

## Obtención de nanopartículas de $\text{LiCoO}_2$ mediante síntesis por combustión de soluciones

### Solution combustion synthesis of $\text{LiCoO}_2$ nanoparticles

Lisbeth Alexandra Benavides<sup>1</sup>, Diego Javier Cuscuela<sup>1</sup>,  
Mario Sergio Moreno<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Balseiro-UNCuyo, CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500 (8400) San Carlos de Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina

e-mail: lis@cab.cnea.gov.ar; cuscuela@cab.cnea.gov.ar

<sup>2</sup> CONICET, Centro Atómico Bariloche, Av. Bustillo 9500 (8400) San Carlos de Bariloche, Bariloche, Río Negro, Argentina. e-mail: smoreno@cab.cnea.gov.ar

#### RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) utilizando el método de síntesis por combustión de soluciones. Se estudiaron cuatro relaciones combustible/oxidante ( $\varphi_c$ ) en un rango de 0,5 a 1,25, utilizando almidón como combustible y nitrato de litio y de cobalto como oxidantes y fuente de metales. Uno de los procesos se llevó a cabo en condiciones estequiométricas ( $\varphi_c=1$ ), mientras que los tres restantes fueron procesos ricos ( $\varphi_c= 1,25$ ) o pobres en combustible ( $\varphi_c= 0,5$  y  $0,75$ ). Las muestras fueron combustionadas en aire a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . El material sintetizado fue analizado por difracción de rayos-X, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido y mediante técnicas electroquímicas como ciclos de carga/descarga y "rate capability". Se identificó que, en todos los casos el material sintetizado tiene aporte de la estructura cristalina romboédrica mostrando buen desempeño electroquímico. Tratamientos térmicos posteriores permitieron mejorar aún más dicho desempeño.

**Palabras clave:** Síntesis por combustión de soluciones, relación combustible/oxidante, almidón,  $\text{LiCoO}_2$ .

#### ABSTRACT

Lithium Cobalt Oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) nanoparticles were obtained by the Solutions Combustion Synthesis method, using starch as fuel. Four starch/nitrates ratios ( $\varphi_c$ ) (ranging 0.5-1.25) have been studied. One route was a conventional, stoichiometric process, while the other ones were a nonstoichiometric process. The samples were calcined in air at  $773\text{K}$ . The synthesized material was analyzed by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, electrochemical charge-discharge and rate capability curves. It was identified that in all cases, powders exhibited rhombohedral crystalline structure. The powders obtained in four reactions exhibited good electrochemical performance.

**Keywords:** Solution combustion synthesis, fuel ratio, starch,  $\text{LiCoO}_2$ .

#### 1. INTRODUCCIÓN

A pesar de la aparición de materiales alternativos, el óxido de litio cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ) sigue siendo el material más utilizado comercialmente como cátodo de baterías de Li-ion [1,2]. Entre las razones para ser el electrodo positivo dominante en el mercado están su fácil producción, aceptable desempeño a diferentes velocidades de carga y su buena estabilidad cíclica [3]. De aquí la importancia de seguir estudiando métodos de síntesis que permitan obtener este material de una manera sencilla y económica.

Dependiendo de las condiciones de síntesis y del método de preparación, el  $\text{LiCoO}_2$  puede cristalizar en un sistema cúbico o trigonal. El óxido de alta temperatura (HT- $\text{LiCoO}_2$ ) tiene una estructura romboédrica en capas, mientras que el óxido de baja temperatura (LT- $\text{LiCoO}_2$ ) tiene una estructura en forma de espinela. El LT- $\text{LiCoO}_2$  tiene una pobre ciclabilidad debido a que es altamente reactivo en su forma oxidada, lo que da

como resultado la formación de una capa pasiva y un transporte lento en la extracción e inserción de litio [4]; mientras que el HT-LiCoO<sub>2</sub> exhibe una excelente estabilidad electroquímica en ciclos prolongados a voltajes menores de 4,2 V (vs Li/Li<sup>+</sup>) [5].

Además del sistema en el que cristaliza, del método de síntesis dependen las características morfológicas (tamaño de grano, distribución de tamaño, cristalinidad) del material. A su vez, las características morfológicas tienen distintos efectos en las propiedades electroquímicas del LiCoO<sub>2</sub>. Estas dependencias han sido ampliamente estudiadas. Antolini [6] realizó una comparación de los métodos de obtención del HT-LiCoO<sub>2</sub> encontrando que inicialmente este material era obtenido por síntesis en estado sólido, un método simple para la producción de materiales cerámicos. Dependiendo del material de partida este método puede requerir elevadas temperaturas y largas horas de síntesis. Las combinaciones de estos dos factores pueden causar falta de homogeneidad, morfología irregular y una distribución más amplia del tamaño de partícula del polvo, afectando directamente las propiedades electroquímicas del material.

Otros métodos de síntesis empleados, si bien requieren temperaturas y tiempos menores de calcinación, obteniendo tamaños de partículas más chicos y controlados, pueden resultar costosos o necesitar de equipamiento especializado. Se han obtenido polvos ultrafinos de HT-LiCoO<sub>2</sub> con diferentes métodos como hidrotermal [7], mecano-químico [8-10], secado por pulverización de una solución [11], electrodeposición [12], entre otros.

La Síntesis por Combustión de Soluciones (SCS) es un método novedoso, rápido y simple, el cual es utilizado para la obtención de nanomateriales [13-16]. En este método, un oxidante (usualmente con el precursor en forma de nitrato) y un combustible orgánico, como urea, ácido cítrico o glicina, entre otros; son mezclados para obtener una solución viscosa [17-18]. La solución es calentada hasta que comienza a formar una matriz espumante y combustiona. Así, el producto final es sintetizado en un corto tiempo.

Varios parámetros como el tipo de combustible, la temperatura de ignición, el ambiente de combustión y la relación combustible/oxidante tienen una influencia significativa en las propiedades de los polvos sintetizados. En particular, la relación combustible/oxidante es conocida como uno de los factores más influyentes en la síntesis de materiales por SCS [19].

Este parámetro, también llamado relación equivalente ( $\phi_e$ ) es expresado en términos de la relación estequiométrica de los elementos (Ec. (1)) [20]. Una mezcla puede ser considerada estequiométrica ( $\phi_e=1$ ), pobre en combustible ( $\phi_e>1$ ) o rica en combustible ( $\phi_e<1$ ).

$$\phi_e = \frac{\sum \left[ \begin{array}{l} \text{Coeficiente de los elementos} \\ \text{oxidantes en la fórmula específica} \end{array} \times \text{Valencia} \right]}{(-1) \sum \left[ \begin{array}{l} \text{Coeficiente de los elementos} \\ \text{reductores en la fórmula específica} \end{array} \times \text{Valencia} \right]} \quad (1)$$

Los combustibles sirven como fuente de carbono e hidrógeno, formando CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, y liberando calor en la combustión [21]. La variación de la cantidad de combustible puede alterar el volumen de productos gaseosos generados en la reacción, lo cual puede afectar las propiedades físicas de las nanopartículas sintetizadas, tales como la morfología, el tamaño de partícula y el área superficial [14]. Es conocido que las propiedades morfológicas afectan el desempeño electroquímico de los materiales activos utilizados para la elaboración de cátodos de baterías de Li-ion [22,23].

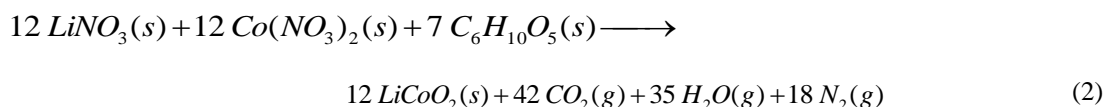
En este trabajo se propone estudiar el desempeño electroquímico de nanopartículas de LiCoO<sub>2</sub> sintetizadas con diferentes relaciones combustible/oxidante.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Síntesis

Cantidades adecuadas de nitrato de cobalto (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Biopack p.a.), nitrato de litio (LiNO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich p.a.) y almidón (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, Biopack p.a.) fueron mezcladas para obtener cuatro soluciones con diferentes relaciones combustible/oxidante ( $\phi_e=0,5; 0,75; 1,0$  y  $1,25$ ). Cada solución fue mezclada bajo agitación mecánica, secada a 110 °C y posteriormente homogeneizada en un mortero. Finalmente, la mezcla fue calentada a 500 °C en una mufla para llevar a cabo la combustión.

La reacción balanceada para obtener LiCoO<sub>2</sub> utilizando almidón como combustible para  $\phi_e=1$  es mostrada en la ecuación (2).



## 2.2 Caracterización

Los difractogramas de polvos fueron realizados utilizando radiación  $\text{CuK}\alpha 1$  ( $\lambda=1,5406$ ) en un equipo de difracción de rayos-X (Panalytical Empyrean Pixcel 3D) a temperatura ambiente. El rango  $2\theta$  utilizado fue 10-90, con un paso de 0,02. La morfología de los polvos fue examinada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio FEI Nova Nano SEM 230 y el tamaño de partícula fue determinado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) en un equipo TECNAI F20 G2. La dispersión de los materiales para las medidas de SEM, TEM se hizo colocando un poco de material en alcohol isopropílico y sonicando durante 10 minutos cada muestra.

Los ciclos de carga/descarga y "rate capability" se hicieron empleando una celda de laboratorio. Los electrodos fueron preparados utilizando el  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado, carbon black (C-Energy C65) y PVDF (fluoruro de polivinilideno, Sigma-Aldrich 99,5%) en la relación en peso 80:10:10. N-metil 2-pirrolidona (NMP, Sigma-Aldrich) fue usada como solvente. La mezcla fue cubierta sobre un papel de aluminio usado como colector de corriente. Después del secado a  $80^\circ\text{C}$  durante toda la noche, discos de 18 mm de diámetro fueron cortados y pesados. Discos de litio metálico (16 mm) fueron usados como contraelectrodo y electrodo de referencia. El electrolito empleado fue litio hexafluorofosfato ( $\text{LiPF}_6$ , Sigma-Aldrich) (1M) en carbonato de etileno (EC, Sigma-Aldrich):dimetil carbonato (DMC, Sigma-Aldrich) 1:1 (v/v). Ciclos de carga/descarga entre 3 and 4,2 V fueron realizados en un equipo de laboratorio desarrollado por un científico perteneciente al grupo de investigación. El proceso general es mostrado en la figura 1.

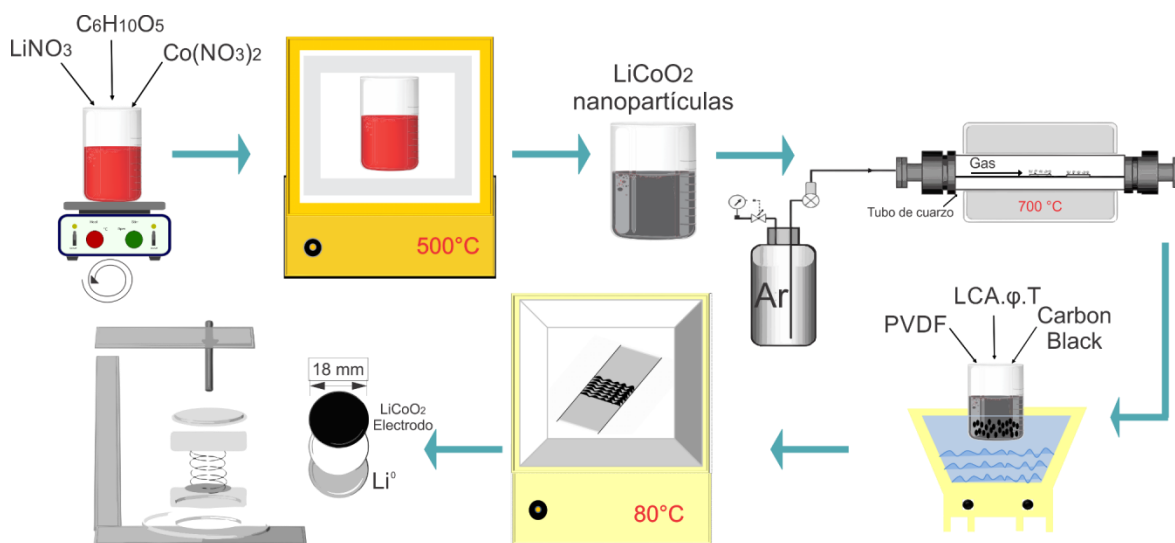


Figura 1: Síntesis del material activo  $\text{LiCoO}_2$  y ensamblado de la celda electroquímica

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes TEM obtenidas (Fig. 2) muestran materiales poliédricos, altamente facetados y de caras planas. Todas las muestras presentan tamaño de partícula nanométrico que van entre 20 y 40 nm para las muestras pobres en combustible y entre 10 y 20 nm para las muestras estequiométrica y rica en combustible. Estos resultados se encuentran dentro de lo esperado ya que a medida que aumenta la cantidad de combustible, hay mayor eliminación de gases en la reacción, permitiendo obtener partículas con tamaños más pequeños [24]. Por otro lado, el exceso de combustible puede dejar residuos carbonosos sobre las partículas, como se puede ver en la muestra con  $\phi_e=1,25$  (Fig. 2-d) donde se observan partículas con un tamaño aproximado de 20 nm recubiertas de material carbonoso.

En la figura 3 se muestran los patrones de difracción de los materiales sintetizados para los cuatro valores de  $\phi_e$ . Se puede observar que tienen picos anchos característicos de materiales con tamaño de partícula chico y que en su mayoría son monofásicas, salvo la presencia de un poco de carbonato de litio ( $^*\text{LiCoO}_2$ ) que aumenta a medida que se incrementa la relación almidón/nitrato. Por otro lado, la principal diferencia entre las fases cúbica y romboédrica se encuentra en los picos alrededor de  $39$  y  $66^\circ$  ( $2\theta$ ),

donde la fase romboédrica presenta un desdoblamiento de los picos simples que muestra la fase cúbica. Las reflexiones se pueden indexar inicialmente según la fase cúbica del  $\text{LiCoO}_2$  (LT- $\text{LiCoO}_2$ ), debido a la presencia de un solo pico en alrededor de  $39$  y  $66^\circ$  ( $2\theta$ ) en tres de las cuatro muestras. Sin embargo, debido a que el ensanchamiento de los picos de difracción se ven altamente influenciados por el tamaño de partícula, es probable que los picos anchos originados por las partículas nanométricas no permitan observar los dobletes característicos de la fase romboédrica, cuya confirmación se puede hacer analizando el comportamiento electroquímico de las muestras. La muestra obtenida con  $\phi_e=0,5$  presenta los dobletes característicos de la fase hexagonal, como se puede ver en la ampliación de la figura 3.

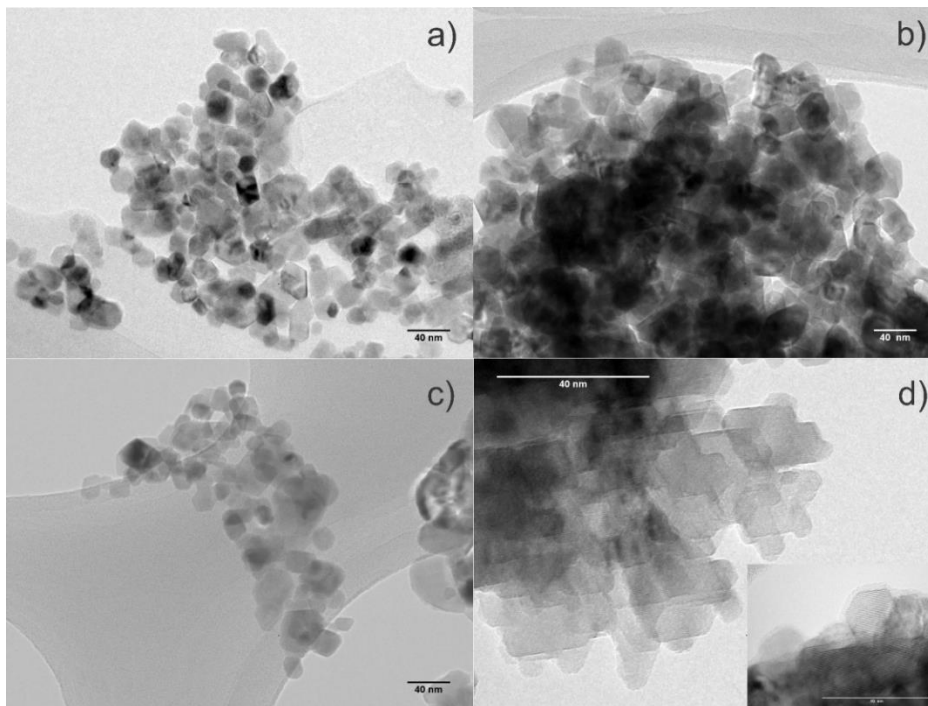


Figura 2: Imágenes TEM de  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado con diferentes relaciones combustible/comburente: a) 0,5; b) 0,75; c) 1,0 y d) 1,25

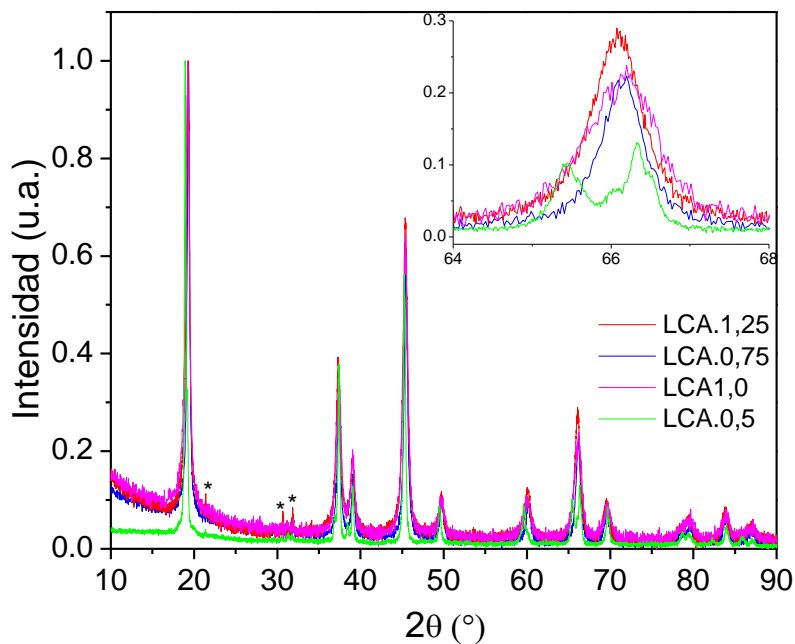


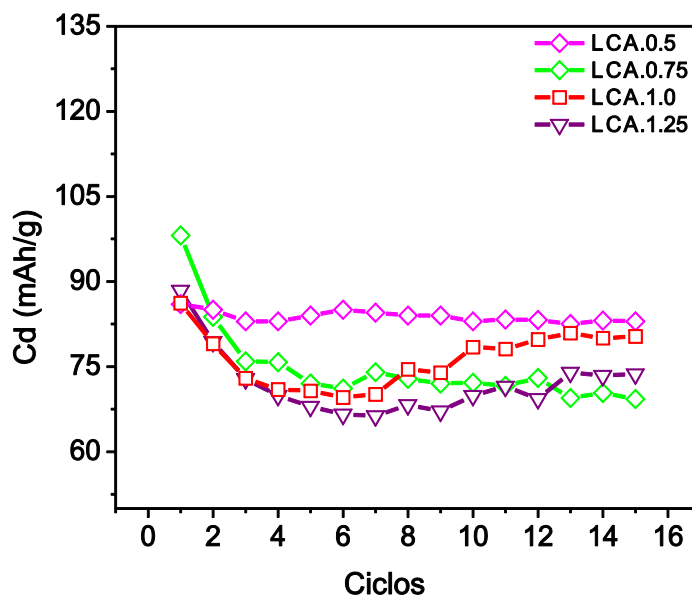
Figura 3: Difractogramas de polvos de  $\text{LiCoO}_2$  para diferentes relaciones combustible/comburente

Se realizaron estudios de carga/descarga (figura 4) para conocer la actividad electroquímica del material sintetizado en las cuatro reacciones. Los resultados mostraron que al cabo de quince ciclos, todos los materiales tienen actividad electroquímica entre el 51% y el 62% de la capacidad teórica del  $\text{LiCoO}_2$  (137mAh/g cuando se extrae el 50% del Li [1]), y que la muestra con mejor capacidad de descarga es la LCA.0,5. Esto confirma que el material sintetizado tiene un gran porcentaje de la fase activa del óxido de litio cobalto ( $\text{HT-LiCoO}_2$ ).

Por otro lado, el material resultante de la síntesis con  $\phi_e=0,5$  tiene una capacidad inicial similar a los materiales obtenidos con  $\phi_e$  1,0 y 1,25 en el ciclo uno. Sin embargo, es el único que se mantiene casi constante a lo largo de quince ciclos. La muestra LCA.0,75 si bien inicia con la capacidad más alta, decae rápidamente y al cabo de quince ciclos termina con la menor capacidad en comparación con los otros materiales. En principio, parece no haber una tendencia que siga la variación del tamaño de partícula obtenido con las diferentes relaciones de combustible/oxidante.

Reportes previos muestran que se ha obtenido  $\text{LiCoO}_2$  mediante SCS utilizando como combustibles urea [25] y almidón [22]. El material resultante de la síntesis con urea no es monofásico y debe ser sometido a recocidos para lograr la cristalización de la fase  $\text{LT-LiCoO}_2$ . Un tratamiento térmico posterior de la muestra a 700 °C les permite obtener una capacidad electroquímica de aproximadamente 125 mAh/g en el primer ciclo. Sin embargo, no se muestran ciclos adicionales. Por otro lado, el  $\text{LiCoO}_2$  obtenido por Kalyani y col. usando almidón como combustible es monofásico, presenta un tamaño micrométrico y aunque lo indexan como un material con fase romboédrica, el patrón de difracción no es suficiente para hacer esta afirmación. La muestra es posteriormente recocida a 700 °C con el fin de aumentar su cristalinidad, logrando 123 mAh/g en el primer ciclo y 110 mAh/g en el ciclo treinta.

Como lo muestran los estudios anteriores la capacidad electroquímica de los materiales está influenciada por su morfología y por ende su tamaño de partícula, por eso se realizaron recocidos a 700 y 800 °C a las muestras obtenidas con los diferentes  $\phi_e$ . En la figura 5 se muestran partículas de los materiales recocidos a 800 °C, donde se aprecia que en general el tamaño de partícula creció, encontrando ahora partículas micrométricas en todos los casos.



**Figura 4:** Capacidad de descarga de  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado con diferentes relaciones combustible/comburente

En la figura 6 se muestran los patrones de difracción y los ensayos de carga/descarga y “rate capability” de los materiales recocidos a 700 °C. En la figura 6-a se pueden ver picos de difracción angostos, con la presencia de los dobletes característicos de la fase romboédrica para todos los materiales. En cuanto a la capacidad de descarga (Fig. 6-b), el material obtenido mediante la reacción con  $\phi_e=0,5$  sigue teniendo la capacidad más elevada tanto al inicio del ciclado como al cabo de quince ciclos. El incremento en la capacidad inicial de descarga, comparado con la capacidad del material inicial, fue del 32% luego del recocido a 700 °C. Los otros materiales también aumentaron su capacidad de descarga en menor medida. En la figura 6-c se muestran los ensayos de “rate capability” a diferentes velocidades. Se puede ver que los materiales disminuyen la capacidad con el incremento de la velocidad de descarga, notando que para una tasa

de 1,0 C todos los materiales presentan un valor muy similar de capacidad. Por otro lado, es de destacar que casi todos los materiales recuperan su capacidad medida a 0,1 C después de ser ciclados a velocidades mayores, indicando que el material no ha sufrido deterioro estructural.

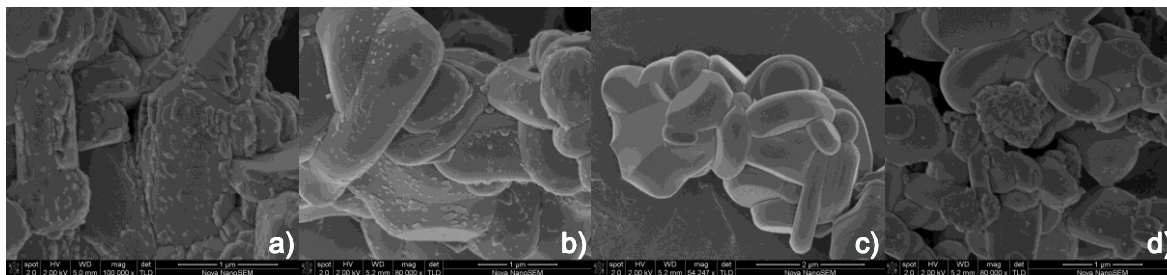


Figura 5: Imágenes SEM de LiCoO<sub>2</sub> recocido a 800 °C para  $\phi_e$ : a) 0,5; b) 0,75; c) 1,0 y d) 1,25

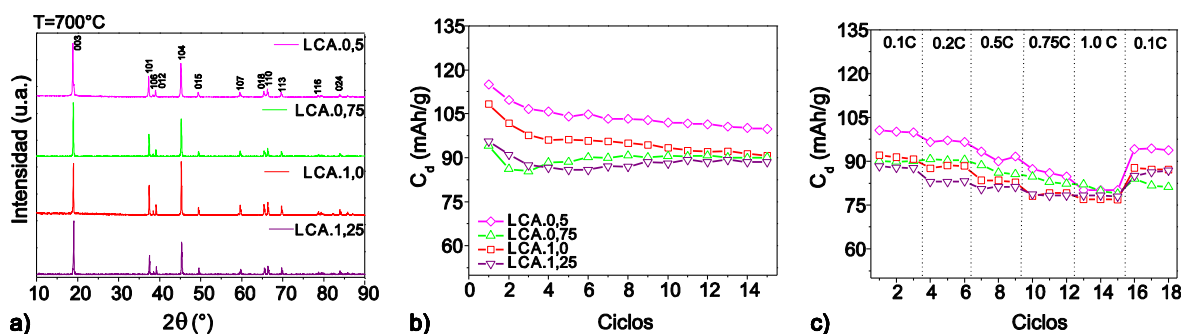


Figura 6: a) Difractogramas de rayos-X, b) Capacidad de descarga y c) “Rate capability” de LiCoO<sub>2</sub> para diferentes  $\phi_e$  recocidos a 700 °C

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron nanopartículas de LiCoO<sub>2</sub> en todas las condiciones de síntesis por solución de combustiones. Se determinó mediante difracción de rayos-X que las muestras son cristalinas. Mediante ciclos de carga/descarga se logró identificar que las muestras recién sintetizadas tienen gran aporte de la estructura HT-LiCoO<sub>2</sub>, mostrando un buen desempeño electroquímico. Dicho desempeño logra ser mejorado mediante el recocido a 700 °C. El material recocido a 700 °C mejora la capacidad de descarga en un 32% para el  $\phi_e = 0,5$ , el cual tiene el mejor comportamiento electroquímico antes y después del recocido. De los resultados electroquímicos obtenidos se puede entrever que la relación combustible/comburente desempeña un papel importante en la síntesis de las nanopartículas de LiCoO<sub>2</sub>. Sin embargo, no es intuitiva la causa de la diferencia en la capacidad de descarga entre las muestras, por lo que otros análisis deberían ser realizados.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CNEA y CONICET por el financiamiento del trabajo y a Paula Troyón por las imágenes SEM.

#### 6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] NEEDHAM, S., WANG, G., LIU, H., *et al.*, “Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO<sub>2</sub> materials”, *Journal of Power Sources*, v. 174, pp. 828–831, Julio 2007.
- [2] DOH, C., VELUCHAMY, A., *Next generation lithium ion batteries for electrical vehicles*, In-Teh, 2010.
- [3] CHEN, Z., DAHN, J. R., “Methods to obtain excellent capacity retention in LiCoO<sub>2</sub> cycled to 4.5 V”, *Electrochimica Acta*, v. 49, n. 7., pp. 1079–1090, October 2004.
- [4] GARCIA, B., “Electrochemical Properties of Low Temperature Crystallized LiCoO<sub>2</sub>”, *Journal of The Electrochemical Society*, v. 144, n. 4, pp. 1179, Abril 1997.
- [5] SATHIYA, M., PRAKASH, A. S., RAMESHA, K., *et al.*, “Nitrate-melt synthesized HT-LiCoO<sub>2</sub> as a superior cathode-material for lithium-ion batteries”, *Materials*, v. 2, n. 3, pp. 857–868, Julio 2009.

- [6] ANTOLINI, E., “LiCoO<sub>2</sub>: Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties”, *Solid State Ionics*, v. 170, n. 3-4, pp. 159–171, Abril 2004.
- [7] BURUKHIN, A., BRYLEV, O., HANY, P., CHURAGULOV, B. R., “Hydrothermal synthesis of LiCoO<sub>2</sub> for lithium rechargeable batteries”, *Solid State Ionics*, v. 151, n. 1-4, pp. 259–263, Febrero 2002.
- [8] CHOI, S. H., KIM, J., YOON, Y. S., “A TEM study of cycled nano-crystalline HT-LiCoO<sub>2</sub> cathodes for rechargeable lithium batteries”, *Journal of Power Sources*, v. 135, n. 1-2, pp. 286–290, Marzo 2004.
- [9] KONDO, A., NAKAMURA, E., KOZAWA, T., ABE, H., NAITO, M., et al, “One-pot mechanical synthesis of the nanocomposite granule of LiCoO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Advanced Powder Technology*, v. 25, n. 4, pp. 1280–1284, Marzo 2014.
- [10] WANG, Z., “Understanding mechanism of improved electrochemical performance of surface modified LiCoO<sub>2</sub>”, *Solid State Ionics*, v. 175, n. 1-4, pp. 239–242, 2004.
- [11] ROSSEN, E., REIMERS, J. N., DAHN, J. R., “Synthesis and electrochemistry of spinel LTLiCoO<sub>2</sub>”, *Solid State Ionics*, v. 62, n. 1-2, pp. 53–60, Diciembre 1993.
- [12] SONOYAMA, N., TANIMURA, H., MIZUNO, T., et al, “Preparation of LiCoO<sub>2</sub> thin film consisting of nanosize particles on carbon substrate with the rugged surface via electrodeposition”, *Solid State Ionics*, v. 285, pp. 106–111, Septiembre 2015.
- [13] GARDEY, M. C., TORNELLO, L. D., MONTOYA, W. M., et al, “Combustion Synthesis of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Powders Using Different Fuels”, *Procedia Materials Science*, v. 8, pp.526–534, 2015.
- [14] AJAMEIN, H., HAGHIGHI, M., SHOKRANI, R., et al, “On the solution combustion synthesis of copper based nanocatalysts for steam methanol reforming: Effect of precursor, ultrasound irradiation and urea/nitrate ratio”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 421, pp. 222–234, Mayo 2016.
- [15] ALIOTTA, C., LIOTTA, L. F., PAROLA, L., et al., “Ceria-based electrolytes prepared by solution combustion synthesis: The role of fuel on the materials properties”. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 197, pp.14–22, Feb. 2015.
- [16] CHINARRO, E., MORENO, B., GONZÁLES, L., et al, “Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión”, *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, v. 44, n 2, pp. 105–112, 2005.
- [17] DESHPANDE, K., MUKASYAN, VARMA, A., “Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties”, *Chemistry of materials*, v. 16, pp. 4896–4904, Oct. 2004.
- [18] IANOȘ, R., BĂBUȚĂ, R., LAZĂU, R., “Characteristics of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders prepared by solution combustion synthesis in the light of a new thermodynamic approach”, *Ceramics International*, v. 40, pp. 12207–12211, Abril 2014.
- [19] JAIN, S.R., ADIGA, K.C., PAI VERNEKER, V.R., “A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures”, *Combustion and Flame*, v. 40, pp. 71–79, 1981.
- [20] PATIL, K.C., ARUNA, S. T., MIMANI, T., “Combustion synthesis: An update”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 6, pp. 507–512, Oct. 2002.
- [21] PATIL, K. C., HEGDE, M. S., RATTAN, T. and ARUNA, S. T., *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2008.
- [22] KALYANI, P., KALAISELVI, V., MUNIYANDI, N., “A new solution combustion route to synthesize LiCoO<sub>2</sub> and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>”, *Journal of Power Sources*, v. 111, n. 2, pp. 232–238, Mayo 2002.
- [23] ZHU, C., and AKIYAMA, T., “Optimized conditions for glycine-nitrate-based solution combustion synthesis of LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, v. 127, pp. 290–298, Enero 2014.
- [24] SRINATHA, N., KUMAR, V. D., NAIR, K. G., et al., “The effect of fuel and fuel-oxidizer combinations on ZnO nanoparticles synthesized by solution combustion technique”, *Advanced Powder Technology*, v. 26, pp. 1355–1363, Julio 2015.
- [25] SANTIAGO, E. I., ANDRADE, A.V., PAIVA-SANTOS, C.O., et al., “Structural and electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub> prepared by combustion synthesis”, *Solid State Ionics*, v. 158, pp. 91–102, Julio 2003.