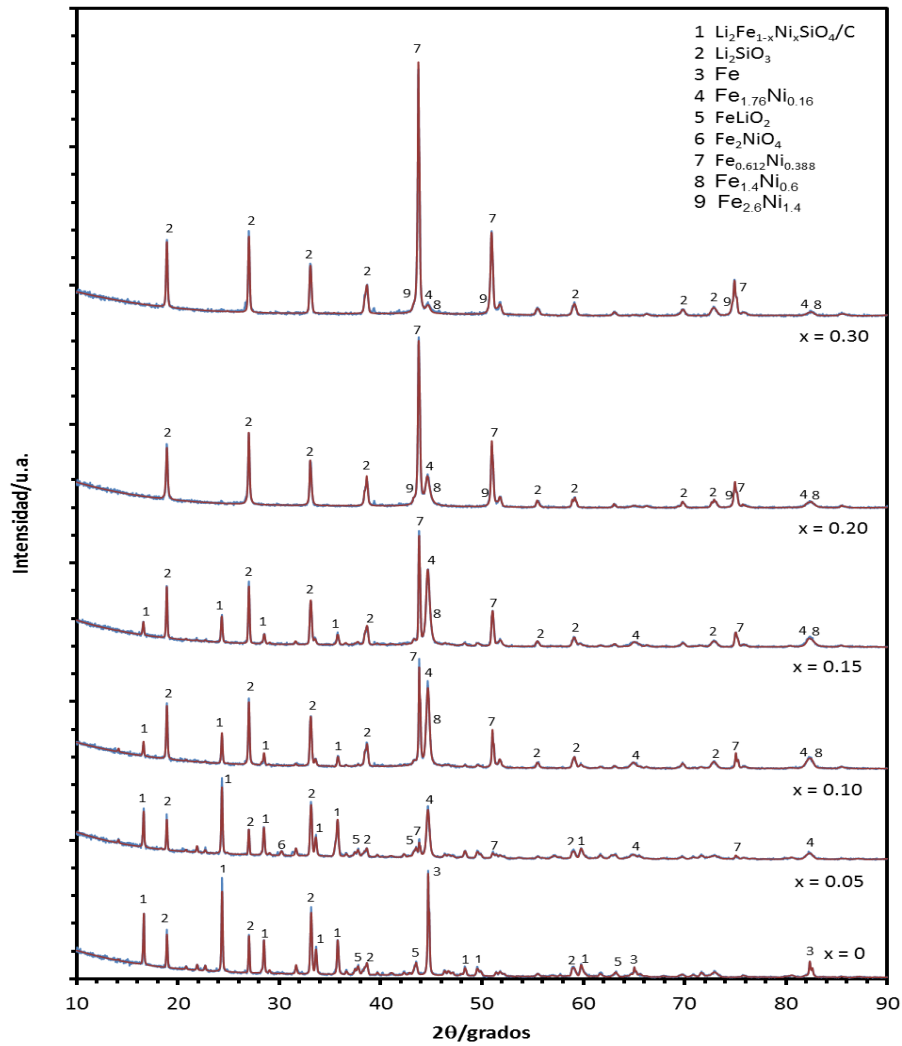


Fig. 3. Patrón de DRX de ortosilicatos  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  con diferentes cantidades de níquel.

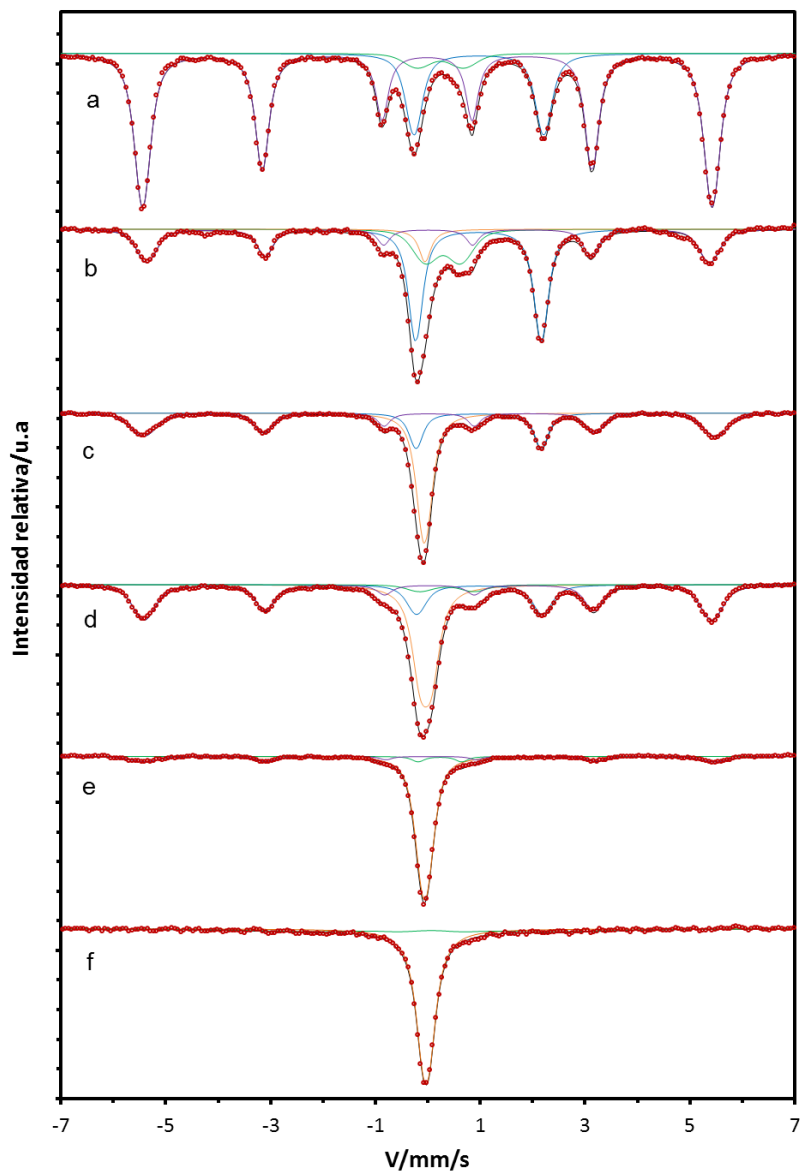


Fig. 4. Espectros Mössbauer a 295 K de muestras de  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$ .

principalmente, pero también contribuye la fase  $\text{Fe}_{2.6}\text{Ni}_{1.4}$ , en  $x = 0.20$  y  $x = 0.30$ . Ambas son aleaciones ricas en níquel y se reportan como fases  $\gamma$ (FCC).

Se ha reportado (Kaloshkin *et al.*, 2001; Abdu *et al.*, 2004; Valderruten *et al.*, 2006) que las aleaciones Fe-Ni ricas en Ni, generalmente, exhiben la coexistencia de ferromagnetismo y paramagnetismo a temperatura ambiente. La fase ferromagnética presenta un campo hiperfino  $H_f$  próximo a 30 T, mientras que la fase paramagnética se caracteriza por un singlete con CS dentro del rango  $(-0.05 \pm 0.01)$  mm/s. Abdu *et al.* (2004) atribuyen la coexistencia del ferromagnetismo (sextete) y el paramagnetismo (singlete) a una segregación en dos fases  $\gamma$ (FCC) –una rica en Ni (ferromagnética) y otra rica en Fe (paramagnética)- favorecidas por la difusión atómica a nivel de grano, fuertemente dependiente de la temperatura. Este grupo de investigadores encontró la coexistencia de ferromagnetismo y paramagnetismo en las aleaciones  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0.21, 24$  y  $27$ ) producido por aleamiento mecánico AM a temperatura ambiente. Abdu *et al.* (2004) calentaron las aleaciones  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  a  $650^\circ\text{C}$  por una hora y reportaron la desaparición de la fase ferromagnética y el incremento de la fase paramagnética. Nuestros resultados indican que a temperatura ambiente estas aleaciones ricas en Ni (tipo  $\text{Fe}_{0.612}\text{Ni}_{0.388}$ ) pueden manifestar sólo su carácter paramagnético. No se observa campos hiperfinos cercanos a 30 T, lo que descarta la presencia de ferromagnetismo en estas aleaciones.

Las reducciones carbotérmicas están ampliamente documentadas, se han utilizado en la industria para reducir óxidos metálicos a metales puros (Evans & DeJonghe, 1991). En los métodos de síntesis de materiales para electrodos de baterías de ion de litio frecuentemente se utiliza un exceso de carbono, sea mediante el uso de compuestos orgánicos (oxalatos o acetatos) que contienen carbono o por su aplicación directa, en condiciones reductoras. Esto permite la reducción selectiva de algunos precursores (e.g.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Qu *et al.*, 2012) y proporciona un pequeño exceso de carbono residual (Armstrong *et al.*, 2011; Zhang *et al.*, 2010; Deng *et al.*, 2011). Si la temperatura de calcinación está cerca o es mayor que la requerida para la reducción de los materiales precursoras o formados en la ruta sintética, las

condiciones de reducción se extreman posibilitando la reducción de los cerámicos a metales (Barker *et al.*, 2003).

De los resultados se colige que los ortosilicatos de hierro y níquel,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ , son propensos a experimentar una reducción carbotérmica. La reacción entre el carbono y  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$  resulta en la oxidación del carbono a CO o  $\text{CO}_2$  y la reducción de los iones de Fe y Ni en la red para formar aleaciones de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$ . Este tipo de reacciones se ha utilizado recientemente para reducir  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  para formar  $\text{LiFePO}_4$  a partir de precursores de  $\text{Fe}^{3+}$ , en los que se controla cuidadosamente la presión parcial de oxígeno y la temperatura para inhibir la formación de fosfuro de hierro (Barker *et al.*, 2003). Las altas temperaturas resultan en la reducción a  $\text{Fe}_2\text{P}$  cuando grandes cantidades de carbono están presentes (Ellis *et al.*, 2007). Zuo et al. (2012) reportan que la presencia de carbono previene la oxidación del  $\text{Fe}^{2+}$  y facilita la reducción del  $\text{Fe}^{3+}$ .

## CONCLUSIONES

Se prepara un material compuesto de  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  por un método de estado sólido usando sucrosa como fuente de carbono. Las temperaturas de calcinación resultaron ser severas, por lo que los ortosilicatos sufrieron una reducción carbotérmica, formándose aleaciones metálicas de  $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x$  como fases predominantes en el material.

Se propone que los tiempos y temperaturas de calcinación sean disminuidos, de manera tal que se mantenga la integridad estructural del material compuesto  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  que consista del ortosilicato dopado con níquel,  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{SiO}_4$ , con un recubrimiento conductor de carbono.

## AGRADECIMIENTOS

Uno de los autores, MJ, agradece el apoyo de SENACYT por su ayuda a través del proyecto APY-GC10 OO4 B para realización de una “pasantía para la generación de capacidades científicas y tecnológicas en la mecano-síntesis y caracterización de materiales cristalinos y nanoestructurados” en la Universidad del Valle en Colombia.

## REFERENCIAS

Abdu, Y., T. Ericsson & H. Annersten. 2004. Coexisting antiferromagnetism and ferromagnetism in mechanically alloyed Fe-rich Fe–Ni alloys: implications regarding the Fe–Ni phase diagram below 400 °C. *J. Magn. Magn.Mater.* 280: 395–403.

Armstrong, A. R., N. Kuganathan, M. S. Islam & P. G. Bruce. 2011. Structure and lithium transport pathways in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathodes for lithium batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 133(33): 13031-13035.

Barker, J., M., Y. Saidi & J.L. Swoyer. 2003. Lithium Iron(II) Phospho-olivines Prepared by a Novel Carbothermal Reduction Method. *Electrochem. Solid-State Lett.* 6(3): A53-A55.

Betancur, J., J. Restrepo, O. Arnache, J. Mazo-Zuluaga, A. Morales, C. Barrero & A. Bohórquez. 2002. Análisis Mössbauer de la Transformación Hematita a Magnetita bajo tratamiento térmico en atmósfera controlada. *Rev. Colomb. Fis.* 34: 410-414.

Chen, W.H., M. Lan, D. Zhu, C. Wang, S. Xue, C.C. Yang, Z.X. Li, J. Zhang & L.W. Mi. 2013. Synthesis, characterization and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  for lithium-ion batteries *RSC Advances* 3: 408-412.

J. Cui, C. Qing, Q. Zhang, C. Su, X. Wang, B. Yang & X. Huang. 2014. Effect of the particle size on the electrochemical performance of nano- $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composites. *Ionics* 20: 23-28.

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

Dominko, R., D.E. Conte, D. Hanzel, M. Gaberscek & J. Jamnik. 2008. Impact of synthesis conditions on the structure and performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . *J. Power Sources* 178: 842-847.

Ellis, B., P. Subramanya Herle, Y.-H. Rho, a L. F. Nazar, R. Dunlap, Laura K. Perry & D. H. Ryan. 2007. Nanostructured materials for

lithium-ion batteries: Surface conductivity vs. bulk ion/electron transport. *Faraday Discuss.* 134: 119–141.

Evans, J.W & L. C. DeJonghe. 1991. *The Production of Inorganic Materials*, Macmillan, New York. p. 64.

Fontcuberta, J., & J. Rodríguez. 1986. Structural and magnetic characterization of the lithiated iron oxide  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *J. Appl. Phys.*, 59, 1918-1926.

Gong, Z.L., Y.X. Li, G.N. He, J. Li & Y. Yang. 2008. Nanostructured  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Electrode Material Synthesized through Hydrothermal-Assisted Sol-Gel Process. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11 A60-A63.  
Guo, H., X. Cao, X. Li, L. Li, X. Li, Z. Wang, W. Peng & Q. Li. 2010. Optimum synthesis of  $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SiO}_4/\text{C}$  cathode for lithium ion batteries. *Electrochim. Acta* 55(27): 8036-8042.

Guo, H., K. Xiang, X. Cao, X. Li, Z. Wang & L. Li. 2009. Preparation and characteristics of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composite for cathode of lithium ion batteries. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 19: 166-169.

Huang, X., X. Li, X. Wang, H. Pan, Z. Qu, M. & Z. Yu. 2010. Synthesis and electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  as cathode material for lithium batteries, *Solid State Ionics* 181: 1451-1455.

Jugović, D., M. Milović, V.N. Ivanovski, M. Avdeev, R. Dominko, B. Jokić, & D. Uskoković. 2014. Structural study of monoclinic  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. *J. Power Sources* 265: 75-80.

Kaloshkin, S., V. Tcherdyntsev, I. Tomilin, Y. Baldokhin & Shelekhov, E. (2001). Phase transformations in Fe–Ni system at mechanical alloying and consequent annealing of elemental powder mixtures. *Physica B: Condensed Matter* 299: 236–241.

Lee, I.K., S.J. Kim, T. Kouh & C.S. Kim. 2013. Mössbauer analysis of silicate  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  and delithiated  $\text{Li}_{2-x}\text{FeSiO}_4$  ( $x=0.66$ ) compounds. *J. Appl. Phys.* 113: 17E306.

- Larson, A., & R. Von Dreele. 2004. General Structure Analysis System (GSAS), Los Alamos National Laboratory Report. LAUR, 86-748.
- Li, L.M., H.J. Guo, X.H. Li, Z.X. Wang, W.J. Peng, K.X. Xiang & X. Cao. 2009. Effects of roasting temperature and modification on properties of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  cathode  
J. Power Sources 189: 45-50.
- Lv, D., W. Wen, X. Huang, J. Bai, J. Mi, S. Wu & Y. Yang. 2011. A novel  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composite: Synthesis, characterization and high storage capacity. J. Mater. Chem. 21: 9506-9512.
- Mali, G., C. Sirisopanaporn, C. Masquelier, D. Hanzel & R. Dominko. 2011.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Polymorphs Probed by  $^6\text{Li}$  MAS NMR and  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectroscopy. Chem. Mater. 23: 2735–2744.
- Nishimura, S., S. Hayase, R. Kanno, M. Yashima, N. Nakayama & A. Yamada. 2008. Structure of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . J. Am. Chem. Soc. 130: 13212–13213.
- Nytén, A., S. Kamali, L. Häggström, T. Gustafsson & J. Thomas. 2006. The lithium extraction/insertion mechanism in  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ . J. Mater. Chem. 16: 2266–2272.
- Obrovac, M., R. Dunlap, R. Sanderson & J. Dahn. 2001. The Electrochemical Displacement Reaction of Lithium with Metal Oxides. J. Electrochem. Soc. 148: A576-A588.
- Politaev, V., A. Petrenko, V. Nalbandyan, B. Medvedev & E. Shvetsova. 2007. Crystal structure, phase relations and electrochemical properties of monoclinic  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ . J. Solid State Chem. 180: 1045–1050.
- Qu, L., S.H. Fang, L. Yang & S.I. Hirano. 2012.  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  cathode material synthesized by template-assisted sol-gel process with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  microsphere. J. Power Sources 217: 243-247.



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

Sirisopanaporn, C., C. Masquelier, P. Bruce, A. Armstrong, & Dominko, R. (2011). Dependence of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Electrochemistry on Structure. *J. Am. Chem. Soc.* 133: 1263–1265.

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

Vucinic, M., B. Antic, J. Blanusa, S. Rakic, A. Kremenovic, A. Nikolic & A. Kapor. 2006. Formation of nanosize Li-ferrites from acetylacetonato complexes and their crystal structure, microstructure and order–disorder phase transition. *Appl. Phys. A*, 82: 49–54.

Wu, X.Z., X. Jiang, Q.S. Huo & Y.X. Zhang. 2012. Facile synthesis of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$  composites with triblock copolymer P123 and their application as cathode materials for lithium ion batteries *Electrochim. Acta* 80: 50-55.

Yan, Z., S. Cai, L. Miao, X. Zhou & Y. Zhao. 2012. Synthesis and characterization of in situ carbon-coated  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  cathode materials for lithium ion battery. *J. Alloys Compd.* 511(1): 101-106.

Zhang, S., C. Deng, B. Fu, S. Yang & L. Mab. 2010. Doping effects of magnesium on the electrochemical performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  for lithium ion batteries. *J. Electroanal. Chem.* 644: 150–154.

Zuo, P., T. Wang, G. Cheng, X. Cheng, C. Du & G. Yin. 2012 Effects of Carbon on Structure and Electrochemical Performance of  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  Cathode Materials for Lithium-ion Batteries *RSC Adv.* 2: 6994-6998.

***Recibido diciembre de 2013, aceptado junio de 2014.***