



OBTENCIÓN DEL MATERIAL CATÓDICO TIPO ESPINELA (LiMn₂O₄): OPTIMIZACIÓN POR REACCIONES EN ESTADO SOLIDO

José L. Flores^a, Eduardo Palenque^b, Mario Blanco^c, Saúl Cabrera^a

^aLaboratorio de Materiales, Catálisis y Petroquímica, Instituto de Investigaciones Químicas; ^bLaboratorio de la Materia Condensada, Instituto de Investigaciones Físicas; ^cInstituto de Investigaciones Geológicas y de Medio Ambiente Universidad Mayor de San Andrés

Keywords: Spinel, Cathode, Solid State

ABSTRACT

We optimized the purity in lithium manganese oxide (Spinel or LiMn₂O₄) cathode material, using the response surface methodology (MSR), in function of the variables (temperature and time) in solid state reactions. The obtained product has been optimized at 782 °C and 12.8 hours of reaction in air atmosphere, this product have a purity of 99.4 ± 0.4%, with a particle diameter in order of 6 ± 1 μm, and a surface area 1.015 m²/g, the conductance is 1.57 × 10⁻³ S/m, with a specific capacity of 116 mA - hr/g, these parameters are comparable with commercial LiMn₂O₄ cathode materials for LIB. The kinetic study of the reaction has an expression of velocity $\frac{d\alpha}{dt} = 3,84 \times 10^{10} (1 - \alpha)^2, 03. e^{-128.050/RT}$. In function of this results optimized, a product flow diagram for processing of 2.500 metric tons for year has been proposed for obtain the LiMn₂O₄.

*Corresponding author: saulcabreram@hotmail.com

RESUMEN

Se ha optimizado la pureza en el material catódico óxido de manganeso litio (LiMn₂O₄) obtenido, utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR), en función de las variables (temperatura y tiempo) en reacciones en estado sólido. El producto optimizado ha sido obtenido a 782°C y 12,8 horas de reacción en atmosfera de aire, con una pureza de 99,4±0,4 %, con un diámetro de partícula es en el orden de 6 ± 1μm, y un área superficial de 1,015 m²/g, el comportamiento eléctrico del material muestra una conductancia de 1,57×10⁻³ S/m, con una capacidad específica de carga de 116 mA-h/g, estos parámetros son comparables con materiales catódicos comerciales de LiMn₂O₄ para LIB. El estudio cinético del proceso de reacción permitió calcular la expresión de la velocidad de reacción $\frac{d\alpha}{dt} = 3,84 \times 10^{10} (1 - \alpha)^2, 03. e^{-128.050/RT}$, a partir de los resultados obtenidos para el producto optimizado se propone un diagrama de flujo que permita el procesado de 2.500 toneladas métricas anuales de LiMn₂O₄.

INTRODUCCION

Las grandes reservas de Litio tipo evaporítico en Bolivia están permitiendo el desarrollo de una industria productiva de valor agregado alineada a la producción de Carbonato de Litio y derivados, la cual pretende consolidar el proceso con la producción de Baterías de Ion Litio (BIL) (1). En ellas, el cátodo, ánodo y electrolito son los componentes de mayor interés por su elevado costo, y su importancia la definir las características de potencia en las BIL (2). Inicialmente, el Oxido de Cobalto Litio (LiCoO₂) fue el material catódico más utilizado, pero por su alto costo y alto nivel de contaminación, hoy en el día, está siendo poco a poco sustituido en el mercado por tres tipos de materiales LiNiO₂, LiMn₂O₄ y LiFePO₄ (3).

Las reservas de minerales en el país caracterizadas, permiten sugerir que Bolivia podría centrarse en la producción de tres tipos de materiales catódicos altamente comerciales (LiMMn₂O₄, con M = nada, o Niquel, y LiFePO₄) (4). Entre



ellos, el que presenta un mayor potencial, por sus procesos de obtención sencillo y económico, es el LiMn_2O_4 , en consecuencia, este trabajo estudia el proceso térmico de obtención de la espinela LiMn_2O_4 , la optimización del producto en función de temperatura y tiempo, su comportamiento cinético, y las características estructurales, químicas, físicas y electroquímicas del material optimizado. Finalmente, se hace una evaluación preliminar de proceso industrial, para la producción de 2500 toneladas del material.

RESULTADOS Y DISCUSION

I. Optimización de temperatura (T) y tiempo (t) en el proceso de síntesis por el método de la superficie de respuesta

En la optimización del proceso de síntesis del óxido de manganeso litio se identificó como señal de respuesta la pureza (la cual incluye la cristalinidad del LiMn_2O_4), en función de la temperatura (T) y el tiempo (t), desarrollándose inicialmente un modelo de primer orden en un diseño 2^2 (Tabla N° 2). Los resultados obtenidos a partir de los espectros de difracción de rayos X de los productos obtenidos (Figura N°1) han permitido calcular la pureza de los productos obtenidos (Tabla N° 2).

Tabla N° 2. Primer diseño experimental - resultados

Nombre	Diseño	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Pureza [%]
LMO-11	(-1,-1)	700	1	88,39
LMO-12	(+1,-1)	950	1	79,27
LMO-13	(-1,+1)	700	20	92,76
LMO-14	(+1,+1)	950	20	89,47
LMO-15	(0,0)	825	10	96,56
LMO-16	(0,0)	825	10	96,71

Los puntos obtenidos permitieron calcular, por el método matricial ($\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \boldsymbol{\beta} + \mathbf{e}$, donde Y corresponde al vector variables respuestas, X es la matriz de diseños, $\boldsymbol{\beta}$ es el vector de los parámetros del modelo y \mathbf{e} es el vector de errores), las constantes del modelo lineal propuesto, comprobándose mediante un análisis de curvatura si el modelo de primer orden es el adecuado. Donde, todos los valores de los coeficientes del modelo de primer orden son significativos, obteniéndose la ecuación:

$$\mathbf{Y} = 90,527 - 3,103\mathbf{X}_1 + 3,643\mathbf{X}_2 \quad (1)$$

Además, el hecho de tener replicas en los puntos centrales permitieron obtener una estimación de la varianza σ^2 independientemente del modelo seleccionado.

$$\text{varianza}(\boldsymbol{\beta}) = \sigma^2 \cdot (\mathbf{X}^T \cdot \mathbf{X})^{-1} = \begin{bmatrix} 0,834 \\ 1,251 \\ 1,251 \end{bmatrix}$$

Donde \mathbf{X}_1 es la temperatura y \mathbf{X}_2 es el tiempo en unidades codificadas. Para estimar si el modelo representa una buena aproximación a la respuesta, se ha planteado una test de hipótesis, donde se evalúa la t de student con $t_{\text{calc}}=2,115 < t_{\text{teórico}}$. Los resultados han demostrado que a un se está muy lejos de la región óptima, porque las respuestas obtenidas están muy lejos de tener el valor deseado.

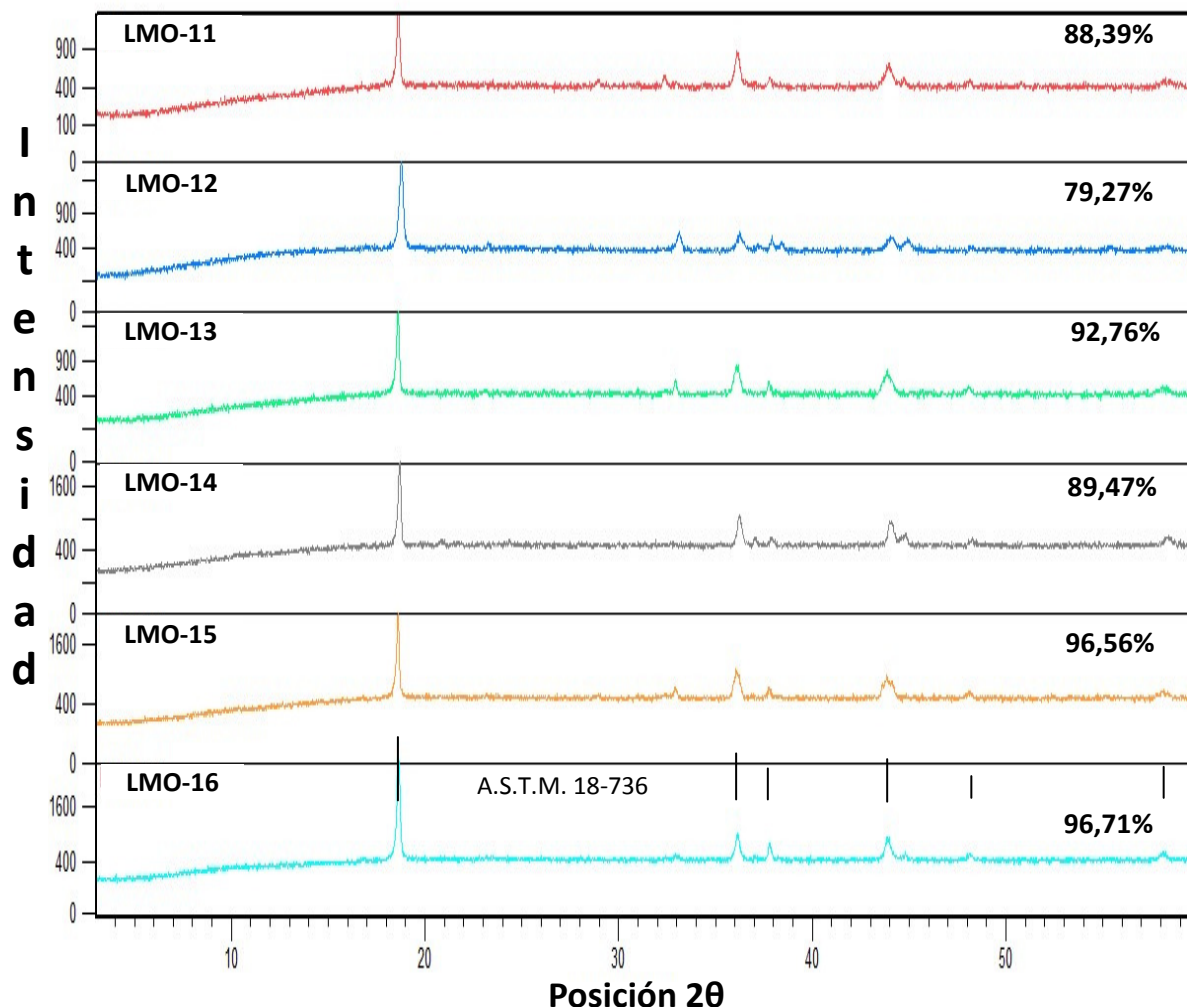


Figura N° 1. Espectros de Difracción de rayos X de las muestras sintetizadas en el primer diseño experimental

Para optimizar los productos obtenidos, de la ecuación experimental de primer orden se encontró el camino de máximo incremento en la pureza, en la dirección $d = (-3.103, 3,643)$, obtenida derivando la ecuación 1 parcialmente respecto sus variables. Este nuevo diseño experimental presenta siete nuevos experimentos en función a la temperatura y tiempo (Tabla N° 3), donde se han obtenido mayores órdenes de pureza para el LiMn_2O_4 (Figura No 2, Tabla N° 3).

Tabla N° 3. Segundo diseño experimental

Experimento.	Diseño	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Pureza [%]
LMO-21	(-1,-1)	750	5	92,76
LMO-22	(+1,-1)	800	5	97,78
LMO-23	(-1,+1)	750	15	96,71
LMO-24	(+1,+1)	800	15	98,01
LMO-25	(0,0)	775	10	98,34
LMO-26	(0,0)	775	10	98,34
LMO-27	(0,0)	775	10	98,34

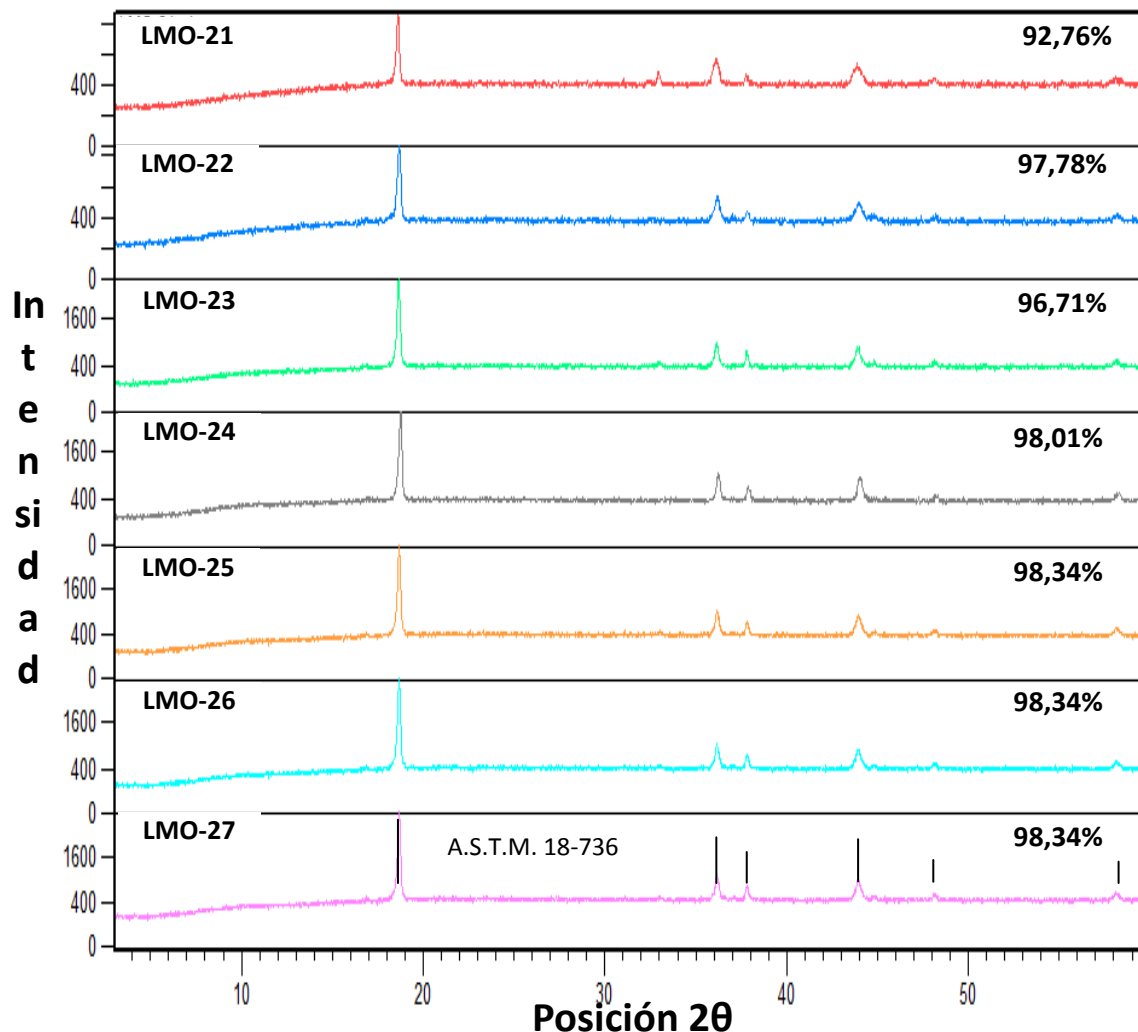


Figura N° 3. Espectros de DRX de las muestras sintetizadas en el segundo diseño experimental

A partir de los resultados, se desarrollo una aproximación a un modelo de diseño central compuesto (el cual añade un diseño factorial y un diseño estrella). El número de pruebas complementarias sugeridas por este análisis son siete, donde a partir de las señales de difracción de rayos X se determinaron la pureza de los productos obtenidos (Tabla N° 4, Figura N° 4).

Tabla N° 4. Condiciones experimentales y resultados obtenidos tercer diseño experimental

Experimento	Diseño	Temperatura [°C]	Tiempo [h]	Pureza [%]
LMO-28	$(-\sqrt{2}, 0)$	739	10	96,78
LMO-29	$(\sqrt{2}, 0)$	810	10	98,43
LMO-210	$(0, -\sqrt{2})$	775	13	98,01
LMO-211	$(0, \sqrt{2})$	775	17	99,41
LMO-212	(0,0)	775	10	99,06
LMO-213	(0,0)	775	10	99,06
LMO-214	(0,0)	775	10	99,06

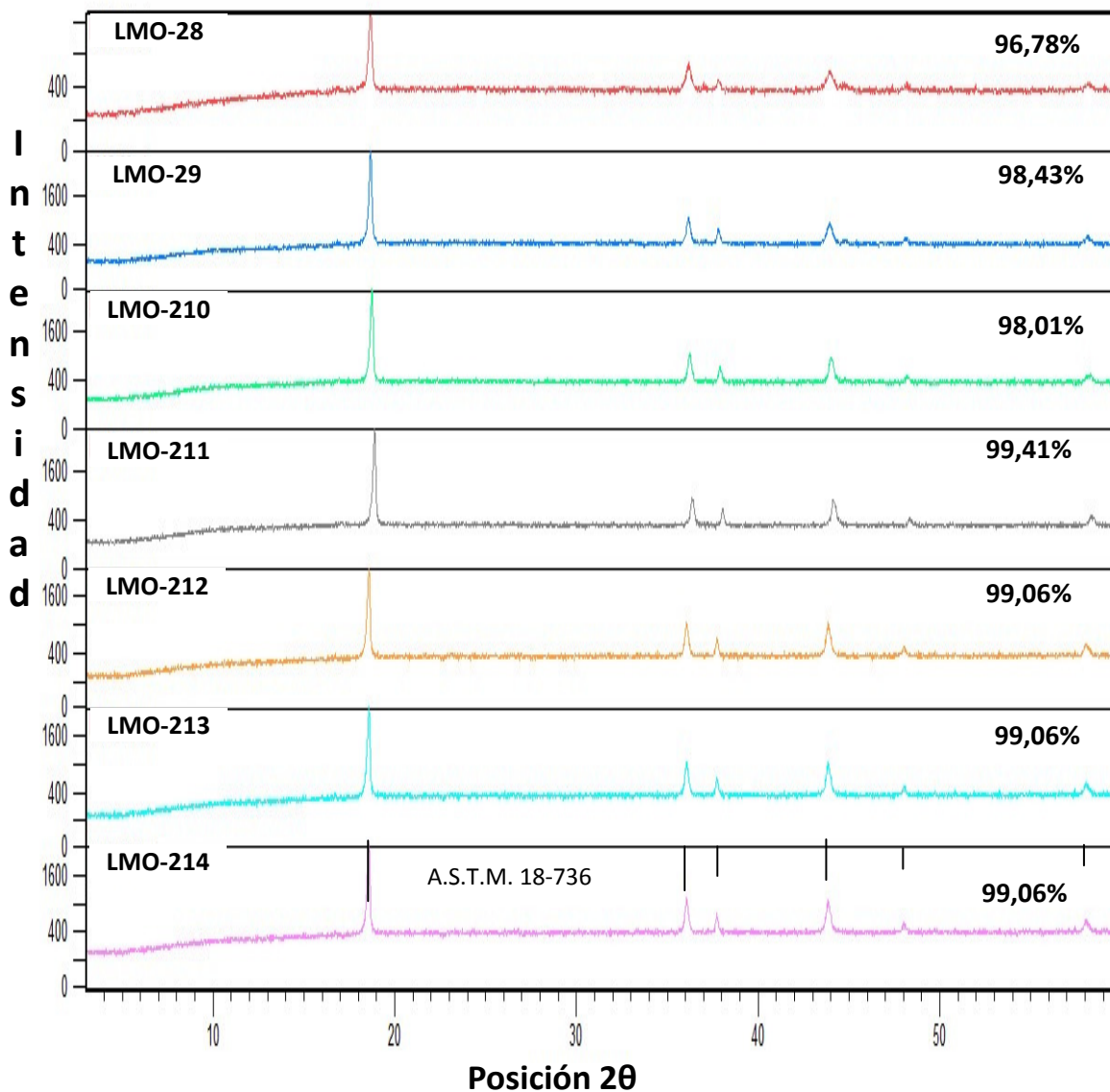


Figura N° 4. DRX de las muestras sintetizadas para el segundo diseño experimental

Finalmente, a partir de los resultados obtenidos en los anteriores diseños experimentales (Tablas N° 3 y 4) se estimó un modelo de segundo orden (por el método de mínimos cuadrados).

$$Y = 98,7 + 1,082X_1 + 0,77X_2 - 0,93X_1X_2 - 1,008X_1^2 - 0,456X_2^2 \quad (2)$$

Donde X_1 es la temperatura y X_2 es el tiempo.

Esta ecuación, a partir de un análisis canónico de superficie, permite tener una referencia aproximada de las condiciones óptimas para obtenerte la máxima pureza en LiMn_2O_4 . Adicionalmente, a partir de los resultados obtenidos, y definiendo las variables naturales del sistema, dan la ecuación:

$$\text{Pureza} = -964,663 + 2,618T + 6,284t - 7,44 \cdot 10^{-3}T \cdot t - 1,613 \cdot 10^{-3}T^2 - 0,0182t^2 \quad (3)$$

Donde T y t son la Temperatura expresado en °C y el tiempo en horas respectivamente, del análisis gráfico, como matemático por derivación para el análisis de máximos y mínimos, se observa que las curvas de nivel son

concéntricas y aumentan conforme se acercan al punto central, donde se identifica, la condición óptima en cuanto a pureza máxima, con valores de: **775 °C y 13 h**.

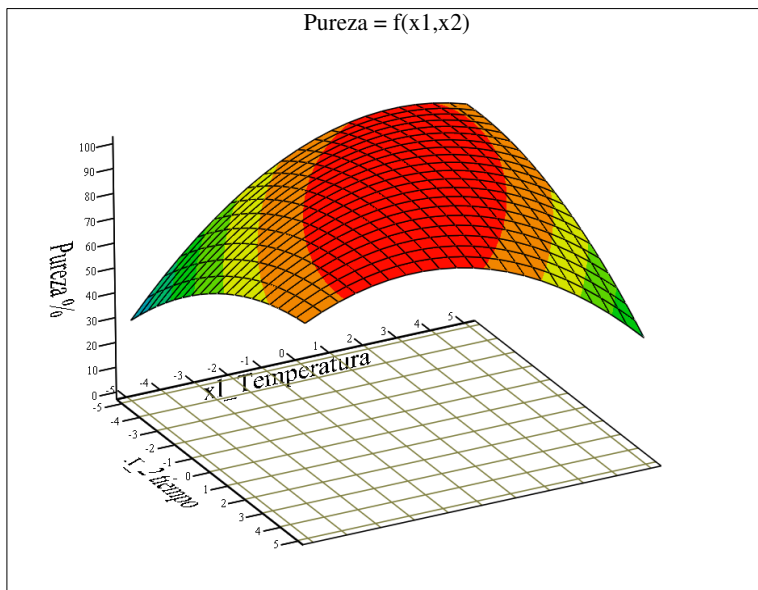


Figura N° 5. Superficie de respuesta tridimensional donde se indica la pureza esperada como una función de la temperatura X_1 y el tiempo X_2 con la ec. (2).

Las coordenadas del punto crítico en unidades originales, así como el valor estimado de la pureza están dadas en la Tabla N° 6. La prueba de significación - t de student ($t_{\text{calculado}}=1,745$) sugiere que el modelo de segundo orden propuesto es confiable.

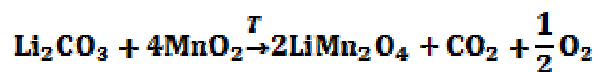
Tabla N° 6. Condiciones óptimas para el punto crítico de síntesis del LiMn_2O_4

Temperatura, °C	781 ± 7
Tiempo, h	$12,8 \pm 0,1$
Pureza esperada, %	$99,07 \pm 0,72$

II. Estudio cinético de obtención del LiMn_2O_4 en las condiciones optimizadas de síntesis

La curva de análisis térmico diferencia – ATG (Figura N° 6), y datos obtenidos desde los espectros de difracción de rayos X (Figura N° 7) permite identificar el comportamiento de las reacciones que se desarrollan en el proceso térmico de síntesis del material catódico LiCo_2O_4 , desde los reactivos de partida $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-MnO}_2$.

La reacción química general para una relación atómica Li:Mn=1:2 es la siguiente:



La curva TGA para la mezcla estequiométrica $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-MnO}_2$ a 10 °C/min (Figura N° 7) muestra una primera pérdida de masa entre 180 y 400°C (12%), en este rango se identifica por DRX (Figura N° 8) estrictamente la desaparición de las señales características del Li_2CO_3 , pero la intensidad de las señales del MnO_2 permanecen con muy poca pérdida de intensidad, con señales de muy poca intensidad correspondientes al LiMn_2O_4 , estos resultados confirman que en este rango de temperatura la reacción fundamental es la descomposición del grupo carbonato, favorecida por la presencia del oxígeno del aire presente, pero por otro lado se tiene en menor medida la reacción de autorreducción del MnO_2 desde Mn^{4+} a Mn^{3+} que por causa de la presencia de Li^+ se inicia la formación del LiMn_2O_4 .

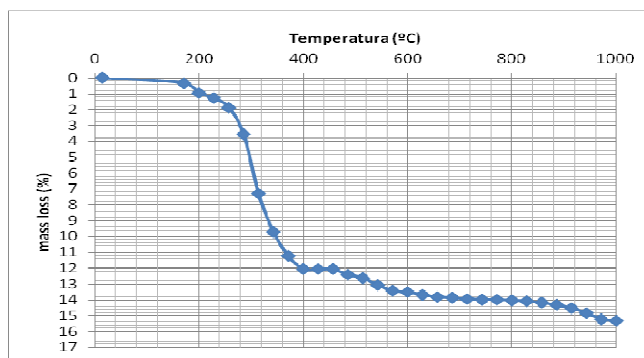


Figura N° 7. TGA de los precursores de LiMn_2O_4 a

Para el rango de 400 a 650°C, se presenta una segunda pérdida de masa equivalente al 2% del peso total, donde las señales de DRX permiten identificar la formación de la fases de LiMn_2O_4 ($\cong 80\%$) y en menor medida la fase de Mn_2O_3 ($\cong 20\%$), con la desaparición por completo de las señales del MnO_2 .

Para el rango de 650 a 850°C, no se identifica ninguna pérdida de masa, pero se consolida la formación de la fase de interés, definida por las señales características de la fase LiMn_2O_4 , como fase mayoritaria (Figura N°8) (5).

Finalmente, para el rango de 850 a 1000°C, se identifica una tercera pérdida de masa (1%), con la disminución de las señales de la fase de interés ($\cong 80\%$), donde, por encima de la temperatura denominada *temperatura crítica superior* T_{c1} , el LiMn_2O_4 empieza a descomponerse [6] dando lugar a la formación de Li_2MnO_3 ($\cong 20\%$).

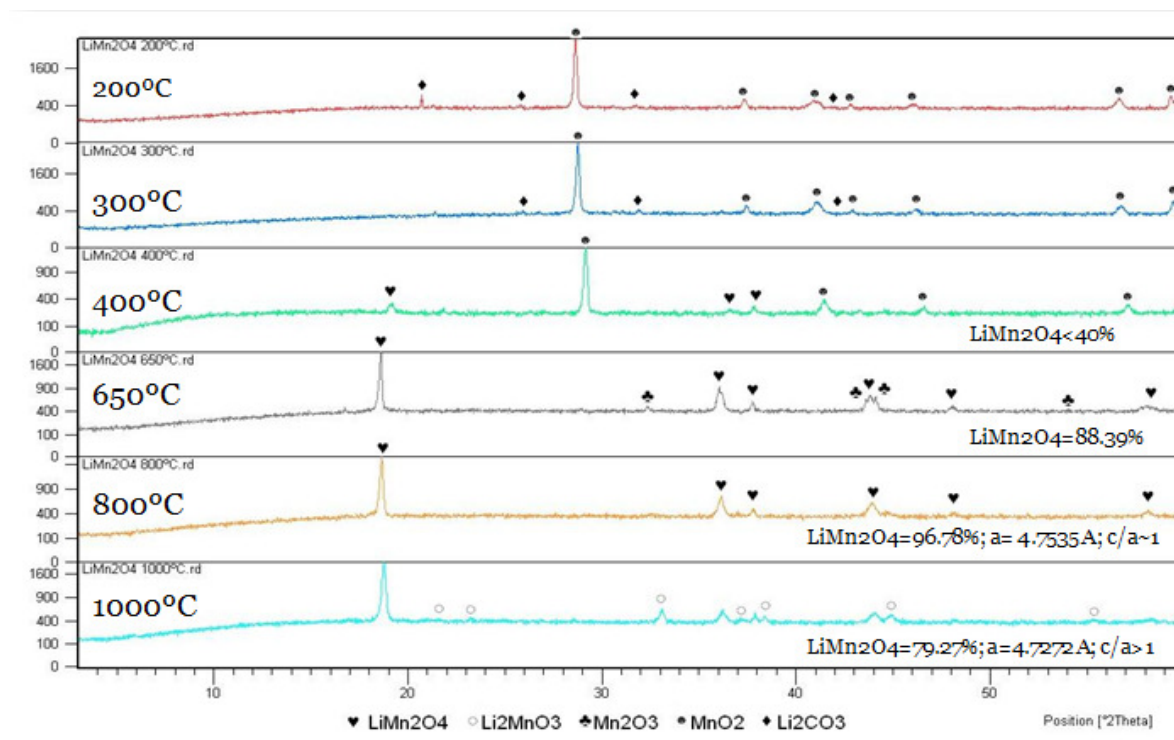
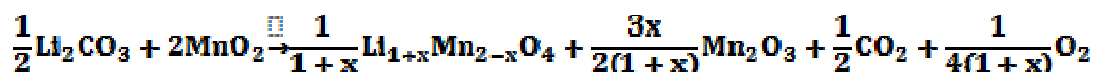


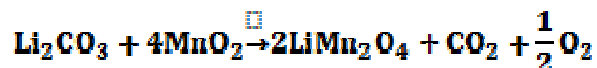
Figura N° 8. DRX in situ de las muestras sintetizadas a 200, 300, 400, 650, 800 y 1000 °C

Estos resultados permiten proponer que desde los precursores de Li_2CO_3 y el MnO_2 se tiene la ecuación general de la reacción:



Donde para la relación $\text{Li/Mn} = 1/2$ se obtiene la fase espinela $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ con $x=0$, en un rango de temperaturas de 650 a 800°C, llegándose a máxima aproximadamente a 800°C, consistente con los resultados obtenidos en los procesos experimentales, en las diferentes series anteriormente estudiadas.

A partir de estos resultados, se propone que la única reacción que ocurre para la formación de LiMn_2O_4 en el rango de 20 a 800°C está dada por la ecuación:



Donde para el estudio cinético, se ha variado la velocidades de calentamiento (2, 5, 10, 15, 20 °C/min) en atmosfera de aire y presión atmosférica, identificándose el comportamiento del avance de la reacción (α) en cada caso, por el método integral de Coast-Redfern (7) (Figura N° 9).

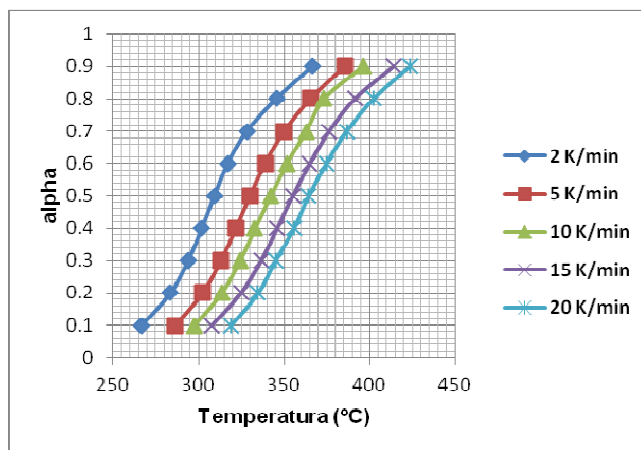


Figura N° 9. Curva Avance de Reacción (α) vs Temperatura a diferentes velocidades de calentamiento

La ecuación de Coast-Redfern puede ser escrita bajo la siguiente forma (7):

$$\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right] = \ln \left[\frac{AR}{\beta E \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)} \right] - \frac{E}{RT} \quad (5)$$

Tabla 7. Relación entre avance de reacción vs temperatura a diferentes velocidades de calentamiento.

α	TEMPERATURA, °C				
	2 K/min	5 K/min	10 K/min	15 K/min	20 K/min
0,1	267	286	298	308	319
0,2	284	302	313	325	335
0,3	294	313	324	337	345
0,4	302	322	333	346	356
0,5	309	330	342	355	364
0,6	317	339	352	365	375
0,7	328	350	363	376	387
0,8	346	366	373	392	403
0,9	367	385	396	414	424

Las curvas experimentales $\ln \left[\frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2(1-n)} \right]$ vs $\frac{1}{T}$ obtenidas permiten calcular la energía de activación, el factor de frecuencia y el orden de reacción, tal como se muestra en la Tabla N°8, para cada una de las pruebas realizadas a diferente rampa de calentamiento.

Tabla N° 8. Parámetros cinéticos determinados a diferentes velocidades de calentamiento

β , °C/min	E, kJ/mol	$A \times 10^{10}$, min ⁻¹
2	126.95	2.41
5	127.86	2.63
10	127.10	2.55
15	122.87	9.35
20	135.45	1.07
Promedio	128.05	3.84
Orden	2.03	

Los parámetros cinéticos medios calculados permiten proponer, en el marco del método integral de Coats-Redfern, la expresión de la ley de la velocidad:

$$\frac{d\alpha}{dt} = 3.84 \times 10^{10} (1 - \alpha)^{2.03} \cdot e^{-128050/RT}$$

III. Obtención y caracterización del producto optimizado

A partir de los resultados identificados, se ha realizado la síntesis de dos productos (LMO_1 a T=770°C, en un t=12,7 h, y LMO_2, a T=790 °C, en un t=12,9 h, ambos en atmosfera de aire). La comparación de las líneas de difracción con las tablas JCPDS (ASTM 18-782) permitió constatar que los óxidos preparados en condiciones optimizadas cristalizan en la fase espinela, grupo espacial Fd3m. No se identifican señales de desplazamiento, tampoco se observaron señales correspondientes a las fases Mn₂O₃, o Li₂MnO₃ (Figura N° 10).

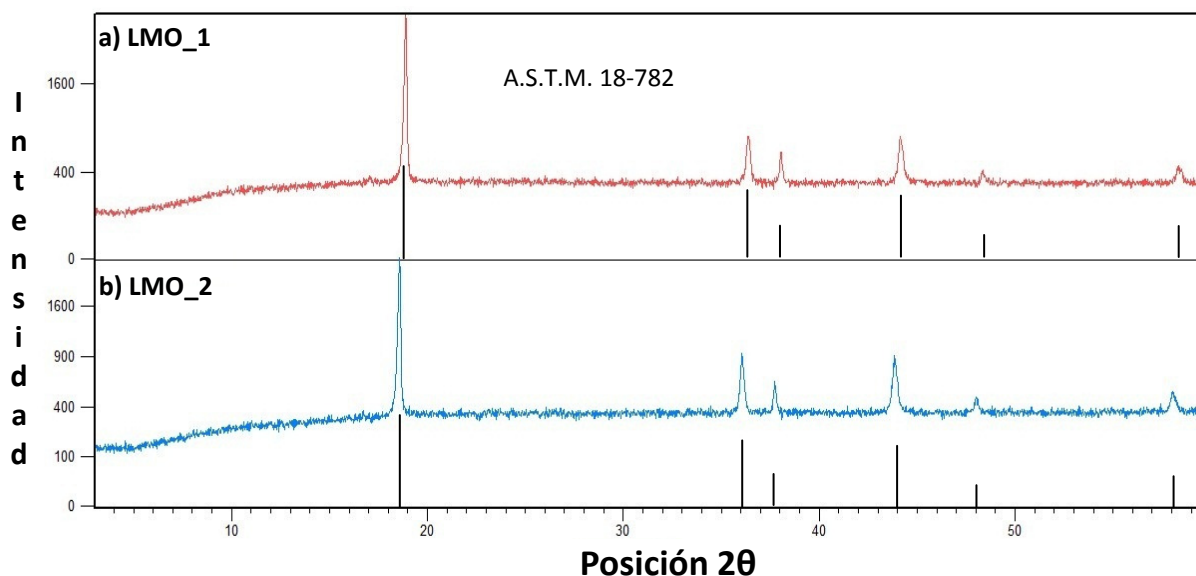


Figura N° 10. Espectros de DRX de los óxidos sintetizados en condiciones optimizadas: a) LMO - 1: 770 °C por 12.7 h, y b) LMO - 2: 790 °C por 12.9 h en atmosfera de aire

La identificación de los parámetros de celda ($a = 8,243 \text{ \AA}$) ha sido realizado por el método de Rietvelt, consistente con datos bibliográficos [8], calculándose purezas del orden de 99,50 y de 99,01%. Algunas propiedades obtenidas de estos óxidos se muestran en la Tabla N° 9.

Tabla N° 9. Propiedades determinadas de los óxidos optimizados sintetizados

Muestra	a [Å]	c/a	M [g/mol]	ρ [g/cm ³]	L [Å]	%LiMn ₂ O ₄
LMO_1	8,23 3	1,00 1	180,5	1,42	1250	99,50
LMO_2	8,28 0	1,00 4	179,9	1,38	687	99,01

Los resultados de las micrografías SEM permiten identificar estructuras de granos aglomerados de partículas de un tamaño aproximado de 30-40 μm , antes de efectuarse la molienda (Figura N° 11a), y de tamaño promedio entre 5 a 6 μm , después de la molienda (Figura N° 11b).

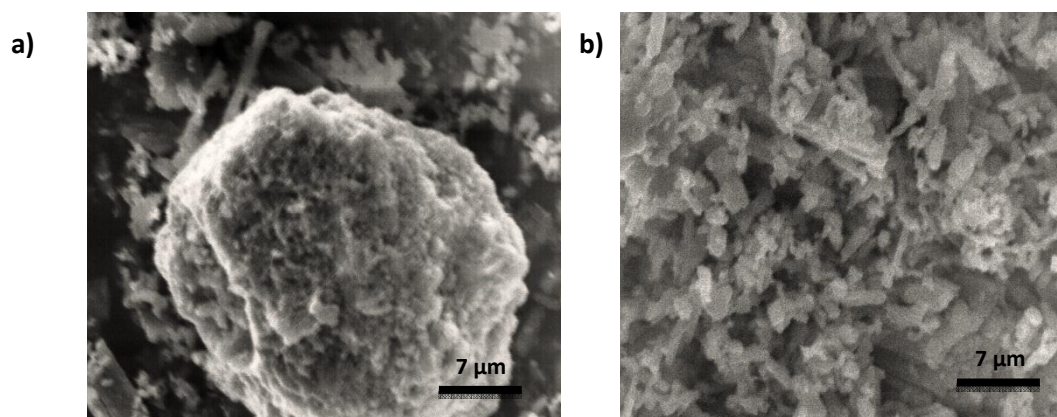


Figura N° 11. Micrografía SEM de la muestra LMO_1: a) Antes de la molienda con tamaño de partícula promedio de 30 μm ; b) Después de la molienda con un tamaño de partícula promedio de 5 μm .

La resistividad eléctrica de la muestra LMO_1 ha sido caracterizada por el método de Wenner de las cuatro puntas, se han preparado pastillas de este óxido sin grafito y mezcladas con grafito (al 15%). La conductividad eléctrica se ve favorecida por la presencia de grafito en su composición (al 15%) incrementándose de un valor $1,57 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ hasta $5,01 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$, lo cual es propicio para su aplicación como material catódico en baterías de ion litio (8, 9).

El comportamiento electroquímico de carga (Tabla N° 10, Figura N° 12), como material catódico, ha sido evaluado frente a un ánodo de grafito comercial, y con electrolito LiPF_6 , en una celda comercial del tipo *swagelok*, con la técnica denominada "Doctor Blade". La celda se cargó a corriente constante de 900 μA , el potencial de la celda presenta un 90% de rendimiento, con un voltaje medio de 4,5 V, consistente con lo esperado.

Tabla N° 10. Parámetros medidos y calculados de una celda de ión litio para el sistema $\text{Li}_x\text{C}_6/\text{líquido-orgánico}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ durante la carga

Masa Cátodo [g]	Masa Ánodo [g]	Capacidad de la celda esperada [mA-h]	Capacidad de la celda experimental [mA-h]	Potencial teórico [V]	Potencial medido [V]	Tiempo teórico [ks]	Tiempo experimental [ks]
0,0563	0,0191	8,33	7,50	4,3	4,2	33,3	30

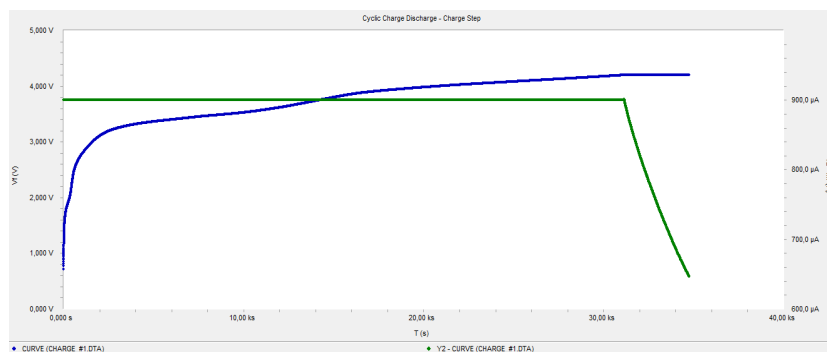


Figura N° 12. Curva de carga en una celda comercial swagelok con el material cátodo LMO_1.

IV. Estudio técnico económico

El Proyecto Planta Piloto de Baterías planteado por la estatal COMIBOL será instalada para una capacidad de producción de aproximadamente 1500 A-h/día, donde se producirán mil baterías para celular al día y una batería de alta energía de 1,6 kW-h por día. Mientras que el establecimiento de la cadena de valor del litio para el Proyecto Industrial demanda cátodos de óxido de manganeso litio (LiMn_2O_4) en un volumen entre 1500-2000 t/año y electrolito de LiPF_6 entre 500-1000 t/año para la fabricación de baterías con capacidades mayor a los 40 A-h (1). En base a esta demanda, se propone un diagrama de flujo para la producción anual de 2500 toneladas LiMn_2O_4 como se muestra en la Figura N°13. El estudio cinético con la expresión de la velocidad ha sido útil para la estimación del tamaño del reactor y para el diseño de los equipos.

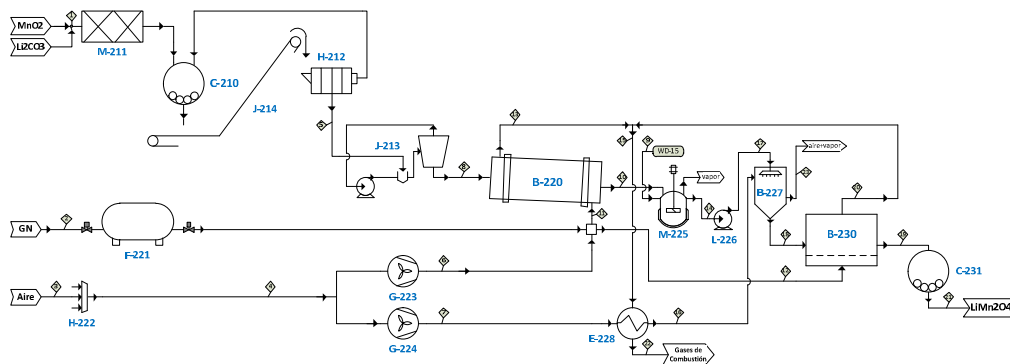


Figura N° 13. Diagrama de flujo para la producción de 2500 toneladas anuales de LiMn_2O_4

Un estudio económico preliminar muestra indicadores económicos favorables, es decir, el capital total a invertir de 1.959.073 \$US se lo recuperaría al tercer año para una tasa de retorno del 50%. La ganancia anual por la venta de 2500 toneladas de éste óxido llegaría a ser 808.840 \$US importando precursores de litio y manganeso y esta ganancia resultaría mayor si el país produjera Li_2CO_3 y MnO_2 con las purzas grado baterías minimizando los costos de producción. El precio de venta estimado para este proyecto industrial es competente con los precios internacionales de LiMn_2O_4 que oscilan entre 10 \$US y 60 \$US el kilogramo y el nuestro se estima venderlo al mercado interno en 6,734 \$US el kilogramo. Es de saber que en Bolivia no existe un mercado consumidor (sin contar a la COMIBOL) y el precio estimado (precio base) puede hacerse mayor si se lo exportara a países probables consumidores de materiales catódicos como lo es México o EEUU en América.

CONCLUSIONES

Se han identificado las condiciones optimizadas de síntesis del material catódico óxido de manganeso litio (LiMn_2O_3) mediante una reacción en estado sólido ($T = 770^\circ\text{C}$, y $t = 12,7\text{h}$) en condiciones atmosféricas locales,



valor inferior a los reportados en bibliografía (830°C a nivel del mar), consistente con el hecho de que la presión parcial de oxígeno en la ciudad de La Paz es inferior a la de nivel del mar. Con una pureza en óxido de manganeso litio del $99,5 \pm 0,3\%$. Con una energía de activación promedio de 128,05 kJ/mol, un factor de frecuencia de $3,84 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$, y orden de reacción de 2,03.

El material catódico, presenta diámetro de partícula medio (5,5 μm), capacidad específica porcentual de 90%, con un voltaje de 4,2V. Comportamiento y características consistentes a materiales comerciales.

La evaluación de condiciones óptimas de reacción, pureza, cinética, y comportamiento como material catódico ha permitido el dimensionamiento de un horno rotatorio para la producción de este óxido en función a una demanda estimada (1500-2000 toneladas anuales). La planta industrial de LiMn_2O_4 demandaría una inversión referencial de 1.959.073 \$US con un tiempo de recuperación de 3 años, si el producto es vendido a 6734 \$US la tonelada. Por lo tanto, el desarrollo de la tecnología para producir LMO muestra un escenario donde el país puede convertirse en productor del material catódico.

RECONOCIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos “Energía e Hidrocarburos para el Desarrollo Sostenible”, (IIQ - Fondos ASDI - UMSA) y al de “Desarrollo de Ciencia y Tecnología para la generación de productos petro y gas químicos en Bolivia”, (IGN - Fondos IDH – UMSA), y a todas las personas que han colaborado en la realización de este trabajo de investigación.

REFERENCIAS

- [1] Memoria GNRE 2012, COMIBOL, Bolivia.
- [2] Programa de investigación y desarrollo de procesos científico - tecnológicos para la generación de productos con litio a partir de materias primas nacionales, UMSA, 2011.
- [3] Unicore, Capital Markets Event, Seoul, May 2012.
- [4] Saúl Cabrera, et al., “Perspectivas en el procesamiento de materiales: electrodos para baterías de ion litio en Bolivia”, Revista Boliviana de Química, Volumen 29, No.1 – 2012, pag. 15 – 38.
- [5] XU CHA-QING, et al. Synthesis and character of spinel LiMn_2O_4 , School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, 2004, China, Shenyang 110004.
- [6] M. M. THACKERAY, et al. The Thermal Stability of Lithium-Manganese-Oxide Spinel Phase, Materials Research Bulletin, 1996, vol. 31, pag. 133
- [7] R. Ebrahimi-Kahrizangi, M. H. Abbasi, Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18(2008)
- [8] Michael M. Thackeray. Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solids. Chem.* Vol. 25, pp. 1-71, 1997.
- [9] J.M. AMARILLA, et al., Optimización de espinelas $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ para electrodos positivos de baterías recargables de ion-litio mediante ajuste del dopado y de la temperatura de síntesis, Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43 [2] 127-131 (2004).