

00378  
3



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE  
MATERIALES DE LA FAMILIA DEL OXIDO  
DE ESTAÑO PARA APLICACION EN  
BATERIAS DE LI-ION.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERIA  
DE MATERIALES  
P R E S E N T A :  
RENE GUTIERREZ BAEZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. PATHIYAMATTOM JOSEPH SEBASTIAN.

MEXICO, D. F.

2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **PAGINACIÓN DISCONTINUA**



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
EN MATERIALES**



**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Presentación de la Tesis:**

**Síntesis y caracterización de materiales**

**de la familia del óxido de estaño**

**para aplicación en**

**baterías de Li-Ión.**

Que para obtener el título de:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**Realiza:**

***René Gutiérrez Báez.***

**Director de Tesis: Dr. Pathiyamattom Joseph Sebastian.**

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes personas e instituciones:

Al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, por su apoyo en la realización de esta investigación.

Al Dr. José Antonio Toledo Antonio, por la excelente colaboración y guía en el desarrollo de la investigación presente.

Al comité revisor: Dr. Dwight Roberto Acosta Najarro, Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph, Dr. Miguel Castro Martínez, Dr. Juan Genesca Llongueras, Dr. Alfonso Huanosta Tern y Dr. Xavier Mathew; por su tiempo e importantes contribuciones.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM)

Al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por las pruebas realizadas en sus instalaciones.

Al Centro de Investigación de Energías (CIE), por el facilitar la infraestructura necesaria para la caracterización de las muestras.

Al DGAPA y CONACYT por otorgarme una beca en apoyo a los proyectos IN102100 y G38618-U respectivamente durante la realización de la tesis.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Rene Gudiérrez

Baca

FECHA: 27 de Julio 2003

FIRMA: [Firma]

C

## Índice.

Introducción.....	I
<b>1. Capítulo primero. BATERÍAS, LITIO Y ELECTRODOS</b>	
1.1. Resumen histórico.....	2
1.2. Conceptos básicos.....	3
1.2.1. Fuentes de poder electroquímicas.....	3
1.3. Clasificación de las fuentes eléctricas electroquímicas.....	6
1.4. Descripción simplificada del funcionamiento de las baterías.....	7
1.5. ¿Porqué litio?.....	8
1.6. Nomenclatura electroquímica para baterías.....	9
1.7. Los tipos de baterías de uso común.....	10
1.8. Baterías secundarias de litio.....	12
1.8.1. Baterías secundarias "metálicas" de litio.....	12
1.8.1.1. Descripción de funcionamiento.....	13
1.8.2. Ánodos de litio metálico.....	14
1.9. Baterías de Litio-ión (Lii).....	16
1.9.1. Proceso electrodródico.....	18
1.9.2. Materiales para intercalación.....	19
1.9.3. La sustitución de los electrodos de litio metálico.....	20
1.9.4. Clasificación de materiales para intercalación.....	21
1.10. Materiales 2D (breve semblanza del grafito como ánodo en baterías Lii).....	22
1.10.1. Ánodos de materiales de carbono, grafito.....	23
1.11. Óxidos para electrodos de inserción.....	27
1.11.1. La estructura Rutilo como "anfitriona".....	29
1.11.2. Ánodos de compositos.....	30
<b>2. Capítulo segundo. EL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV), SnO<sub>2</sub></b>	
2.1. Polvo del óxido de estaño.....	33
2.1.1. Compuestos inorgánicos del estaño.....	34
2.2. Estructura de materiales con óxido de estaño (IV).....	34
2.2.1. La estructura Rutilo.....	35
2.2.2. Las otras estructuras del óxido de estaño (IV).....	38
2.2.2.1. La Brookita.....	38
2.2.2.2. La Anatasa.....	39
2.3. Química superficial en el SnO <sub>2</sub> .....	40
2.4. Propiedades eléctricas.....	41
2.5. Usos relevantes del óxido de estaño (IV).....	42
2.6. Manejo del óxido de estaño (IV).....	44
2.6.1. Peligros a la salud.....	45
2.6.2. Emergencias y procedimientos médicos.....	45
2.6.3. Almacenamiento.....	46
2.6.4. Equipamiento para personal.....	46
2.6.5. Zonas de trabajo.....	46

D

<b>3. Capítulo tercero. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN</b>	
3.1. Precipitación química	48
3.1.1. Solución de sal	49
3.1.2. Precipitación controlada	49
3.1.3. Aglomeración y gelación	50
3.1.4. Lavado y filtrado	51
3.1.5. Secado	51
3.1.6. Calcinación	52
3.2. Difracción de rayos—X	52
3.3. Refinamiento Rietveld	52
3.4. Microscopía de transmisión	53
3.5. Análisis Térmicos	54
3.6. Análisis de texturas BET	54
<b>4. Capítulo cuarto. EXPERIMENTACIÓN Y RESULTADOS</b>	
4.1. Síntesis	56
4.1.1. Cálculo de molaridades	57
4.2. Calcinación	58
4.3. Difracción de rayos—X	58
4.3.1. Gráficas de resultados	59
4.3.2. Concentrado de resultados	64
4.3.3. Análisis	64
4.4. Refinamiento Rietveld	65
4.4.1. Salida del programa de refinamiento Rietveld para el SnO <sub>2</sub> 1000 °C	65
4.4.2. Gráficas de resultados	69
4.4.3. Concentrado de resultados	72
4.4.4. Análisis	73
4.5. Microscopía de transmisión (TEM)	73
4.5.1. Fotografías TEM	74
4.5.2. Análisis	77
4.6. Análisis estructural	77
4.6.1. Poliedros y estructuras representativas	78
4.6.2. Concentrado de resultados	80
4.6.3. Análisis	81
4.7. Análisis térmicos	82
4.7.1. Gráfica de análisis termogravimétrico (TGA)	82
4.7.2. Gráfica de análisis térmico diferencial (DTA)	83
4.7.3. Análisis de resultados	83
4.8. Textura	84
4.8.1. Isotermas y distribución de tamaños de poro, obtenidas en el análisis BET para el SnO <sub>2</sub>	85
4.8.2. Concentrado de resultados	93
4.8.3. Análisis	93
<b>5. CONCLUSIONES</b>	95

E

6.	Trabajo a futuro.....	100
7.	Apéndice I: Fundamentos de Cristalinidad, Difracción de rayos—X y refinamiento Rietveld.	
7.1.	Cristalinidad	
7.1.1.	Fundamentos de Cristalinidad.....	102
7.1.2.	Puntos Direcciones y Planos.....	104
7.1.3.	Simetría en Cristales.....	105
7.1.4.	Estructuras simples.....	106
7.2.	Difracción de rayos—X.	
7.2.1.	Resumen histórico.....	108
7.2.2.	Aspectos fundamentales.....	109
7.2.2.1.	Rayos—X.....	109
7.2.2.2.	La difracción de los rayos—X.....	110
7.2.3.	Producción Práctica de rayos—X.....	112
7.2.4.	Métodos experimentales de difracción de rayos—X.....	113
7.2.5.	Las intensidades de difracción.....	115
7.2.6.	Aplicaciones de la difracción de rayos—X.....	116
7.3.	Refinamiento Rietveld.....	117
7.3.1.	Resumen histórico.....	117
7.3.2.	Fundamentos.....	117
7.3.3.	Códigos de Refinamiento.....	121
8.	Apéndice II: Microscopía de Transmisión	
8.1.	Fundamentos.....	122
8.2.	Componentes básicos.....	124
8.3.	Interacción de la muestra con el haz de electrones.....	127
9.	Apéndice III: Los análisis térmicos	
9.1.	Análisis TermoGravimétricos (TGA).....	128
9.2.	Análisis Térmico Diferencial (DTA).....	129
10.	Apéndice IV: Análisis de textura (BET)	
10.1.	Principios básicos.....	131
10.2.	Teoría de la Adsorción.....	133
10.3.	Isotermas BET.....	134
10.4.	Mediciones BET.....	136
10.4.1.	Medición volumétrica.....	136
10.5.	Estructura porosa.....	137
11	REFERENCIAS	

F

## INTRODUCCIÓN.

### Caracterización óxido de estaño (IV) para uso en baterías de Li-ión

Definiendo como fuente de poder electroquímica al dispositivo capaz de convertir, directamente, la energía liberada durante una reacción química en electricidad, podremos tratar, entre otros, a las baterías como tales dispositivos. Las baterías cumplen con dos funciones principales. Primero y principalmente actúan como fuentes portátiles de energía eléctrica. En segundo lugar, que es lo más importante que se ha venido trabajando en los últimos años, es la capacidad de ciertos sistemas electroquímicos de almacenar la energía eléctrica proporcionada por alguna fuente externa de energía. Tales baterías pueden ser usadas como fuerza de impulso para vehículos eléctricos, como fuentes de emergencia, como parte del sistema eléctrico principal para alimentar pequeños picos de corta duración en la demanda general o en conjunción con fuentes de energía renovables, pero intermitentes, como la solar, maremotriz o eólica.

Hasta muy recientemente, las baterías 'convencionales' eran suficientes para satisfacer la mayoría de las aplicaciones comunes. Pero en los últimos años, la situación ha cambiado considerablemente. Primero, los avances en la tecnología de los semiconductores han conducido a la producción en gran escala de circuitos integrados, lo que ha revolucionado la industria electrónica. Esto ha originado el uso cada vez más intensificado de instrumentos electrónicos miniaturizados, esto demanda, a su vez, el desarrollo de fuentes de poder miniatra que sean capaces de ofrecer mucha energía por unidad de volumen, y características de descarga superiores a las presentadas por las baterías tradicionales.

El segundo, pero tal vez más importante factor que afecta la demanda de nuevas baterías, es el hecho de que a finales de los 60's, debido al constante incremento en la demanda energética en el mundo, se ha llegado a un punto en el que se vislumbra el pronto agotamiento de los depósitos de petróleo, esto impulsa la búsqueda del uso más eficiente de las reservas de combustible fósil así como la explotación de fuentes alternativas de energía, preferentemente del tipo limpio y regenerativo. Los problemas centrales de estas formas de energía son la discontinuidad así como su baja eficiencia de transformación. Para resolver el primer problema deben proveerse adecuados sistemas de almacenamiento energético. De las alternativas que se han propuesto, el almacenamiento electroquímico en baterías es de muchas formas más conveniente. Hechas en tamaños flexibles, manejables y de fácil transporte además de ser silenciosas y no contaminantes *in situ*.

La tendencia en los últimos años es el desarrollo de sistemas de bajo impacto ambiental, por ello, entre muchas otras condiciones, las baterías deben ser capaces de soportar muchos ciclos de usos. Entonces la idea es buscar aquellos sistemas que puedan ser recargados y con ello, reutilizados, con el fin de evitar el desecho inmediato, y reducir la contaminación que pueda ocasionarse.

El desarrollo electrónico de los últimos años ha demandado cada vez mejores sistemas de alimentación eléctrica, exigiendo cada vez mejor rendimiento y eficiencia a las baterías de cualquier tipo. Hoy día las baterías requieren la habilidad de soportar un gran número de ciclos de carga/descarga con alta eficiencia y sin degradación física (o la menor posible). Además deben tener altas capacidades de almacenamiento energético y el menor peso y tamaño posible según las necesidades a resolver.

En este trabajo, pretendo dar los primeros pasos para el análisis de las baterías consideradas como de última generación: Baterías de Li-ión. El trabajo se centrará en el análisis de materiales para usarse como electrodos en este tipo de baterías. Concretamente, analizaré al óxido de estaño (IV) como material intercalador en reacciones con iones de litio, para pensar en su aplicación posterior como ánodo en baterías Litio-ión.

Realizaré un análisis detallado de la estructura para decidir si, de acuerdo a las características estructurales que presente, es posible pensar en utilizarlo como material de intercalación.

En el Capítulo uno, se revisa el estado general de las baterías. Se comienza desde la historia del desarrollo de estos dispositivos, así como los conceptos y procesos que subyacen a su funcionamiento. Se revisa la clasificación según el funcionamiento primario de estos dispositivos, la función que cumple cada parte de las baterías y el estado actual en cuanto a investigación y materiales de uso corriente, sobre todo, de las baterías basadas en litio, tanto las que emplean litio metálico como las de Li-ión. Se revisan el funcionamiento básico y los fenómenos implicados en el funcionamiento de los electrodos, puesto que el material piensa emplearse como tal, haciendo hincapié en los procesos de los ánodos puesto que es la parte donde se piensa hay posibilidad de usar el óxido de estaño (IV).

El Capítulo dos, es una revisión general del material que estará bajo estudio. Se analizarán las principales características del  $\text{SnO}_2$ , tanto estructurales como de comportamiento eléctrico y químico. Se hace una revisión sumaria de los principales usos actuales y de las posibles aplicaciones que se están buscando según las propiedades que presenta dicho material. Para finalizar el capítulo, se hace una rápida mención de las principales formas de manejo por recomendaciones de algunos organismos de protección de salud (extranjeros, pues no se encontraron regulaciones correspondientes para México).

En el Capítulo Tres se hace una revisión de los procedimientos que se llevaron a cabo en la síntesis del material, así como los mecanismos de caracterización que generaron los resultados de este trabajo. Se mencionan la forma en que se realizaron la precipitación, la difracción, el refinamiento Rietveld, los análisis térmicos y los análisis de textura (BET). Hay una descripción de las condiciones en que cada prueba se realizó así como de los procesos experimentales, en aquellos casos en que fue posible manejar el equipo para realizar las pruebas personalmente. Porque algunas pruebas se realizaron en laboratorios de acceso restringido, en cuyo caso, el mecanismo fue realizado por el personal especializado para cada caso.

En el Capítulo cuatro se muestran y analizan los resultados que se han obtenido en cada parte de la experimentación realizada. Se muestran los difractogramas obtenidos directamente del aparato de difracción y también algunos de los que se obtuvieron mediante el método de refinamiento Rietveld. Se presenta el análisis estructural llevado a cabo con ayuda del programa CaRIne en su versión 3.0, que con base en los resultados Rietveld y complementados con los datos arrojados por algunos programas auxiliares como 'Bonds' y 'wyre3' puede realizar un detallado análisis del comportamiento de las estructuras cristalinas.

Se presentan las curvas correspondientes a los análisis térmicos TGA y DTA, para analizar el comportamiento de la muestra en un intervalo continuo de temperaturas.

Para terminar el capítulo cuarto se presenta el comportamiento de Textura que se investigó mediante la adsorción—desorción de nitrógeno, para la obtención de isothermas analizadas por el método BET. Que indica tanto el área superficial como la distribución de los tamaños y volúmenes de poro del material.

Las conclusiones de este trabajo, así como el trabajo a futuro para continuar la investigación aquí comenzada, quedan asentadas en las secciones 5 y 6 de este documento.

Las secciones 7, 8, 9 y 10 contienen los apéndices I, II, III y IV que presentan los métodos utilizados para la síntesis y caracterización del material estudiado. Se hace una revisión de los fundamentos teóricos que están debajo de cada técnica empleada, considerando los fenómenos físico—químicos que soportan la obtención de la información que fundamenta la caracterización estructural, donde se implicó la difracción de rayos—X y el método de refinamiento policristalino Rietveld. Se repasan los fundamentos del análisis térmico, concretamente de las técnicas TGA y DTA, para ver el comportamiento a diferentes temperaturas de calcinación. Se muestran, también, las bases de formación de imágenes y las condiciones básicas que deben emplearse en la microscopía de transmisión (TEM), para finalizar con el fundamento del análisis de texturas para extraer la información referente al área superficial activa y la distribución del tamaño y volumen de poro mediante adsorción de nitrógeno en las isothermas BET.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

## Capítulo 1

# Baterías de Li-ión y electrodos

---

## **CAPÍTULO PRIMERO.**

### **Baterías, Lito y electrodos**

#### **1.1 Resumen histórico.**

Wilhem König, un arqueólogo alemán, descubrió por 1766, en los alrededores de Bagdad, un objeto peculiar que identificó como una batería seca. Éste era un objeto donde una delgada hoja de cobre había sido unida a un cilindro de 1.125 cm. de largo por 2.6 cm. de diámetro; la base del cilindro era un disco ondulado de cobre aislado con una capa de asfalto. La tapa estaba cerrada con un tapón de asfalto agujerado en el centro por donde sobresalía una varilla de hierro. Para mantener el arreglo, todo había sido sellado en un pequeño jarrón [1]. Los datos aportados por este estudio hacen creer que la antigua celda data de aproximadamente 2 000 años.

La combinación cobre-hierro de este artefacto es la misma que usó Luigui Galvani, en 1786 cuando descubrió la celda galvánica.

Volta presenta su batería entre 1788 y 1800 con una sucesión de discos de zinc y plata puestos en contacto a través de un material no metálico, hecho conductor mediante la impregnación de agua salada. Con este arreglo se logran mayores áreas metálicas de trabajo, lo que genera mayor corriente eléctrica, al tiempo que se incrementa el voltaje total a través de la suma de voltajes de cada par de discos [2], figura 1.1.

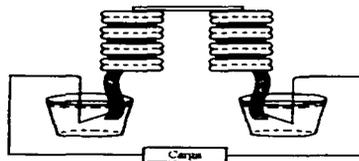


Fig. 1.1 La pila voltaica, hecha alrededor de 1800[2]

Conocido como la pila voltaica, no fue la única aportación de Volta sino que también presentó la "corona de copas" que es un arreglo circular de copas conteniendo agua salada y que se interconectan mediante conductores terminados en electrodos de plata y zinc, figura 1.2 [2].

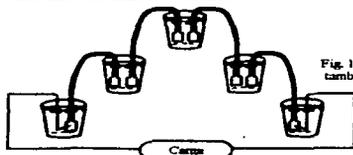


Fig. 1.2. Corona de copas, creada, también por Volta [2].

El siguiente adelanto se debe a J. F. Daniell, quien incorporó un agente que disminuye la incorporación de hidrógeno en el ánodo, extendiendo la vida de la celda. La composición de la celda era ánodo de zinc inmerso en un electrolito de ácido sulfúrico diluido y un cátodo de cobre inmerso en una solución de sulfato de cobre.

Después vino el desarrollo y perfeccionamiento de las celdas recargables de plomo—ácido sulfúrico, por obra de Plante en 1859 y Faure en 1881, respectivamente [2].

Un gran adelanto fue presentado por Leclanche, en 1868. En este nuevo prototipo solo se usó un material líquido. Una solución de cloruro de amonio (sal de amoníaco). La solución despolarizante fue substituida por una mezcla seca de dióxido de manganeso y carbón. Esta celda entrega un voltaje superior al obtenido de una celda de Daniell, pero también estuvo restringida a instalaciones fijas y de laboratorio debido a su contenido líquido. La pila actual de Zinc-carbón es referida a veces como pila tipo Leclanché. Pero fue Gassner quien introdujo la primera celda seca, al utilizar como electrolito una pasta compuesta de óxido de zinc, sal de amoníaco y agua [2]. Al tiempo que cambió la forma del electrodo de zinc, asignándole también la función de contenedor de todas las partes restantes del arreglo. Aquí, una varilla de carbón colocada en el centro, de la batería fue el electrodo positivo. Para prevenir escurrimientos y la evaporación la celda fue sellada con yeso en la parte superior. El resultado fue la primer batería transportable y adaptable a espacios variados.

Hace solo cincuenta años, éste era el ambiente predominante en las baterías: voluminosos y pesado arreglos de baterías que debían ser mantenidos cuidadosamente en posición vertical para evitar posibles derrames. Desde entonces han sido numerosos los avances y mejoras que se han logrado en este campo, todo lo referente a las baterías ha mejorado: los contenedores, las tapas, los tapones, y sobre todo la química interna de cada celda [3, 4].

## **1.2 CONCEPTOS BÁSICOS.**

### **1.2.1 Fuentes de poder electroquímicas.**

Como he mencionado anteriormente, una fuente de poder electroquímica convierte la energía química en energía eléctrica. Durante la operación de la fuente de poder de este tipo, al menos, ocurren dos reacciones químicas aparejadas (o dos semi—reacciones, según el punto de vista). La energía de esta reacción química queda disponible como corriente eléctrica a cierto voltaje, según los componentes que intervengan.

Las reacciones químicas que subyacen a la operación de estos dispositivos se conocen como de óxido—reducción porque en su desarrollo, los elementos que intervienen, por un lado incrementan su estado de oxidación (se oxidan) y por el otro lo disminuyen (se reducen). Esto se lleva a cabo mediante un intercambio electrónico entre las sustancias que intervienen. La oxidación y la reducción se tratan al mismo tiempo porque siempre que una sustancia pierde electrones, otra tiene que ganarlos, de acuerdo con el principio de conservación de carga eléctrica. Aunque algunos autores prefieren considerar por separados cada proceso [5] otros prefieren denominar cada proceso como una "semi—reacción" pues es superponiendo estos procesos como se consigue describir el proceso global de la reacción.

## TESIS CON FALLA DE ORIGEN



semi—reacción de oxidación.



semi—reacción de reducción.



Reacción de óxido—reducción (*Redox*)

La conversión de energía, a diferencia de otras alternativas, ocurre en un solo paso. Esto da ciertas ventajas al sistema electroquímico como la eficiencia de conversión energética.

El sistema elemental consiste de una celda electroquímica, también conocida como celda voltaica o elemento galvánico, compuesta de dos electrodos distintos en naturaleza electroquímica inmersos en un material conductor conocido como electrolito. El electrolito se define como el medio para transferir iones dentro de la celda, entre los electrodos [5]. Entonces, de esta definición, se pueden considerar electrolitos sustancias diversas; desde soluciones acuosas o no, donde se disuelven sales, ácidos o bases para establecer la conductividad iónica, hasta sustancias cristalinas o amorfas, orgánicas o inorgánicas que por sus características presentan conductividad iónica [6, 7, 8].

Cada electrodo, en general, implica un conductor electrónico (por ejemplo un metal) y un conductor iónico en contacto [1]. Cuando el electrodo es puesto en contacto con el electrolito se establece una diferencia de potencial debido a las diferentes concentraciones de carga que hay en un medio y el otro. A esta diferencia de potencial se le conoce como el potencial del electrodo. La distribución de carga tiende a equilibrarse en ambos lados generando que el electrodo se disuelva en el electrolito o que iones del electrolito se depositen en el electrodo, hasta lograr el equilibrio. Esto sucede en ambos electrodos pero en cantidad distinta, según los materiales utilizados. En el primer caso el electrodo adquiere carga negativa y en el último se carga positivamente, figura 1.3

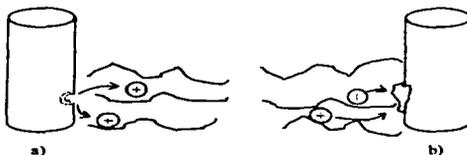


Fig. 1.3 Cuando un electrodo se pone en contacto con el electrolito; a) cede iones o b) recibe iones, según el caso.

Cada electrodo se denomina según la semi—reacción que ocurre en él. Al electrodo donde ocurre la *oxidación* se le conoce como **ÁNODO**. Hablando de baterías es el electrodo negativo y es quien *cede* electrones al circuito externo. El **CÁTODO** es electrodo en el que ocurre la *reducción* [9, 10]; es el electrodo positivo durante la operación de la batería, y quien *acepta* los electrones que provienen del circuito exterior a la celda; figura 1.4. Ambos casos designados durante la descarga de la batería.

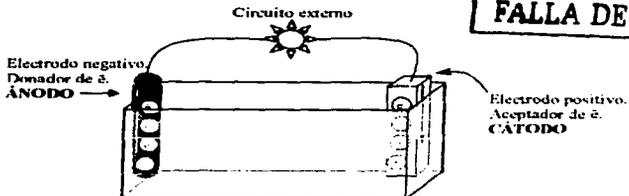


Fig. 1.4 Celda voltaica, o elemento galvánico.

El voltaje o fuerza electromotriz (f.e.m.) de la celda es la suma algebraica de los dos potenciales de los electrodos en uso. Las mejores combinaciones de electrodos serán aquellas que ofrezcan los voltajes y capacidades de celda más elevados y que den los menores volúmenes y pesos posibles. Tales combinaciones, sin embargo, no siempre son viables prácticamente, debido a diversas desventajas como su reactividad con otros elementos de la celda, efectos de polarización, alto costo etc.

En la práctica el ánodo se elige pensando en que debe ser un material muy eficiente como agente reductor, tener buena conductividad, estabilidad, facilidad de fabricación y bajo costo [11, 13]. En la tecnología de baterías tradicional, son los metales quienes mejor cumplen con estos requisitos.

El electrolito es un conductor iónico y aislante electrónico. La baja conductividad electrónica es necesaria para impedir, lo mayormente posible, que las reacciones de la celda ocurran sin la presencia del circuito externo, puesto que de ser así, la reacción se estará llevando a cabo sin aprovechamiento de la energía generada. Como no existe un electrolito que sea aislante electrónico perfecto, todos los sistemas electroquímicos reaccionan en mayor o menor medida sin el circuito externo. A este fenómeno se le conoce como *autodescarga* [3, 14].

El cátodo determina en gran medida los factores de calidad de la celda pues la cantidad total de energía disponible depende del tamaño y las características de éste; por ello, deben buscarse materiales con alta capacidad másica, alto potencial de electrodo, buena cinética electrónica, conductividad electrónica satisfactoria, principalmente [11].

Un sistema elemental, como los descritos arriba, general voltajes relativamente bajos, entre 0.5 y 4 V [5]. Para alcanzar voltajes mayores es necesario conectar varias celdas galvánicas en serie (una tras otra, formando un solo camino eléctrico, a la manera de la "corona de copas" Fig. 1.2). Si lo que se quiere es tener mayor capacidad de corriente, debe hacerse una conexión en paralelo, donde cada celda aporta de manera independiente su capacidad a la alimentación de la carga eléctrica. En cualquier caso el ensamble resultante se conoce como BATERÍA. Al sistema elemental suele denominársele PILA [1]. Sin embargo, técnicamente no se hace distinción entre estas precisiones. Convención que se adopta aquí dado que este trabajo solo se ocupa de una parte de los fenómenos internos que ocurren en estos dispositivos, sin irrupir en las consecuencias y posibilidades que ofrecen las interconexiones mencionadas.

### 1.3 Clasificación de las fuentes eléctricas electroquímicas.

Según la operación de la fuente de energía electroquímica, éstas pueden clasificarse como:

- **Baterías primarias.** Son sistemas no recargables, donde la reacción de óxido—reducción es irreversible, casi completamente. Existe una cantidad fija de material reactante que una vez agotado, la celda no puede (o no debería) ser usada de nuevo.
- **Baterías secundarias (acumuladores).** Son sistemas que pueden recargarse muchas veces [1]. Solo las reacciones electroquímicas reversibles, pueden ofrecer tal posibilidad. En este caso, una vez que el dispositivo se ha descargado, los reactivos regresan a su estado inicial mediante la aplicación externa de energía que, según el sistema empleado, puede ser térmica, mecánica o eléctrica [11]. El sistema común es emplear energía eléctrica. Se hace pasar a través de la batería una corriente eléctrica en sentido opuesto a la corriente de descarga ocasionando que la reacción electroquímica ocurra en sentido opuesto también, llevando de vuelta a la "posición inicial" a los elementos participantes en la operación de la batería, figura 1.5.

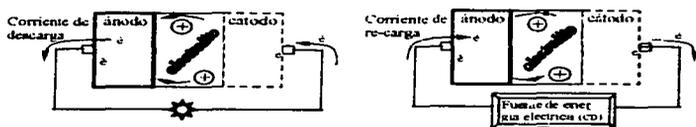


Fig. 1.5 Esquemas de carga (a) — de carga (b) para baterías secundarias.

Después de esto, el dispositivo puede ser utilizado nuevamente. La cantidad de veces que puede llevarse a cabo la carga—descarga de la batería se conoce como "ciclabilidad". Para que una batería secundaria se comercialmente competitiva debe tener una ciclabilidad de varios cientos e incluso miles.

- **Celdas de combustible.** A diferencia de los dispositivos descritos arriba, éstas celdas operan mediante un proceso de continua alimentación de sustancias reactantes, obteniéndose, así mismo, sustancias residuales de desecho. Por ejemplo, si se usa  $H_2$  y  $O_2$  como combustibles, se obtiene  $H_2O$  como desecho.
- **Súper capacitores.** Los súper capacitores son capacitores electrolíticos de doble capa con capacidades de alrededor de 2000 veces la capacitancia volumétrica de los capacitores en uso corriente y con resistencias equivalentes serie extremadamente bajas [15].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 1.4 Descripción simplificada de funcionamiento de las baterías.

En las baterías los electrones están almacenados en el donador o ánodo, material rico en electrones libres. Cuando la descarga está en proceso, los electrones fluyen desde el donador a través de un circuito externo al sistema, donde los electrones ceden mucha de su energía para regresar al sistema como electrones de baja energía donde son almacenados en la sustancia aceptadora o cátodo, figura 1.6.

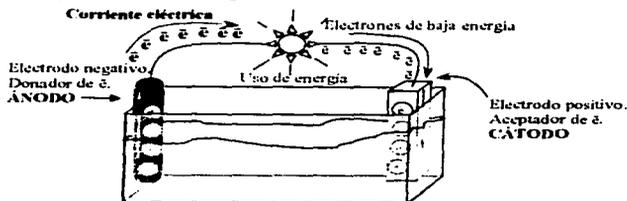


Fig. 1.6 Flujo de electrones a partir del donador, para almacenarse en el aceptor

La carga negativa no puede acumularse en el aceptor sin detener el flujo de electrones, por ello la carga acumulada debe ser neutralizada por un flujo interno de especies químicas cargadas (iones) generados en los electrodos o tomados del electrolito. En tal caso, los iones existentes en el electrolito deben ser del mismo tipo que los que se generan a partir de los electrodos, figura 1.7.

Este flujo iónico completa el circuito eléctrico y la corriente de electrones fluirá hasta que no haya más de ellos disponibles: que el ánodo se disuelva completamente, que el aceptor se sature completamente o que se agote el electrolito (como que se precipiten como metal todos los iones presentes en él. por ejemplo)

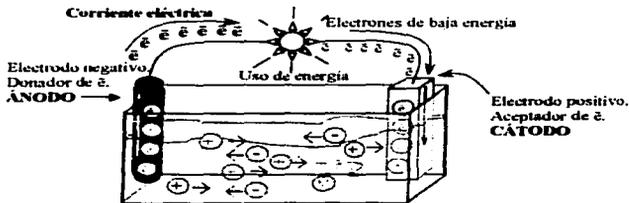


Fig. 1.7 Flujo positivo iónico, para neutralizar la acumulación de carga en el aceptor.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 1.5 ¿POR QUÉ LITIO?

Hace algunos años se vio claramente que la necesidad de mayores almacenamientos de energía, que luego pudiera ser extraída, no había sido cubierta con las baterías selladas basadas en mercurio, plata o metales alcalinos.

El potencial de reducción del litio es  $-3.02V$  contra un NHE (electrodo normal de hidrógeno). Es el valor más bajo entre todos los metales, figura 1.8 [3] por ello es esperable encontrar los mayores voltajes por celda empleándolo como donador de electrones. Hace ya tiempo que algunos fabricantes desarrollaron sistemas basados en litio con electrolitos orgánicos [1], para tratar de solventar los problemas de energía transportable a un costo razonable.

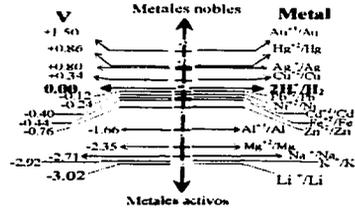


Fig. 1.8 Serie electroquímica con los potenciales de reducción estándares en volts.

Por otro lado el litio tiene la menor densidad ( $0.54 \text{ g/cm}^3$ ) y el equivalente electroquímico más bajo ( $0.259 \text{ g/Ah}$ ) entre todos los sólidos [3, 14]. Lo que le da la característica de tener alta densidad energética, figuras 1.9a y 1.9b.

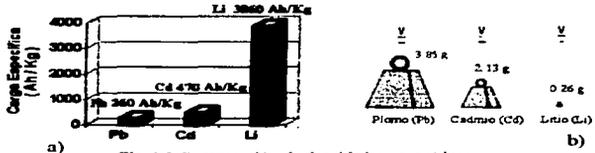


Fig. 1.9 Comparación de densidades energéticas entre litio y otros metales comunes en baterías.

Todo esto lo hace ser una gran opción como elemento conformador de una batería. Sin embargo, el litio es extremadamente reactivo y puede surgir una reacción exotérmica violenta al ser puesto en contacto con aire o agua [5, 11]

Por lo anterior, cuando se piensa en emplear litio como parte de una batería hay que pensar en electrolitos no acuosos [12]. Es decir deben buscarse solventes o materiales electrolíticos que puedan estar en contacto con el litio manteniéndolo estable, pudiendo ser

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

orgánico o inorgánicos. Esta característica le brinda al sistema de litio muchas ventajas en cuanto a la operación a bajas temperaturas, en relación a otros sistemas para baterías, lo que puede verse en la tabla 1.1. Pero si bien en un sistema sellado no se espera la entrada de sustancias extrañas, de llegar a pasar, y habiendo usado materiales orgánicos en la construcción de la batería, debido a la violenta reacción del litio, éstos pueden incendiarse también originando una explosión de electrolito/aire [12]. La posibilidad de que esto ocurra depende de muchos factores relacionados con las propiedades del electrolito, del solvente utilizado, de la cantidad y la manera en que se mezclen las sustancias. Si ocurre una explosión electrolito/aire, podría ser más violenta que el proceso asociado con la oxidación del litio por aire directamente.

Tabla 1.1 Rendimiento de sistemas electroquímicos a baja temperatura [1]

Temperatura (°C)	Porcentaje de operación en relación de la operación a 25°C. 100%					
	Li-V2O5	Li-SO2	Mercurio	Manganeso	Alcalina	Carbon-zinc
-07	88	96	0	58	15	5
-29	78	85	0	23	3	0
-40	53	60	0	0	0	0

Existen muchos tipos de baterías de litio bajo consideración comercial o en producción, tanto primarias como secundarias. Este tipo de batería entró rápidamente a la corriente principal en los diseños electrónicos, particularmente en equipo portátil y en aplicaciones de respaldo donde se emplea memoria no volátil; donde la miniaturización y larga vida son los principales requerimientos, tabla 1.2.

Tabla 1.2 Tiempo de vida de diferentes sistemas electroquímicos [1]

Temperatura de almacenamiento (°C)	Proyección de tiempo de vida en almacén para diferentes sistemas electroquímicos. (años)				
	Litio	Mercurio	Manganeso	Alcalino	Carbon
21	10	3 — 4	5 — 7	2 — 3	1 — 2
54	1	1/3	7/12	1/6	1/8

## 1.6 Nomenclatura electroquímica para baterías.

Aunque se han creado y usado muchas formas distintas para abreviar el nombre para las baterías, existe el consenso general de que deben ser enunciados las principales partes componentes. Puesto que un mismo material puede usarse en gran número de combinaciones, el nombre genérico, como "de carbón", o "alcalinas", queda muy lejos de ser aceptado cuando se habla técnicamente. El modo de mayor aceptación para hacer esto es:

*(-)material del ánodo/electrolito/material del cátodo(+)[9]*

Como ejemplo, en sistemas para baterías de uso corriente la abreviación del nombre es:



Representa una batería "de carbón", más no la de Leclanché, pues se especifica un electrolito diferente al usado en este sistema.

Tabla 1.3 Sistemas electroquímicos más comunes en baterías.  
(baterías primarias). Continúa...

Baterías Primarias	Denominación	Ánodo	Electrolito	Cátodo	Voltaje a circuito abierto a 20°C (V)	Densidad energética en peso (Wh · kg <sup>-1</sup> )
De Carbón	Carbón—Zinc	Zinc.	NH <sub>4</sub> Cl + MnO <sub>2</sub>	C	1.30	-- --
	Carbón—Cloruro de zinc.	Zinc.	ZnCl <sub>2</sub>	C	1.50	-- --
Alcalinas.	Alcalina—Manganeso	Zinc.	KOH	MnO <sub>2</sub>	1.50	-- --
De Plata.	Óxido de plata—Zinc.	Zinc.	KOH o NaOH	Ag <sub>2</sub> O	1.60	424*
De Mercurio.	Mercurio—Zinc.	Zinc.	KOH + Zn(OH) <sub>2</sub>	HgO	1.35	-- --
	Mercurio—Cadmio.	Cadmio.	KOH	HgO	0.90	44 66
De Litio.	Litio—Sulfuro.	Litio.	LiBr + Acetonitrilo	SO <sub>2</sub>	2.92	460
	Litio—Tionylcloruro.	Litio.	LiAlCl <sub>4</sub> + tionylcloruro	SOCl <sub>2</sub>	3.60	660
	Litio—Pentóxido de Vanadio.	Litio.	Hexafluoroarsenato + metilformato.	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> —C	3.40	264
	Litio—Dióxido de manganeso.	Litio.	Li <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> + Carbonato de nroileno.	MnO <sub>2</sub>	2.35	225
	Litio—Yoduro	Litio.	LiI + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pb	2.40	150—250
Zinc—Aire.	Zinc—Aire	Zinc.	KOH	Carbón poroso (aire).	1.4—1.5	220

**1.7 Los tipos de baterías de uso común.**  
En la tabla 1.3 se hace un listado de los principales sistemas electroquímicos que se usan en las baterías, tanto de sistemas primarios como secundarios.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla 1.3 Sistemas electroquímicos más comunes en baterías... continuación (baterías secundarias)

Baterías Secundarias	Denominación	Ánodo	Electrolito	Cátodo	Voltaje a circuito abierto a 20°C (V)	Densidad energética en peso (Wh·kg)
Plomo--ácido.	Plomo--Antimonio	Plomo--Antimonio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub>	2.00--2.14	15--26
	Plomo--Calcio	Plomo--Calcio	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	PbO <sub>2</sub>	2.10	22--35
Niquel	Niquel--Cadmio	Cadmio	KOH	NiOH	1.35	26--37
	Niquel--hierro	Niquel.	KOH (sol. al 21%)	Fe	1.25--1.35	50
	Niquel--Zinc.	Zinc.	KOH	NiOH	1.75	33--77
Plata.	Plata--Zinc.	Zinc.	KOH	AgO <sub>2</sub>	1.86	55--220
	Plata--Cadmio	Cadmio.	KOH	AgO <sub>2</sub>	1.40	24--120
Alcalinas	Alcalino--Manganeso.	Zinc.	KOH	MnO <sub>2</sub>	1.00--1.20	--
Zinc--Aire.	Zinc--Aire	Zinc + Platino.	KOH	Aire	1.2--1.5	155--175
	Cadmio--Aire	Cadmio	KOH	Aire	0.85	80--90
Hidruros metálicos.	Ni-HM	Aleación absorbidora de H	Sol Alcalina(KOH)	Ni	1.32	--
De Litio.	Metal de litio.	Li	LiPF <sub>6</sub> + Solv. Orgánico	LiAsF <sub>6</sub>	3	100
	Li--ión	Carbón	LiPF <sub>6</sub> + Solv. orgánico	LiCO <sub>2</sub>	3.6	66

**PRECIS CON FALLA DE ORIGEN**

## 1.8 Baterías secundarias de litio.

Las baterías que emplean litio se conocen y comercializan desde hace años. Sin embargo el desarrollo se ha limitado a baterías primarias. Hoy día se han incrementado los requerimientos de energía eléctrica transportable, pero además se buscan alternativas que brinden ligereza y miniaturización. El costo para conseguir esto debe ser razonable y con el menor detrimento posible del medio ambiente.

Por esto se consideran las baterías reciclables por encima de las opciones primarias. Hace ya algunos años que se investiga el sistema reversible, basado en litio, que pueda surgir como alternativa limpia y segura de cubrir los requerimientos mencionados.

Fue en al comienzo de los años 70's que se descubrió que los compuestos de intercalación podían ser usado como electrodos en baterías secundarias de litio [4, 5].

La intercalación es ahora un fenómeno bien conocido. Aquí, un material 'invitado' o 'huesped' (átomo, ión o molecula) se difunde dentro de un 'anfitrión' para ocupar sitios intersticiales de baja energía dentro de la estructura de este ultimo [11]. Cuando esto ocurre, la red del 'anfitrión' manifiesta, principalmente, efectos geométricos modificando sus parametros. Al mismo tiempo surge un intercambio electrónico entre las especies 'invitada' y 'anfitriona'. Además la reacción de intercalación es un proceso reversible: así que es posible regresar al estado inicial otorgándole al sistema la energía necesaria y de manera adecuada para que esto ocurra. Puede extraerse al 'huesped' de forma eléctrica, térmica o mecánica, según el caso. Se interpreta que cuando ocurre la intercalación, las especies 'anfitriona' e 'invitada' crean entre sí enlaces débiles, sin que haya ruptura de los enlaces fuertes que conforman al 'anfitrión'. Una reacción de este tipo también se le denomina: topotáctica, o de inserción [14].

### 1.8.1 Baterías secundarias "metálicas" de litio.

Dadas las características, mencionadas arriba, del litio metálico, las baterías secundarias de litio son muy atractivas; pues la densidad energética teórica atribuible a ellas es muy elevada. En este caso el sistema es:  $Li/anfitrión$  donde el anfitrión, tradicionalmente, es un compuesto de intercalación litiado, es decir se usan compuestos que tengan litio en su estructura. Aunque a últimas fechas, se investiga con otros compuestos intercaladores [3, 15]. En el primer caso, entonces, el sistema electroquímico queda:  $Li/Li_x(anfitrión)$ . El ánodo es litio metálico (de ahí la denominación "metálicas") o una aleación de éste y el compuesto intercalador funge como cátodo. En tal caso las reacciones tienen la siguiente forma general [14].



#### Reacción global



El esquema básico de las baterías secundarias metálicas se muestra en la figura 1.10



Fig. 1.10 Esquema básico de una batería secundaria "metálica de litio.

El funcionamiento básico de este tipo de baterías se resume en el esquema mostrado en la figura 1.11 [17]

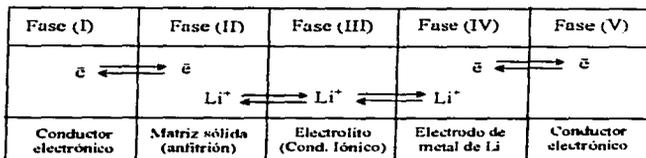


Fig. 1.11 Esquema de funcionamiento de básico para las baterías secundarias de Li metálico

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

### 1.8.1.1 Descripción de funcionamiento.

Las fases (I) y (V) son conductores electrónicos como cobre o aluminio. La fase dos es una matriz sólida donde se lleva a cabo la inserción (que será considerada más adelante con mayor detalle). La fase tres normalmente es una sal de litio disuelta en un soporte adecuado (por ejemplo algún polímero). La fase (IV) es el litio metálico.

Cuando la batería se descarga se remueven electrones del litio metálico y éstos son inyectados en la matriz en la fase (II) mediante el circuito externo a través de las fases (I) y (V). Cuando esto sucede, se disuelven iones de litio (provenientes del ánodo) en el electrolito (fase III) para mantener el balance de carga eléctrica en la interfase (III)/(IV). En esta situación la matriz sólida o "anfitrión" se carga negativamente respecto al electrolito. Por tanto debe ocurrir otra compensación de carga, ahora en la interfase (II)/(III). La compensación aquí puede llevarse a cabo mediante dos posible mecanismos: 1) por la descomposición del anfitrión o 2) por la inyección de los iones del litio (convirtiéndose en "invitados") en la matriz sólida sin destrucción de la estructura de ésta. Solo en el último de estos dos mecanismos podemos esperar el funcionamiento de un sistema recargable.

Mientras la compensación de cargas no ocurre, existe polarización de cargas en la interfase. Esta polarización va creciendo conforme se siguen extrayendo electrones del ánodo hasta convertirse en la fuerza impulsora que genera la compensación. Cada material, según sus características, tiene un límite de polarización antes de aceptar a los "invitados" en su estructura. A la capacidad del material para disminuir el exceso de carga, permitiendo la intercalación de los invitados, se le llama "despolarizabilidad". Y cualquier material que muestre esta característica se llama "despolarizador" [14].

### 1.8.2 Ánodos de litio metálico.

En los 70's y 80's casi todo la investigación en baterías secundarias de litio se centró en este sistema; sin embargo, la ya mencionada, gran reactividad del litio metálico ha causado problemas delicados de seguridad.

Cuando el litio es electro-depositado sobre el ánodo metálico durante la recarga en una batería metálica de litio, se forma un depósito más poroso que el metal original, esto causa que el electrodo incrementalmente su volumen [17]. Este incremento empuja al electrodo contra las paredes internas del contenedor de la batería generando presión estática "por amontonamiento". El crecimiento del electrodo se vuelve pequeño hasta después de que se han alcanzado alrededor de 15 atmósferas de presión interna. Se ha estudiado el comportamiento de estos sistemas bajo estas enormes presiones y se han alcanzado figuras de mérito  $> 50$  [17]. La figura de mérito se define como el número de veces en que un átomo de litio puede ser transferido entre los electrodos antes de perderlo en algún proceso secundario. En las baterías secundarias metálicas de litio, el litio se pierde principalmente en la interfase ánodo/electrolito, donde el átomo de litio es termodinámicamente inestable y solamente se estabiliza cinéticamente por la presencia de la película pasivante (que impide la libre reacción del electrodo/electrolito) de los productos de la reacción [18]. Los estudios a alta presión estática pueden interpretarse como la detención del consumo de litio necesario para el crecimiento del electrodo, puesto que se han conseguido elevados números de mérito bajo dichas condiciones [19]. En diseños tales como las baterías de botón, con delgadas paredes, las presiones generadas no pueden ser tan elevadas, por el tamaño inherente a estas baterías. Se usan, de todas formas, aleaciones de litio como ánodo. La ventaja de esta variante es que, al parecer, el crecimiento por ciclo del electrodo bajo condiciones de baja presión es mucho menor al que sufre el ánodo de litio metálico [18].

Como el área de contacto entre el electrolito y el ánodo metálico se incrementa en cada ciclo, y como esta interfase no es termodinámicamente estable, la batería se vuelve cada vez más sensible contra abusos térmicos, mecánicos y eléctricos. Haciendo crecer el potencial peligro de una situación dañina para el usuario. Esta situación se vuelve aceptable con la condición de que el litio y el electrolito no reaccionen o que al ánodo metálico pueda mantenerse con un área superficial constante [22]. Cumpliendo estas dos premisas podría obtenerse una batería secundaria metálica de litio con seguridad aceptable para la comercialización.

Pero no son estos todos los problemas, existe el problema de la formación dendrítica de la electrodeposición del litio durante la carga de la batería. Estas formaciones pueden ocasionar cortocircuitos internos en la batería. Sumando a esto la gran inestabilidad térmica, el bajo punto de fusión y la gran reactividad del litio, tenemos una muy pobre seguridad ofrecida.

En cuanto a la morfología del litio electrodepositado se han hecho muchos reportes en diferentes electrolitos. Asimismo se han propuesto diferentes modelos para explicar las formaciones dendríticas.

Koshima et al. [21] reporta tres diferentes morfologías del litio: dendrítica, granular y 'musgosa'. Esta última ocurre cuando las corriente de recarga es pequeña y la concentración de sales en el electrolito es alta.

En el esquema de la figura 1.12, se muestra un posible mecanismo que ha propuesto Juichi Yamaki [22]

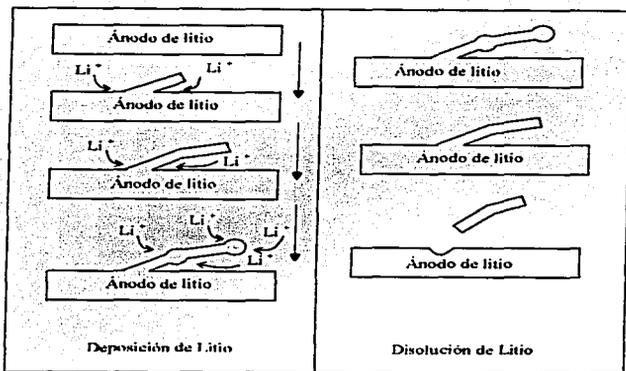


Fig. 1.12 Esquema del probable mecanismo de deposición—disolución en el litio metálico

1. El litio se deposita sobre el ánodo de litio sobre la película protectora con que, generalmente, viene el litio. Esta película está compuesta por diversos compuestos de litio como:  $\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3\text{N}$ , etc [22]. En esta primera etapa no hay daño serio en esta película. Los puntos de deposición sobre el ánodo son donde la película protectora tenga mayor conductividad iónica. Esta no uniformidad se puede deber a defectos cristalinos y fronteras de grano.
2. Como el litio no se deposita uniformemente, se generan esfuerzos mecánicos sobre el ánodo debajo de la capa protectora. Estos esfuerzos causan que se transporten átomos de litio dentro del ánodo, lo que significa que hay deformación cuando el material intenta liberar dichos esfuerzos. Esta deformación (o transporte atómico) está condicionada a la fuerza creada por la tensión superficial en el ánodo.
3. La capa protectora se rompe en ciertos lugares de la superficie anódica debido a estos esfuerzos. En estos puntos se tiene mejor conductividad pues el metal queda directamente expuesto a la conducción. Por tanto, comienzan a crecer 'fibras' de litio en dichos puntos [22]. Avanzado el proceso, el transporte iónico en el electrolito es dificultado por la presencia de estas fibras de litio. En ese caso el litio comienza a ser depositado en las puntas y en sobre el cuerpo de las fibras, donde también hay defectos cristalinos. Las fibras se 'enroscan' sobre si mismas generando un material con muy baja densidad y, bajo ciertas condiciones, las fibras pueden alcanzar el cátodo ocasionando un corto circuito interno [22] lo que genera condiciones de alta temperatura, que pueden volver muy inestable al sistema y, por lo tanto, poco seguro.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Además de la pobre seguridad que esto ofrece, debido a estas condiciones, la ciclabilidad del ánodo de litio no es tan elevada como se requiere. Para mejorar esto se han propuesto varios métodos entre los que destacan el empleo de aleaciones con litio. Principalmente se han generado dos grandes ramas de investigación: 1) aleaciones litio—aluminio [20] 2) Aleaciones litio—silicio [20]. Estos enfoques pueden reducir o evitar los problemas que se refieren al bajo punto de fusión del litio, pero al menos tienen dos desventajas a considerar: 1) El voltaje de la batería se reduce, pues se reduce la actividad del litio con la presencia de la otra especie química y 2) El elemento aleanante del litio no entra directamente en el proceso electroquímico, por esto siempre se tiene peso adicional [19] y, sobre todo, en casi todos los casos hay gran incremento en el volumen del dispositivo.

### 1.9 BATERÍAS DE Li-ión (Li).

Debido a los problemas ya mencionados se propuso un nuevo sistema para el desarrollo de baterías secundarias de litio. En realidad, se trata de una propuesta que quiere manejar solo los iones del litio. En este sistema se pretende eliminar completamente el uso de litio metálico.

La idea original se planteó como la sustitución del reactivo (y por ello, peligroso) litio metálico. El resultado fue que ahora se tienen dos materiales anfítriones en ambos electrodos. El funcionamiento básico de la batería se describe de manera muy similar al de la batería metálica de litio. Caso cuyo esquema básico se muestra en la figura 1.13.

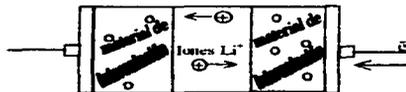


Fig. 1.13 Esquema básico de una batería secundaria de Li-ión.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Puede observarse que el funcionamiento general de la batería no se verá modificado en mucho con respecto a las baterías metálicas secundarias de litio. Por ello el esquema de funcionamiento es prácticamente el mismo, así como la descripción que se hizo arriba. En este caso habrá que pensar en que se hará una doble intercalación, figura 1.14

Fase (I)	Fase (II)	Fase (III)	Fase (IV)	Fase (V)
$\bar{e}$	$\bar{e}$		$e$	$i$
	$Li^+ \longleftrightarrow Li^+ \longleftrightarrow Li^+$			
Conductor electrónico	Matriz sólida (anfitrión)	Electrolito (Cond. iónico)	Matriz sólida (anfitrión)	Conductor electrónico

Fig. 1.14 Esquema de funcionamiento básico para las baterías secundarias de litio metálico [9]

En este caso, igual que en la batería metálica, se tienen iones de litio almacenados en el ánodo, solo que esta vez están intercalados, en lugar de pertenecer al material mismo como en el caso anterior (figura 1.15a). Cuando se inicia la descarga hay un flujo de electrones desde el ánodo hasta el cátodo y se inicia la migración de los iones de litio intercalados en el ánodo hacia el cátodo (figura 1.15b). Una vez superado el límite de polarización del cátodo, se inicia la intercalación de los iones en el anfitrión positivo. Cuando se va a iniciar la carga, los iones de litio están hospedados en el cátodo (figura 1.15c), y mediante la aplicación de energía externa se inicia la expulsión de dichos iones que migran de regreso al ánodo.

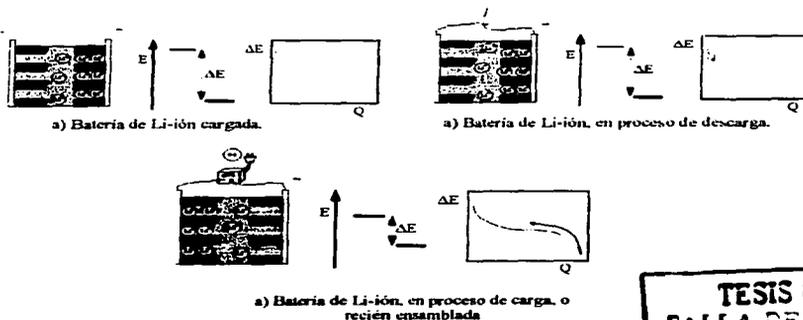


Fig. 1.15 Esquemas de funcionamiento básico de una batería de Li-ión

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

Esta nueva generación de baterías recargables de litio se ha llamado de diferentes maneras: tecnología tipo 'mecedora' (rocking-chair), de volante o rehilete (shuttlecock), columpio (seesaw) o ión de litio  $\rightarrow$  Li-ión. (Li-ion, denotada como  $i$ ) [14].

Estas baterías son ensambladas en estado descargado, con 0 V como voltaje de salida, y en consecuencia puede manejarse, antes de usarse, sin temor de degradación irreversible

por causa de un corto—circuito interno. Lo que no sucede en el caso de baterías con litio metálico como ánodo.

Como los iones son llevados, mediante procesos de difusión, del cátodo al ánodo y viceversa, durante cada ciclo de operación debe haber correlación directa entre la cantidad de material con que se fabrica cada electrodo. El número exacto va en relación a la capacidad de intercalación de los materiales empleados en cada caso.

También es evidente, en este punto, que el voltaje de salida de la batería se determina por la diferencia de potencial electroquímico entre los compuestos de inserción y el litio. Por lo tanto la primera premisa al buscar una pareja de materiales para fungir como cátodo y ánodo en este sistema es que se tenga un alto y bajo voltaje de intercalación respectivamente [23].

### 1.9.1 Proceso electrodródico.

Podemos considerar un electrodo como una zona en la cadena de conductores eléctricos donde la conductividad cambia su naturaleza de conductividad iónica a conductividad electrónica, y viceversa, figura 1.16. Debe precisarse aquí que en el caso de baterías Litio, los electrolitos son de estado sólido; más que otra cosa por el gran incremento en seguridad que se obtiene usándolos. Otra ventaja que se obtiene con esta clase de electrolito es la eliminación de cualquier convección iónica.

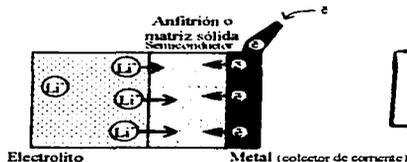


Fig. 1.16 Bosquejo de una unión electroquímica en un electrodo de intercalación [4]

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Cuando ocurre una reacción de intercalación en un sistema como el bosquejado en la figura 1.16, los iones se mueven entre la estructura del anfitrión al tiempo que los electrones son conducidos en dirección contraria. Finalmente ocurre el encuentro de ambas especies y se combinan para formar (en este caso en relación una a uno) partículas neutras, que son acomodadas en el anfitrión. En este caso litio metálico.

Existen dos formas generales en las reacciones electrodródicas: a) de desplazamiento o b) de inserción [22]. En la reacción de desplazamiento se generan cambios en las cantidades de una o más fases presentes en la estructura del electrodo, sin cambio de las composiciones existentes. Las reacciones de inserción, en cambio, implican cambio en las composiciones existentes. Esto se hace por la inserción o eliminación de alguna o algunas especies atómicas de la estructura cristalina del electrodo.

La clase de reacción que se lleva a cabo en algún material electrodródico tiene importantes consecuencias en el comportamiento de la diferencia de potencial que presenta dicho material.

En el caso de ocurrir una reacción de desplazamiento, bajo condiciones ideales (que no haya relación entre el potencial del electrodo y la composición de éste), no habrá cambio de potencial en el electrodo. Por lo tanto las baterías con materiales que tiendan a esta clase de reacción, tendrán voltajes constantes durante la carga o la descarga. En la realidad se tendrán respuestas de voltaje que generan curvas con grandes 'mesetas', como se ve en la figura 1.17 [25].

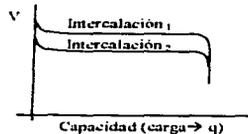


Fig. 1.17 Curvas características de voltaje cuando sucede una reacción de desplazamiento en el electrodo. [18]

Cuando se lleva a cabo una reacción de inserción tendrá que haber cambio en el potencial del electrodo puesto que hay cambio en la composición del material. El potencial varía según la concentración de las especies insertadas. Por lo tanto la respuesta de voltaje en estos materiales no será constante aún en el caso ideal. Así las curvas de voltaje—capacidad necesariamente tendrán pendiente, figura 1.18 [25]

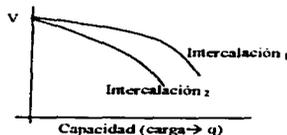


Fig. 1.18 Curvas características de voltaje cuando sucede una reacción de inserción en el electrodo. [5]

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

### 1.9.2 Materiales para intercalación.

Los compuestos de intercalación reciben muchos esfuerzos de investigación por la comunidad química, física y de ciencia de materiales, desde hace más de dos décadas [24]. Entre otras razones porque el proceso de intercalación conduce a la síntesis de nuevos materiales. Estos materiales son interesantes por su potencial aplicación práctica, entre las que destaca su desempeño como electrodos para las baterías recargables de litio más avanzadas. Las de Li-ión (Lii).

Sin embargo, y a pesar de esto, la tecnología Lii aún no está optimizada en términos de rendimiento, seguridad y costo.

El ciclo de vida de una batería Lii depende de la integridad estructural de los electrodos de intercalación a lo largo de la repetición de extracción—inserción de litio.

La intercalación ocasiona cambios en las propiedades del material anfitrión, como pueden ser: más conductividad, mayor anisotropía, mayores efectos magnéticos, o capacidades de almacenamiento energético, etc [5]. Al mismo tiempo el invitado sufre cambios drásticos en sus propiedades, sobre todo en la reactividad ocasionado esto por los

enlaces que forma con el anfitrión. En un proceso de intercalación se requiere suficiente actividad química entre el material anfitrión y el invitado para conseguir:

1. La transferencia de carga entre el invitado y la capa del anfitrión adyacente a él para conseguir la atracción electrostática necesaria para establecer el enlace entre ambas especies químicas [25]
2. Tener la energía elástica necesaria para separar capas adyacentes del anfitrión y poder acomodarse al invitado [23]. La inserción de un solo representante del invitado implica la generación de grandes esfuerzos locales de deformación en el material anfitrión, esfuerzos que son liberados con la inserción de un segundo invitado de la misma especie [5]. Por ello cuando se intercala un elemento entre las capas de un anfitrión, estos puntos se convierten en centro de nucleación para el intercalado de los invitados.

### 1.9.3 La sustitución de los electrodos de litio metálico.

Cuando se comparan las capacidades energéticas (volumétricas y de masa) del litio con la mayoría de los materiales de intercalación, sobre todo con los ánodos. Se puede pensar, revisando sin profundidad, que el cambio del litio por otros materiales afectaría enormemente la capacidad energética de la batería. Más algunas de las desventajas del litio metálico hacen que, mediante un análisis más profundo, se vea que es muy factible pensar en esta sustitución.

Como ejemplo tomemos el caso del material de intercalación más empleado, y estudiado, para sustituir el litio metálico de las celdas: El grafito (material que se quiere sustituir a futuro por el óxido de estaño (IV)).

La capacidad específica del litio es 3.86 Ahr/g, con una densidad de 0.51 g/cm<sup>3</sup> [19]. La capacidad máxima de intercalación de litio en el grafito es de 1:6, es decir, un litio por cada seis carbonos [3, 5, 14]. Con esto la capacidad específica del carbono queda como 0.372 Ahr/g [12]. De esto se puede concluir que casi hay 10 órdenes de magnitud en pérdida de capacidad [14].

En el caso de los ánodos de litio metálico, se obtienen figura de merito de entre 50 y 100 en los mejores casos [14, 19]. Así que se pierde mucho del ánodo de litio en cada ciclo, por lo que se debe "sobrecargar" el ánodo de metal con cinco o seis veces para alcanzar el número de ciclos adecuado para una batería comercial, valores superiores a quinientos ciclos de carga—descarga. Se ha encontrado que la eficiencia de los electrodos de carbono en el proceso de intercalar—desintercalar es de alrededor de 100% [26], es decir, la pérdida de litio en algún proceso secundario en la batería es muy bajo, tanto que no hay necesidad agregar litio en exceso, pudiendo obtenerse aún alrededor de 1200 ciclos de carga—descarga usando carbono como ánodo [27]. Así que si se relacionan la capacidad específica del ánodo metálico por la cantidad en que debemos incrementar la masa del electrodo obtenemos capacidades específicas que están alrededor de 0.77 Ahr/g y 0.39 Ahr/cm<sup>3</sup>, para el litio metálico. Considerando que los polvos con que se hacen los electrodos, no tienen la densidad del material puro, (alrededor de 50%, según algunos autores [14, 19]). La densidad de un electrodo de grafito es de 1.1 g/cm<sup>3</sup>. Así que finalmente, considerando 0% de exceso de litio en la batería con ánodo de grafito, se obtiene una capacidad energética de 0.230 Ahr/g y 0.33 Ahr/cm<sup>3</sup> [14]. Valores comparables, en órdenes de magnitud, a los correspondientes al ánodo de litio metálico. Sin embargo, además de los problemas de baja

seguridad que ofrece, el litio tiene poca eficiencia de ciclado, lo que disminuye la efectividad de costo de una batería secundaria con esta clase de ánodos. Por ello se considera que la sustitución con esta "penalidad" en la capacidad energética queda rebasada cuando se consideran las ventajas de seguridad que ofrece el uso de otro ánodo en baterías secundarias de litio.

Por otro lado, las baterías con litio metálico deben ser recargadas con muy baja corriente, porque se inhibe así la formación de dendritas. Por lo tanto el proceso de recarga de una batería de esta clase debe estar alrededor de 10 horas (C/10 [28]) [14]. Además, la eficiencia de ciclado del litio es mucho mayor cuando la corriente usada para la deposición es mucho menor a la de disolución (recarga-descarga, respectivamente). En cambio en el caso de baterías de Lii pueden emplearse razones de recarga del orden de (C/2 [28]), esto es, la recarga completa puede tardar alrededor 2 horas, e incluso menos [27].

#### 1.9.4 Clasificación de materiales para intercalación.

Los materiales de intercalación se clasifican de varias formas. Hablando de baterías de Lii, la mejor es aquella que se refiere tanto a la dimensionalidad de los materiales como al tipo de batería: donde se refleje el posible arreglo de los iones de litio intercalados en la estructura del material.

La dimensionalidad de los materiales se refiere a las características de los posibles caminos por lo que un ión "invitado" puede ser alojado en la estructura del "anfitrión". Se hace referencia a estructuras 1D, 2D y 3D.

Las estructuras 1D presentan túneles para la difusión del invitado, solo tienen un grado de libertad para alojarse y ser expulsados. Las estructuras 2D están hechos por capas, presentando planos por los que el invitado puede ser intercalado, dándole entonces bidimensionalidad a dicho proceso. Las estructura 3D se refiere a la estructura propia del arreglo atómico de que se trate, originando zonas de intercalación en las tres dimensiones, figura 1.16 [3, 5, 14]

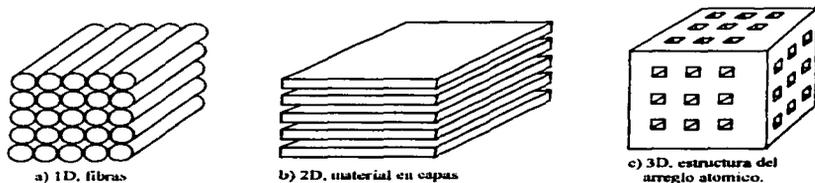


Fig. 1.16 Los tres tipos de material de inserción [3, 5, 14]

Los materiales de baja dimensionalidad (1 y 2D) son particularmente susceptibles a las reacciones de intercalación debido a la presencia de las débiles fuerzas de Van der Waals en medio de los fuertes enlaces covalentes, sin embargo, los materiales 3D también pueden ser anfitriones mientras tengan en su estructuras sitios intersticiales libres y éstos sean

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

accesibles a los 'invitados'. En la generalidad de los casos esto implica la presencia de 'túneles' o canales por donde es posible la difusión. Además, algunas sustancias amorfas que se han utilizado en esta área están recibiendo cada vez más atención pues hay ciertos indicios de que pueden funcionar con mejores rendimientos que los materiales tradicionales como el carbón [29]

En una reacción de intercalación, el 'invitado' puede ser neutral, donador de electrones o aceptador de electrones. Como ejemplos se tiene el agua en el barro, el litio en los electrodos de baterías secundarias, y el oxígeno en algunos superconductores.

### 1.10 Materiales 2D (Breve semblanza del grafito como ánodo en baterías de Lii).

De los materiales para intercalación los más estudiados son los de capas (2D), pues los débiles enlaces entre capas permiten, con cierta facilidad, la intercalación de iones. Cumpliendo las condiciones mencionadas en la sección "*materiales para intercalación*", pueden generarse, rápidamente, capas enteras de material invitado entre las capas de esta clase de anfitriones, pues los coeficientes de difusión en las intercapas de estos materiales son muy buenos..

Estos materiales están convenientemente clasificados de acuerdo a la facilidad con que las capas pueden ser empleadas como 'anfitrionas'. Esto es, la facilidad con que pueden vencerse los enlaces intercapas para permitir la entrada de la especie invitada.

- **Clase I.** Materiales cuya unidad estructural tiene como grosor una mono—capa, por lo tanto la unidad básica es delgada lo que implica un material relativamente flexible. El grafito esta clasificado aquí.

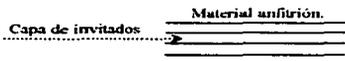


Fig. 1.17 Material de capas Clase I

- **Clase II.** Estos materiales tienen una unidad estructural básica conformada por tres capas unidas con enlaces fuertes entre sí. Estos materiales tienen flexibilidad intermedia. En esta clase de materiales se encuentran los dialcogenuros de metales de transición.



Fig. 1.18 Material de capas Clase II

- **Clase III.** Son los materiales menos flexibles, pero en contraste con los anteriores, que solo permiten una capa invitada entre sus capas, estos materiales

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

permiten la intercalación de varias capas invitadas entre cada zona útil de intercalación.

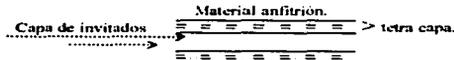


Fig. 1.19 Material de capas Clase III

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

### 1.10.1 Ánodos de materiales de carbono (grafito).

Los materiales sólidos de carbono pueden obtenerse en gran variedad de formas, que cristalográficamente se pueden clasificar como tipo diamante, de grafito y amorfas. Haciendo una rápida revisión histórica, puede verse con claridad que el carbón ha jugado un importante papel en el desarrollo de las baterías, para apoyar esto basta mencionar la primera pila seca desarrollada por Leclanché—Gasnier (de manera independiente), y las sucesivas mejoras que se fueron haciendo a las baterías, mejorando las características de los carbonos empleados. Cuando el carbón comenzó a ser sustituido como electrodo por otros materiales, siguió presente mediante otras formas, adquirió funciones de separador, colector de corriente o como aditivo para mejorar las características de conductividad de los nuevos materiales; que presentan buenas densidades energéticas pero baja conductividad electrónica.

Hoy día el carbón encuentra gran aplicación, aún en las tecnologías de punta para batería, tanto en aquellas que usan ánodos metálicos puros o de aleación como en las de tecnología de intercalación. Tanto en baterías secundarias como en primarias. De tal forma presente, que las únicas baterías Lii comerciales utilizan como ánodo materiales de carbono sustituyendo al litio metálico [30].

El interés en sustituir el ánodo metálico en las baterías secundarias ha sido comentado de manera amplia en la sección pasada "sustitución de los electrodos de litio". Aunque de todas formas, en las tecnologías que emplean ánodos metálicos de litio y aleaciones de litio se emplean algunos tipos de carbonos como cátodos.

En el caso de materiales de carbón que se usan para procesos de intercalación pueden clasificarse grosso modo como:

- **Grafíticos:** que son todos aquellos materiales de carbón que se forman a partir de capas apiladas en secuencia. Dado que la cantidad de energía para cambiar del apilamiento ABAB al ABCABC y viceversa es pequeña, casi todo material grafítico tiene secciones en esta última secuencia de apilamiento. Los cristales en estos materiales pueden ser bastante grandes y llevar el rango de orden casi perfecto desde nanómetros hasta micrómetros. Dentro de los grafitos se incluyen algunos materiales que tienen alguna cantidad de desorden. Estos son materiales llamados "Turboestratificados" [14] y en ellos ocurre que algunas capas están giradas. Estas capas, en promedio, incrementan el interespaciado en las capas del material. Las figuras 1.20a y 1.20b muestran, esquemáticamente, ambas estructuras.

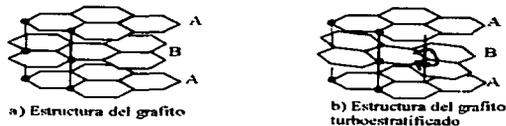


Fig. 1.20 Estructura en capas tipo "panal" para el grafito [3, 14].

- No grafiticos: cuando el desorden en la estructura del material se vuelve dominante, ya no puede ser considerado cristalino. La colocación de un material que contenga áreas ordenadas y áreas que no lo estén en la clase de grafiticos o no puede ser arbitraria en muchos casos. En este caso, los átomos también están arreglados en planos tipo "panal" pero no hay orden de largo alcance, sobre todo en la dirección *c*. La estructura de estos carbonos está constituida por áreas amorfas embebidas de manera transversal en los segmentos más ordenados (grafiticos) [26], figura 1.21



Fig. 1.21 Estructura del carbón amorfo [14]

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como ánodo de baterías Lii, el carbón comenzó a usarse desde el nacimiento mismo de esta tecnología. Y en los últimos años, se han realizado grandes esfuerzos por mejorar sus características en su uso como ánodo en baterías Lii. Hace algún tiempo que se fabrican diferentes compuestos llamados GIC (graphite intercalation compounds) o CIC (carbon intercalation compounds) [5, 14]. Compuestos pensados principalmente para usarse como ánodos en baterías de Lii.

Hace poco tiempo se comenzaron estudios en otros tipos de carbón para ver sus posibilidades de aplicación en ambos tipo de electrodos.

El grafito hecho con una estructura cercana a la ideal es capaz de intercalar litio hasta llegar a la estequiometría:  $\text{LiC}_6$  [14, 26], se decir un átomo de litio por cada seis grafitos. La estructura del grafito está formada por capas que pertenecen al grupo espacial  $\text{P6}_3/\text{mm}$ , con parámetros de red  $a = 0.246 \text{ nm}$  y  $c = 0.335 \text{ nm}$ . El bosquejo de la estructura es el mostrado en la figura 1.20a [5]. El grafito tiene cuatro electrones de valencia por carbón; tres de ellos forman fuertes enlaces covalentes dentro del plano, el cuarto electrón da la conductividad en el material. El grafito tiene una densidad finita de estado cerca del nivel de fermi que facilita la transferencia de carga. Esto provee la atracción electrostática entre la capa que se intercale y las dos capas adyacentes de grafito, permitiendo el intercambio de carga entre ambas especies químicas. La introducción de "invitados" en la estructura del grafito siempre incrementa la conductividad eléctrica en dirección paralela a los planos hexagonales de carbono. Pero en dirección transversal puede ocurrir incremento o decremento de esta

propiedad según se inserte un elemento donador o aceptador de electrones, respectivamente.

Cuando se intercala litio en cantidad suficiente para alcanzar la estequiometría  $\text{LiC}_6$ , el voltaje de este ánodo exhibe perfiles planos cercanos de cero, de unos pocos milivoltios [3], referenciado al litio metálico. Por lo tanto resulta casi del mismo potencial, convirtiéndose en una buena opción para sustituir ánodos metálicos de litio sin gran penalización en el voltaje de salida de la batería, y como ya se mencionó, tampoco hay gran pérdida en la densidad energética.

Cuando el grafito intercala los iones de litio en su estructura, el apilamiento cambia de ABAB a AAAA; más no hay solo una posibilidad para el intercalado de litio, puede suceder alguno de los tres estados mostrados en la figura 1.22

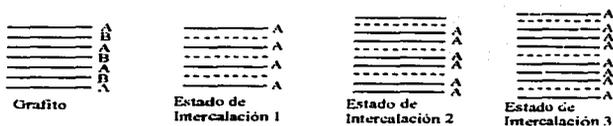


Fig. 1.22 Posibles formas de intercalación de litio en grafito [3]

En la estequiometría  $\text{LiC}_6$ , cada litio es acomodado en una súper-red hexagonal con un parámetro de red igual  $\sqrt{3}a$  veces el del grafito [14], de tal forma que no hay pares de átomos de litio ocupando sitios vecinos colindantes.

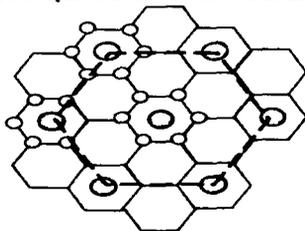


Fig. 1.23 Esquema de la intercalación de litio en la inter-capas de grafito. El litio forma una súper-red hexagonal, cuando se alcanza la estequiometría  $\text{LiC}_6$  [14].

- Litio
- Carbono

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Existe también la estequiometría  $\text{LiC}_2$  [30], que evidentemente dan muchas mayores densidades energéticas en masa y volumen en relación a  $\text{LiC}_6$ . Sin embargo, estos materiales necesitan para su preparación presiones y temperaturas mucho mayores (resultan más costosos) y, sobre todo, son inestables a temperatura ambiente, pues tienden a la formación de diferentes fases de  $\text{LiC}_4/\text{LiC}_6$  y li metálico, por lo que no resultan aplicables (por ahora) en las baterías de  $\text{Li}$  [31].

Las principales propiedades específicas que deben cumplir los GIC para ser usados en baterías  $\text{Li}$  han sido puntualizadas por Touzain [25]:

- Buena conductividad electrónica [21], con excepción del óxido de grafito y el fluoruro de grafito que se convierten en conductores durante sus reducciones electroquímicas [32].
- Gran coeficiente de difusión de especies 'invitadas' (iones o moléculas) dentro de la red laminar del GIC, quien debe presentar gran conductividad iónica.
- Alto rendimiento de transferencia de carga permitiendo gran accesibilidad a todos los sitios de intercalación.
- Reversibilidad electroquímica. Que no se destruya la estructura del grafito durante los ciclos carga—descarga.
- Alta o baja afinidad electrónica para electrodos positivos o negativos respectivamente.

Los ánodos basados en GICs han alcanzado, para estas fechas, altas capacidades energéticas y gran vida de ciclado. Este último aspecto tiene que ver con la poca expansión de la red cuando se incorporan iones de litio que no estén solvatados en el electrolito y con la gran estabilidad de los enlaces C—C dentro de las capas.

Como, cuando se realiza el proceso de intercalación—de-intercalación de iones de litio, hay transferencia de carga y masa entre el ánodo y el electrolito, debe existir balance entre el arreglo cristalino al que tienen acceso los iones de litio y la microtextura superficial que es accesible al electrolito.

El compuesto intercalado  $\text{LiC}_6$  tiene, en el primer estado de intercalación (ver arriba, figura 1.22), una celda unitaria hexagonal que pertenece al grupo espacial  $P6/mmm$ , con  $a = 0.4305\text{nm}$  y  $c = 0.3706\text{nm}$  como parámetro de red. [14]. Los estudios de voltaje—capacidad que han llevado a cabo gran número de investigadores muestran que la intercalación de los iones de litio ocurre sin la formación de fases organizadas; se espera que la energía varíe en gran medida de sitio a sitio [5], y como los iones ocuparán los sitios de más baja energía, que están espacialmente separados, es de esperar que el litio no se agrupe en sitios adyacentes.

El  $\text{LiC}_6$  ha mostrado coeficientes de difusión que varían de  $10^{-8}$  a  $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  durante el proceso de intercalación [5] que se consideran buenos, por lo tanto los iones de litio tendrán buena movilidad, en lo que al ánodo se refiere, y por ello es factible esperar que las baterías Lii con estos materiales puedan sostener corrientes eléctricas elevadas.

Hay una gran pérdida de capacidad en estos materiales después del primer ciclo de carga—descarga, lo que es atribuido a la formación de la interfase Electrolyte Sólida, SEI (solid electrolyte interphase) [11]. Esta interfase juega un papel muy importante en el comportamiento de las baterías; en el caso de baterías secundarias, la SEI determina la eficiencia de intercambio de carga, el tiempo de vida de ciclado y la pérdida irreversible de capacidad energética que es más importante en el primer ciclo cuando se refiere a las baterías Lii. La formación de la SEI se debe principalmente a la reacción entre el ánodo y el electrolito. No se conoce un electrolito orgánico (entre los empleados en baterías Lii) en el que haya estabilidad termodinámica de los electrodos a base de carbón. En la formación de dicha interfase influye en gran medida el área superficial del electrodo, así como la distribución del tamaño de poro que presente el material. Además de esto, también influyen los productos 'secundarios' que existan sobre la superficie del ánodo, especies químicas que se clasifican comúnmente en ácidas, neutras o básicas. Sobre la superficie e incluso dentro de algunos poros pueden estar algunos grupos carboxilo, carbonilos [33] etc., y éstos siempre se convierten en puntos de ataque cuando se pone en contacto ánodo y electrolito.

Esto tiene que ver con los tratamientos y los precursores a los que fue sometido el material antes o durante la formación del electrodo.

La película, también llamada pasivante, de la interfase, no solo causa gran pérdida de la capacidad energética inicial, tiene función protectora, para evitar que continúe la reacción del ánodo con el electrolito. En los electrolitos que atacan con mucha agresividad al ánodo se han encontrado exfoliaciones de tal magnitud que la capacidad de reversibilidad del electrodo se hace casi nula, es decir o el electrodo se vuelve inactivo después de unos pocos ciclos o se disuelve por completo [5]. Por lo tanto lo importante es lograr que la SEI se forme rápidamente con la menor pérdida de capacidad energética posible. Una buena SEI debe, en baterías Lii: 1) ser aislante electrónica, 2) buen conductor iónico, 3) tener buena adhesión al ánodo, y 4) ser mecánicamente fuerte y flexible [5].

### 1.11 ÓXIDOS PARA ELECTRODOS DE INSERCIÓN.

A pesar de que los materiales de carbon son los mas empleados en las baterías Lii, por sus muchas ventajas como sustituto de litio metálico, hay requerimientos energéticos que no pueden ser satisfechos plenamente por el estado actual de las baterías Lii. Por ello se han propuesto, y se está trabajando a gran escala a nivel mundial, materiales alternativos para fungir como ánodos de intercalación en las baterías Lii. Destacan en esto algunos óxidos de metales de transición, pues presentan estructuras con buenas posibilidades intercaladoras al tiempo que prometen densidades energéticas muy superiores a las que ofrece el  $\text{LiC}_6$ , tabla 1.4

Tabla 1.4 Densidades energéticas teóricas de algunos óxidos metálicos de transición [23, 32]

Oxidos	Capacidad teórica (mAh/g)
$\text{Sb}_2\text{O}_3$	275
$\text{In}_2\text{O}_3$	289
$\text{ZnO}$	328
$\text{PbO}$	527
$\text{SnO}_2$	781
son	874

$\text{LiC}_6 \rightarrow 370 \text{ mAh/g}$

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Los óxido de metales de transición se han conocido hace ya tiempo como materiales aptos para la intercalación de iones es sus estructuras [23, 34, 35]. Se usan como cátodos en todo sistema de baterías recargables de litio, sea con ánodos de litio metálico, con aleaciones de éste o en el sistema Lii.

El tiempo de vida de ciclado de las baterías Lii depende de la integridad estructural que mantengan los electrodos donde se lleva a cabo el proceso de intercalación—extracción de litio. Las reacciones de intercalación en materiales de óxidos metálicos deben ocurrir sin ocasionar grandes desplazamientos del arreglo de oxígenos para minimizar las deformaciones que se presentan y evitar la posible ruptura de los cristales del material; si ocurre un desplazamiento considerable de las partículas que conforman la estructura cuando intercalan una especie 'invitada', entonces habrá pérdida de contacto entre ellas y

con ello se perderá la conexión electrónica con el circuito externo y la batería fallará. Además, los cationes metálicos que conforman la red 'anfitriona' deben mantener sus sitios de posición cristalográfica sin emigrar por difusión a otros sitios intersticiales dado que, en este caso, podrían bloquear los espacios o caminos necesarios para hacer lo más rápidamente posible, el transporte por difusión de los iones de litio. Condición necesaria para que la batería pueda sostener buena corriente eléctrica de salida (o drenado).

La mayoría de los óxidos metálicos con estructuras 'anfitrionas' de interés tienen los aniones arreglados de manera compacta. El arreglo, como es sabido, puede ser de tipo cúbico compacto (c.c.) o hexagonal compacto (h.c.). En tal situación, el arreglo contiene sitios intersticiales octaédricos y tetragonales que conforman redes de huecos que pueden servir como 'anfitriones' en las reacciones de intercalación. Los iones metálicos pertenecientes a la estructura del óxido metálico generalmente están en algunos de los sitios octaédricos, sobre todo hablando de aquellas estructuras de interés en los procesos de intercalación. En general, las estructuras con arreglos cúbicos compactos tienden a ser más estables que las hexagonales compactas cuando se intercala litio en ellas. En el arreglo cúbico compacto los huecos octaédricos se unen entre sí a través de compartir aristas, mientras que en caso h.c. la unión se hace compartiendo aristas o caras, en tal caso, los sitios octaédricos están más cerca entre sí y como respuesta a la interacción electrostática de los iones de litio intercalados y los cationes de la estructura misma en los sitios octaédricos que comparten una cara (los más próximos entre sí), el arreglo de aniones tiende a la formación c.c. El arreglo c.c. se satura en el proceso de intercalación cuando todos los sitios octaédricos se ocupan mientras que todos los tetraédricos se quedan vacíos.

Como en casi todos los materiales de inserción, ocurren serios daños estructurales si el electrodo es sobrecargado o sobre-descargado, por un lado forzando una estequiometría más densa en litio que la permitida (la de la sal de roca, en el caso de arreglo c.c.), resulta en la pérdida de oxígenos. Si son sobre-descargados ocurre, en la generalidad de los casos, una reacción de desplazamiento, donde se forman dos o más fases. En este caso, el proceso suele ser irreversible, y de ocurrir, se traduce en una gran pérdida de la capacidad energética de la batería.

La degradación estructural y la pérdida de capacidad energética también puede ocurrir por la disolución de óxido metálico en el electrolito, la proporción en que esto suceda depende del estado de oxidación del metal en la estructura 'anfitriona' [5].

En principio, los materiales usados para inserción de iones de litio, pueden superar cantidades pequeñas de cambios de fase sin sufrir daños irreversibles en su estructura durante la operación carga—descarga. La reacción de inserción—extracción de iones de litio está acompañada por la expansión—contracción de los parámetros de la celda unitaria. Idealmente, estos movimientos debieran iguales en toda dirección (isotrópicos) en lugar de movimientos dispares según la dirección de observación; con esto se reducirían las deformaciones en el cristal 'anfitrión' y además los movimientos serían lo más pequeños posible limitando la posibilidad de que se destruya la estructura del 'anfitrión'.

Por otro lado, cuando los iones de la estructura del óxido aceptan electrones se agrandan manteniendo su posición. Entonces habrá que buscar los aquellos arreglos donde existan iones cuyo 'engrandecimiento' no exceda los límites 'elásticos' de la estructura. Pues en el caso de agrandarse demasiado, la estructura será destruida completamente. En la figura 1.24 se muestra esquemáticamente el cambio los radic. iónicos en algunos metales de transición

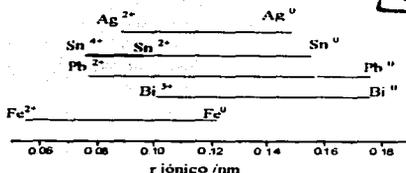


Fig. 1.24 Crecimiento de los radios iónicos de algunos metales de transición con estructuras útiles para reacción de intercalación [23].

Con todo, el transporte electrónico es algo fácil si lo comparamos con la difusión de iones de litio.

Como puede verse en la figura 1.24, es factible pensar que los mejores estados de oxidación para conseguir transferencia electrónica sin romper la estructura son estados tetra o tri-valentes, pues en estos casos, el crecimiento no es suficiente como para romper la estructura.

Pero aunque el ión de litio es muy grande como para moverse en la red, puede haberlo con auxilio de las vibraciones de ésta y las fluctuaciones del arreglo de oxígenos debidas principalmente a los electrones aceptados por los iones del metal de transición cercanos [14].

Una condición necesaria del cristal 'anfitrión' es que todos los sitios octaedrales vacantes deben estar unidos unos con otros para formar la 'red espacial' [14] por la que se transportarán y se acomodarán los iones de litio. Esta red, como se mencionó arriba, puede ser: 1) de una dimensión: túneles (RUTILO), 2) de dos dimensiones: capas, o 3) de tres dimensiones: estructuras.

Pero además, también debe considerarse la disponibilidad y costo (que debe ser bajo) del óxido a utilizar.

### 1.11.1 La estructura RUTILO como 'anfitriona'.

Algunas estructuras de tipo rutilo han sido investigadas como estructuras 'anfitrionas'; tal es el caso de materiales como  $\text{WO}_2$  [3, 11],  $\text{MoO}_2$ , y  $\text{TiO}_2$  [36]. Las características de esta estructura (ver capítulo 2) la hacen candidata para desempeñar esta función. Se le intenta emplear en cátodos y ánodos. Hasta ahora se han encontrado buenas reversibilidades, en la intercalación de litio, sin destrucción de la estructura.

Los voltajes de los electrodos con estructuras tipo rutilo han sido bajos, pero el voltaje de las celdas donde se han empleado como ánodos tiene buenos voltajes de operación [5].

El problema que presentan los óxidos de metales de transición es que, hasta ahora, se encuentra gran pérdida de capacidad de intercalación al primer ciclo de carga—descarga. Las eficiencias de este primer ciclo están en un margen de entre 53—88% [23]. Lo que limita la inmediata utilización en ánodos de tales materiales.

## 1.12 ÁNODOS DE COMPOSITOS

Otra visión para mejorar el desempeño de las baterías  $\text{Li}$  es emplear ánodos de compositos, que al final de todo es otra forma de intentar usar aleaciones de litio. Como se mencionó, los electrodos de aleaciones con litio, muestran excelentes potenciales en relación al litio metálico puro, mejorando el voltaje de salida de la celda en comparación a las que usan ánodos de carbón, pero suelen obtenerse figuras de mérito muy bajas, pues tienen grandes cambios volumétricos que los hacen pulverizarse a los pocos ciclos de utilización. La idea es amortiguar éstos cambios de volumen. Para lograrlo se piensa que deben ponerse en un mismo sitio fases reactantes que sean capaces de 'almacenar' litio y fases que permanezcan inactivas ante el ión de litio [34]. Se puso 'almacenamiento' (entrecorriado) porque en realidad lo que se quiere es que el litio forme una aleación con estas fases y que el resto del material amortigüe las expansiones, que se conforme una especie de matriz amortiguadora, con la función de absorber las expansiones de las fases que se alean con el litio y con ello evitar las fisuras que se crean en un electrodo que sea de aleación directa. Algunos óxidos de metales de transición han sido empleados bajo esta premisa, según la reacción:



donde la fase que actuará como aleación reversible con el litio es el metal (M), según la reacción:



Las condiciones que se deben cumplir para que esta idea tenga éxito son: 1) Que la fase reactante esté finamente dispersada en toda la matriz, 2) Que la matriz permita el movimiento de los iones de litio y de electrones y 3) que los dominios reactantes sean lo suficientemente pequeños, pues en tanto menores sean éstos, menor será el cambio de volumen absoluto de las fases aleantes [24], lo que redundará en menor expansión total, figura 1.25.

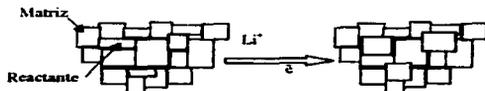


Fig. 1.25 Modelo de ánodos de composito. Fuerte expansión de la fase reactante, poco cambio de volumen total [36]

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Aparentemente, el óxido de litio, rodeado por partículas del metal de transición crea cantidades de volumen libre para absorber los esfuerzos mecánicos experimentados por el metal durante la formación—descomposición de la aleación.

Aunque esto mejora la vida de ciclado de la batería, se observa que la pérdida de capacidad continúa pues el litio continúa formando clústeres durante bastantes ciclos de carga—descarga [24]. Además hay que mencionar que una de las principales deficiencias que impiden el uso de los ánodos metálicos de aleación en baterías recargables es el incremento en peso y volumen por la presencia de material que no participa directamente en el proceso electroquímico; la deficiencia es de nuevo encontrada en estos sistemas.

Finalmente, debe pensarse en un horizonte mas amplio para el futuro de los materiales a emplearse como anodo en las baterías de  $\text{Li}$ . Esto es principalmente porque se comienza a notar una tendencia hacia uso de menores voltajes en la circuitería electrónica. Esto implica que existe entonces la posibilidad de pensar en otros materiales que tal vez ofrecen buenas capacidades energéticas, pero menores voltajes de operación.

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## Capítulo 2

# El óxido de estaño (IV)

---

## CAPÍTULO SEGUNDO.

### El óxido de estaño (IV), SnO<sub>2</sub>.

#### 2.1 Polvo de óxido de estaño.

- Nombre equivalente: Óxido de estaño.
- Designaciones:
  - Nombre químico: Óxido de estaño (IV).
  - Fórmula química: SnO<sub>2</sub>.
- Descripción general.
  - En polvo: es de color blanco mate o crema pálido, según el proceso de síntesis. Se produce a nivel industrial por tratamiento térmico del metal de estaño con alto grado de pureza.
- Purezas químicas típicas en el mercado.
  - De 99.9 a 99.999%
- Granulaciones típicas comerciales.
  - Discos, pastillas, gránulos, piezas y polvo con granos de tamaño inferior a una micra (micrometros).
- Constantes físicas típicas.

Tabla 2.1.1 Características generales del SnO<sub>2</sub>.

Peso molecular(g/mol)	150.7
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	~ 6.45
Gravedad específica	6.6 a 6.9
Punto de fusión (°C)	1500 – 1630
Punto de ebullición (°C)	1800 – 1900
Área superficial(cristalino) (m <sup>2</sup> /g)	2 – 4 a 7 – 11
Cristalografía	Grupo: Rutilo Celda tetragonal
Color	Blanco mate, o crema pálido.

La posición central en la tabla periódica indica en el estaño capacidad para formar enlaces estables y relativamente fuertes con la mayoría de los elementos. Siendo, la gran mayoría de estos enlaces, del tipo  $\sigma$ -covalente. Pero puede formar desde enlaces iónicos con los alcalinos y alcalinotérrens hasta enlaces tipo  $\pi$ , que tradicionalmente eran considerados como reservados para el bloque metálico *d*. Sumando a esto su capacidad para formar geometrías de coordinación y redes estructurales en un amplio rango de tipos, se termina con una química de estado sólido de gran variedad [38].

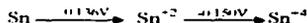
Para los intereses de la investigación que sustenta este trabajo, revisaremos de manera sucinta, la parte inorgánica de esta gran variedad de posibilidades. Todavía más, la parte a describir es la que se genera en torno al estado +4 de oxidación.

### 2.1.1 COMPUESTOS INORGÁNICOS DEL ESTAÑO.

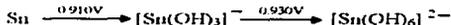
El estaño forma compuestos inorgánicos en los estados de oxidación +4, cuando usa todos los electrones de su capa de valencia; y en el estado de oxidación +2, formalmente, cuando emplea solo los electrones tipo *p*, dejando un par electrónico sin enlace. El estado de oxidación +4 es más estable que el +2, siendo estos últimos, agentes reductores muy fuertes [39].

Los potenciales de ionización de:  $\text{Sn} \longrightarrow \text{Sn}^{+2} \longrightarrow \text{Sn}^{+4}$

• En solución ácida



• En solución básica



El óxido de estaño es un material muy estable ( $\Delta H_f^\circ = -581 \text{ kJmol}^{-1}$ ); es anfotérico y se disuelve en soluciones acuosas tanto ácidas como alcalinas [40]. Las especies de estaño, presentes en soluciones ácidas que contienen aniones complejos, son iones octaédricos  $[\text{SnX}_6]^{2-}$ . Las especies principales presentes en soluciones alcalinas contienen exceso del ión hidróxido  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$  pero en soluciones menos básicas puede haber dehidroxilación para generar iones tales como  $[\text{SnO}_3]^{2-}$  [41].

Algunos compuestos de estaño (IV), como  $\text{SnCl}_4$  y  $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2$ , son solubles en agua pero son susceptibles de hidrolizarse y, de hecho, en ausencia de iones fuertemente acomplejantes, todas las soluciones acuosas de estaño (IV) tienden a hidrolizarse para dar precipitados de óxido de estaño (IV) hidratado [39].

### 2.2 ESTRUCTURA DE MATERIALES CON ESTAÑO (IV).

La estructura de los derivados de estaño (IV) es relativamente simple; existen en tres modificaciones, rómbica, hexagonal y tetragonal, de las que las más comunes están basadas en coordinaciones tetraédricas para compuestos moleculares y en geometría octaédrica cuando se trata de compuestos iónicos. En la mayoría de los compuestos de estado sólido el estaño está en un sitio con coordinación 6 [39]. En el caso de  $\text{SnO}_2$  se tiene simetría octaédrica cercanamente regular, dando forma a una estructura tipo rutilo. Esta es la forma común en la naturaleza y ocurre en el mineral Casiterita, de la que se muestran algunos ejemplos en las figuras 2.2.1, 2.2.2 [42].



Fig. 2.2.1 Ejemplo 1 de Casiterita



Fig. 2.2.2 Ejemplo 2 de Casiterita

## 2.2.1 LA ESTRUCTURA RUTILO.

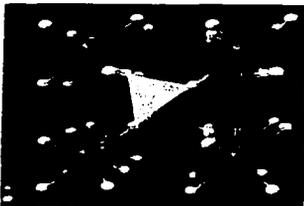


Fig. 2.2.3 Estructura rutilo, dibujo con fines demostrativos, no se respetan las escalas atómicas [43].

El material representativo de este tipo de estructura es el óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ). Y la forma general es bastante simple.

La estructura tetragonal parece una caja con base y tapa cuadradas. La altura de la caja, llamada  $c$ , es diferente a la arista de los cuadrados mencionados antes. La figura 2.2.4 muestra los arreglos posibles en este sistema cristalino.

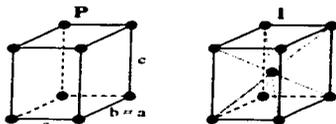


Fig. 2.2.4 Sistema Tetragonal. P = primitivo  
I = centrado en el cuerpo [44]

El grupo espacial  $P4_2/mnm$  presenta las siguientes formas: figura 2.2.5 [45].

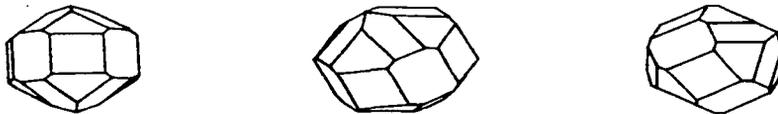


Fig. 2.2.5 Formas correspondientes a la simetría del grupo espacial  $P4_2/mnm$ , al que pertenece la estructura rutilo de óxido de titanio (IV) [45]

### Características [42]:

- Estequiometría:  $\text{MX}_2$
- Grupo espacial:  $P4_2/mnm$
- Parámetros de red:  $a = b \{0.44 - 0.5 \text{ nm}\}$ ,  $c \{0.28 - 0.33 \text{ nm}\}$
- Volumen de celda  $\approx 62.43 \text{ \AA}^3$
- Número de coordinación:  $\text{M} \rightarrow \text{CN} = 6$ , coordinación octaédrica axialmente elongada.  $\text{X} \rightarrow \text{CN} = 3$ , coordinación trigonal plana. (En nuestro caso:  $\text{CN}_{\text{Sn}} = 6$  y  $\text{CN}_{\text{O}} = 3$ )
- Sistema cristalino: Tetragonal Primitivo
- Formas  $[101] [100] [110]$

### Grupos puntuales

- $4, \bar{4}, 4/m, 422, 4mm, \bar{4}2m, 4/mmm$ .

### Restricciones en ejes y ángulos

- $a = b \neq c$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

TESIS CON  
 SELLA DE ORIGEN

La estructura del óxido de estaño (IV) es un arreglo catiónico, según se ha señalado, perteneciente al sistema cristalino tetragonal, pero también es un arreglo hexagonal compacto desde el punto de vista aniónico (oxígenos), una representación aproximada se muestra en la figura 2.2.6 [42].

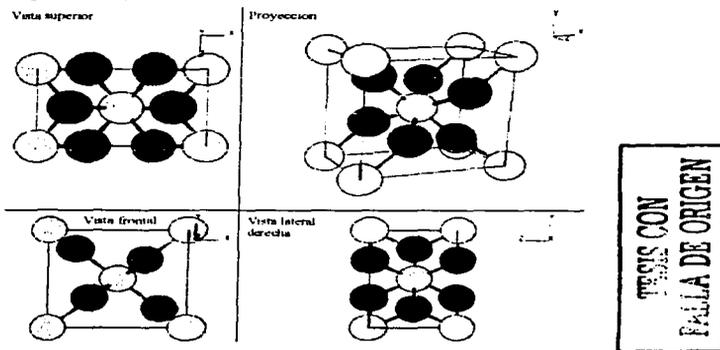


Fig. 2.2.6 Representación aproximada de la celda unitaria del  $\text{SnO}_2$ , considerando cationes (Sn) y aniones (O). Aquí representados como esferas claras y oscuras respectivamente.

Otra forma de representar el arreglo atómico de un material cristalino es buscando formas poliédricas (como en la figura 2.2.1). Sabiendo que los cationes (los estaños, para nuestro caso) se alojan en los huecos intersticiales octaédricos y/o tetragonales que se forman en el arreglo compacto de los aniones (oxígenos, en nuestro caso). Podemos ver la estructura cristalina como una serie de poliedros formados por la "unión" de los oxígenos, dispuestos en cada esquina alrededor del hueco, figura 2.2.1; conteniendo un estaño en el centro. Figuras geométricas que cuando comparten aristas, esquinas y caras, según el caso, forman distintas estructuras cristalinas, figuras 2.2.7 a 2.2.10.

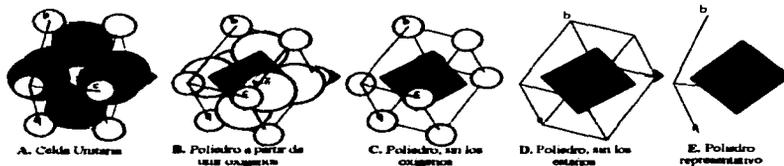


Fig. 2.2.7 Búsqueda del poliedro representativo para la estructura Rutilo del  $\text{SnO}_2$  (Radios iónicos a escala relativa entre el  $\text{O}^{2-}$  y el  $\text{Sn}^{4+}$ ).

Para que para la estructura rutilo del óxido de estaño (IV), el poliedro representativo es un octaedro. Así, los estaños se alojan en los huecos octaédricos que se forman entre las capas del arreglo hexagonal compacto. El arreglo ideal, para el rutilo (sin defectos de vacancias) indica un 25% [46] de ocupación por estaño para los huecos octaédricos.

La representación de una porción de este tipo de cristal se ilustra en las figuras 2.2.8, 2.2.9 y 2.2.10 [43].

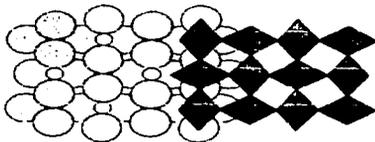


Fig. 2.2.8 Visto desde "debajo" del eje de simetría 4, la estructura rutilo se ve como esto: Octaedros, con un estaño en su centro, formando túneles cuadrados.

Fig. 2.2.9 Vista lateral de la estructura rutilo, las capas de empaquetamiento compacto de los oxígenos se muestran como esferas grandes. A la derecha se ven dos capas de octaedros. Las caras oscuras y la cara escondida de la cadena octaédral que interviene forman una hoja del empaquetamiento compacto.

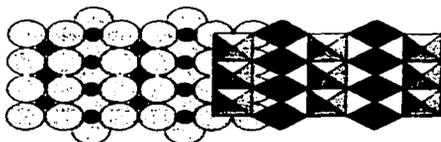
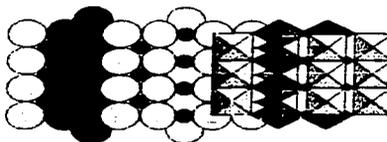


Fig. 2.2.10 Vista de lado, la estructura del rutilo se ve como cadenas alternadas de octaedros que corren paralelas al eje de simetría 4. Puede apreciarse que algunos octaedros comparten esquinas y otros, aristas.

La distorsión que causa la ocupación de los sitios octaédricos en la estructura rutilo puede variar desde despreciable, en el  $\text{SnO}_2$ , hasta considerable, como en el caso del  $\text{CaSnSiO}_5$  [39].

Finalmente, sin embargo, es posible encontrar ejemplos con el estaño en coordinaciones 5, 7 y 8, pero de ello no nos ocuparemos aquí.

El  $\text{SnO}_2$  también puede encontrarse bajo otras formas estructurales, como la *Anatasa* y la *Brookita* [39].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 2.2.2 LAS OTRAS ESTRUCTURAS DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV).

### 2.2.2.1 La Brookita.

Esta es una estructura cristalina con una celda unitaria cuya distribución de simetría atómica es descrita por el grupo espacial  $Pbca$ , correspondiente a una red de Bravais ortorrómbica donde se tiene que  $a \neq b \neq c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [47]. Los átomos de oxígeno están en dos posiciones diferentes entre sí. Diferenciados en los círculos sombreados y los blancos.

La distribución local de la estructura puede ser descrita como un octaedro distorsionado con un átomo de estaño cercano al centro y con átomos de oxígeno en los vértices (figura 2.2.11). Los oxígenos en el octaedro están distribuidos en las dos caras casi perpendiculares a la dirección  $\langle 100 \rangle$  [48].

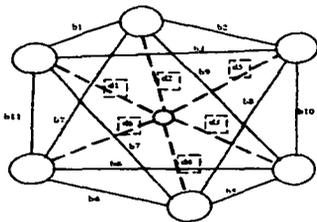


Fig. 2.2.11. Octaedro representativo de la estructura brookita. Donde todas las distancias de enlaces  $(d_i)$  diferentes entre sí ( $d_i$ 's) y también todas las distancias del octaedro deformado ( $b_i$ 's) [48].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Cada octaedro se enlaza en tres esquinas: Una de ellas determina la distribución del cristal a lo largo de la dirección  $[100]$  y las otras dos determinan dicha distribución a lo largo de la dirección  $[001]$ . Las longitudes de enlace entre el estaño y los oxígenos son todas diferentes. Dos de ellas representan fuertes interacciones y corresponden a las distancias de enlace más cortas ( $b_{12}$  y  $b_{17}$  en la figura A1.1).

Los oxígenos forman planos alternantes en la estructura cristalina perpendicularmente al eje  $a$  dando origen a una estructura de tipo laminar [49]. El arreglo de los octaedros produce una estructura cristalina con túneles a lo largo del eje  $c$ . Donde podrían incorporarse cationes pequeños como hidrógeno o litio. La forma particular en la que se enlazan los octaedros genera túneles libres de átomos en la dirección  $\langle 001 \rangle$ .

La brookita se obtiene como fase minoritaria en concentraciones que dependen en las condiciones de síntesis; en general la fase principal es Anatasa [48]. En la naturaleza la brookita se encuentra en cristales grandes [41]. Aunque se consiguen muestras ricas en brookita [48] no se reportan datos experimentales con la fase brookita simple, lo que sería de gran importancia para comprender a fondo el comportamiento general de esta fase. Lo reportado hasta ahora, en la mayoría de los casos, es síntesis mediante química suave, aunque también puede prepararse usando la técnica de deposición con láser pulsante. La síntesis bajo condiciones hidrotérmicas enriquece la presencia de la fase en la muestra así como la presencia de cloro y cobre durante la síntesis [39].

La disolución de cationes en la estructura cristalina de la brookita se desconoce por la falta de síntesis de fase simple. Aunque reportes en muestras ricas en esta fase muestran propiedades eléctricas similares a la fase anatasa. Las diferencias en las propiedades de la brookita comparada con la anatasa y el rutilo no afectan de manera importante la generación de portadores de carga [48].

### 2.2.2.2 La Anatasa.

La anatasa tiene la estructura cristalina tetragonal y a diferencia de la brookita tiene al oxígeno en una sola posición. La celda unitaria presenta las simetrías correspondientes al grupo espacial  $I4_1/amd$  [47]. En este polimorfo del óxido de estaño (IV) (que ocurre también en el  $TiO_2$ ). La simetría es superior al de la brookita, y también puede representarse por un octaedro, pero en este caso solo hay 2 distancias de enlace ( $d_1$  y  $d_2$ ) y el poliedro se forma de tres longitudes distintas ( $a_1$ ,  $a_2$ , y  $a_3$ ) Figura 2.2.12 [48].

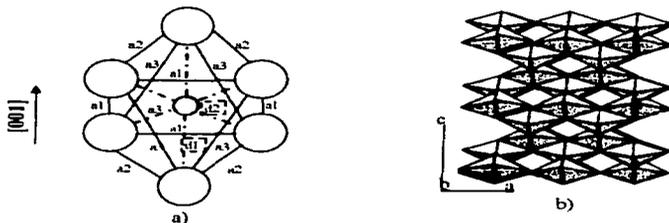


Fig. 2.2.12. a) Poliedro representativo de la anatasa, con 5 longitudes distintas. Dos de enlaces ( $d_1$  y  $d_2$ ) y tres entre oxígenos ( $a_1$ ,  $a_2$ , y  $a_3$ ) b) Estructura cristalina (poliedros) de la anatasa proyectada en un plano perpendicular al eje  $b$ .

Los túneles vistos en la brookita en la dirección  $\langle 001 \rangle$  también están presentes en la anatasa, figura 2.2.12b, donde solo hay uno de los seis túneles equivalentes en las direcciones  $\langle 111 \rangle$ . La sección transversal de estos túneles es mucho más simétrica que en el caso brookita, son rectángulos con ( $a_3$ ) de alto y ( $a_3$ )/2 de ancho [48]. Desaparece la estructura laminar que se ve en la brookita debido a que los átomos de oxígeno ocupan posiciones equivalentes. Es importante mencionar que todas las aristas cortas en la anatasa están asociadas con esquinas enlazantes, ninguna de ellas expone túneles libres como en el caso de la brookita.

La simetría superior en la anatasa ocasiona que se formen, adicionalmente, túneles en las direcciones [100] y [010]; conformándose una estructura extremadamente porosa. La proyección de los túneles en las direcciones [100] y [010] muestran secciones transversales rómbicas [42]. Y calculando el volumen de los poliedros que conforman los túneles se encuentra que tienen mayor volumen que los poliedros de estaño-oxígeno. La estructura porosa de la anatasa le da al material, superficies con grandes cavidades capaces de atrapar iones grandes e, inclusive, moléculas [48].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Esta fase se obtiene principalmente por medio de química suave, con precursores de estaño tetravalente. Por ejemplo con coprecipitación de algunas sales o mediante el método de sol-gel. En general, de esto resultan partículas de orden nanométrico, tamaño que depende de la temperatura de calcinación [39]. La deficiencia de estaños en la estructura sugiere la existencia de cationes diferentes en la red. Algunos reportes indican la presencia de protones asociados con la presencia de hidroxilos [39, 41].

Cuando la anatasa se calcina por encima de 500°C la fase se transforma en rutilo, que es la fase más estable para el SnO<sub>2</sub> (casiterita). Aunque la temperatura precisa de transformación depende de las condiciones de síntesis [41].

### 2.3 QUÍMICA SUPERFICIAL EN EL SnO<sub>2</sub>.

El conocimiento de la naturaleza química de la superficie del óxido de estaño (IV) es de crucial importancia en el entendimiento de su comportamiento en aplicaciones como en el caso de la catálisis, intercambio iónico y reacciones electroquímicas, siendo los dos últimos casos los que nos ocuparán principalmente.

El método de preparación junto con la prehistoria térmica son cuestiones críticas en el comportamiento químico siguiente del material. Estos materiales son preparados casi siempre como geles y por cohidrólisis de los correspondientes cloruros en soluciones acuosas. Por esto el material sintetizado con un alto contenido inicial de agua. La "Activación" usualmente se realiza por pretratamiento térmico en vacío o en presencia de oxígeno. Los primeros estudios, en muestras preparadas por hidrólisis de Sn(OEt)<sub>4</sub>, muestran que el área decae de 163 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> a 0.8 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> según la temperatura de calcinación se incrementa de 373 K a 1723 K. Sin embargo, el cambio en el volumen de poro y en el volumen total de la muestra es casi insignificante [39]. El fenómeno es atribuido al crecimiento el tamaño de cristal con el incremento de la temperatura.

Los cambios en el área superficial activa y la estructura de los poros se deben al proceso de cristalización, donde los cristales primarios se interconectan mediante la condensación superficial de grupos hidroxilo para producir partículas porosas secundarias [49].

La muestra fresca recién preparada de óxido de estaño (IV) contiene cantidades variables de agua molecular que por estar anclada muy flojamente, esta agua es fácil de remover a bajas temperaturas. Una segunda capa de agua molecular, anclada con algo de mayor fuerza se desorbe a 423 K [50]. Las desorciones posteriores de agua se deben a la condensación de grupos hidroxilos superficiales que forman la superficie del óxido y que ocupan las vacancias superficiales de estaño. La condensación es un proceso gradual y se incrementa con la temperatura mientras el área superficial activa decae. La remoción completa del contenido superficial de grupos hidroxilo es algo difícil, pues aún quedan algunos después de calcinar hasta 1000K [50].

Aunque estudios de difracción de rayos-X muestran que el tamaño de cristal del óxido de estaño (IV) en la muestra fresca es de alrededor de 3 nm [39], se espera que las superficies de los cristales sean similares a las caras expuestas de los cristales microscópicos del tipo Rutilo. En este cristal los planos principales son [110], [101] y [100] [51]. En la figura 2.3.1 se muestra esquemáticamente las superficies idealizadas del plano [100] en varios estados de deshidratación.

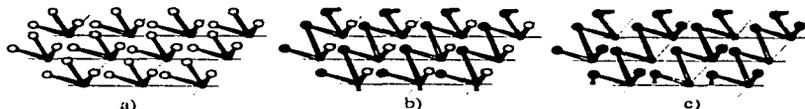


Fig. 2.3.1 Representación idealizada del plano superficial [100] del Rutilo en el SnO<sub>2</sub>. a) Superficie totalmente hidroxilada; b) Superficie parcialmente deshidratada; c) Superficie totalmente deshidratada. Mostrando solo los oxígenos que están por encima del plano definido por los átomos de estaño. Los grupos hidroxilos superficiales se muestran como círculos abiertos los oxígenos y los estaños se muestran como círculos cerrados. [50]

La superficie del óxido de estaño (IV) se puede considerar como un medio de reacción bastante complejo que contiene como posibles sitios de reacción superficiales a grupos hidroxilos  $\text{—OH}$ , especies oxidante superficiales que pueden tener o terminales  $\text{—O}$  ó puentes  $\text{—O—}$ , y sitios expuestos de estaño en la superficie. La razón relativa entre estos sitios principales de reacción depende de la historia de la muestra, particularmente del tratamiento térmico. Los grupos hidroxilos superficiales y las especies oxidantes son de carácter básico [52].

La superficie es de naturaleza oxidante fuerte y esto se ha atribuido a la formación de especies altamente reactivas que pueden ser fácilmente extraídos por los absorbatores apropiados. La deficiencia superficial de oxígenos así producida puede ser reabastecida subsecuentemente por la absorción de oxígeno molecular en su fase vapor (o mediante óxido de nitrógeno) [52].

La reacción inicial en la superficie puede ocurrir en la superficie del óxido, en la superficie de hidroxilos o en los sitios de estaño expuesto dependiendo de la molécula reactante y de la composición de la muestra.

## 2.4 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.

El óxido de estaño (IV) usualmente es descrito como un semiconductor de tipo *n* con amplio ancho de banda ( $E \approx 3.6$  eV) [45]. Por lo que puede esperarse que actúe como aislante a temperatura ambiente en su forma pura.

La estructura, electrónica en volumen ha sido poco estudiada aunque una vista a la estructura de bandas [53] muestra una banda de conducción ancha *5s* y una banda *2p* de valencia separadas por una banda prohibida.

Se ha delineado el rol de dos mecanismos en el proceso de conducción para la naturaleza semiconductor en óxido de estaño (IV) policristalino: 1) La no estequiometría (defectos de red) y, 2) La valencia controlada (incorporación de iones adicionales) [54]. Aunque la morfología de la muestra debe tener (como veremos en el estudio aquí hecho) efectos significativos en las propiedades eléctricas, y en particular en la relación entre movilidad, concentración de portadores de carga y la magnitud de las barreras de potencial intercrystalinas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Por el estudio de pastillas porosas de óxido de estaño (IV) ha podido observarse relaciones entre la conductancia y temperatura de tipo sigmoidal aún en muestras sintetizadas mediante mecanismos diferentes [54, 55]. Los valores medios de la energía de activación para material sinterizado se determinaron en:

Tabla 2.4.1 Energías de activación para el SnO<sub>2</sub>. [39]

Ambiente	Energía de activación (eV)	Temperatura (K)
Aire	0.41 ± 0.14	< 450
	0.78 ± 0.11	> 650
O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> seco	0.14 ± 0.08	< 450
	0.89 ± 0.15	> 650

## 2.5 USOS RELEVANTES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV).

Los químicos de estaño representan una gran parte del uso que tiene el estaño. Por un lado los químicos de estaño presentan una amplia gama de propiedades, además, algunas de éstas pueden ser ajustadas para cumplir los requerimientos que alguna aplicación necesite para algún uso particular. Todavía más, a menudo, estos químicos, ejercen efectos significativos a muy bajas concentraciones, elevando su efectividad en relación al costo [38]. En muchos casos, los químicos de estaño presentan muchas ventajas ambientales sobre materiales alternativos. En particular, se estima que los compuestos inorgánicos de estaño no presentan algún peligro de salud o ambiental, y la mayoría de los compuestos organoestañosos usados en la industria tienen ventajas similares [56].

Muchos de los principales usos de los compuestos inorgánicos de estaño tienen mucho tiempo de presencia, por ejemplo, en la industria cerámica, donde cierto número de compuestos basados en estaño encuentran uso como pigmentos y recubrimientos vítreos. El principal uso es en los baños de electrodeósito para producir recubrimientos de estaño y aleaciones de éste. Los químicos inorgánicos de estaño también se usan como catalizadores heterogéneos en procesos industriales. Un área nueva y de importancia creciente es el recubrimiento de superficies de vidrios con óxido de estaño (IV) para endurecerlos o conferirles otras propiedades [58].

Los químicos de estaño, principalmente el óxido de estaño (IV) encuentra uso en las industrias del vidrio y la cerámica. Algunas de estas aplicaciones son tradicionales, otras están en la punta de la tecnología moderna, como la aplicación en baterías de Li-ión.

Una de las más importantes aplicaciones del SnO<sub>2</sub> es en la manufactura de vidrio mezclado con plomo por fusión mediante electricidad; donde se emplean electrodos de óxido de estaño para conducir electricidad en la mezcla fundida. Sus ventajas están en el sentido de la buena conductividad eléctrica en alta temperatura; resistencia al vidrio fundido, y porque no mancha al vidrio [59]. Con este sistema se fabrican vidrios para mesas, tubos para lámparas eléctricas y vidrios ópticos especiales. También se estudia la posibilidad de que el óxido de estaño puede servir como cobertura refractaria para la producción de vidrio óptico para láser [60].

La cristalería recién formada es de considerable dureza, pero dicha dureza decae rápidamente; para evitar esto, se deposita una capa de óxido de estaño (IV) sobre el vidrio

mediante vapor o líquido en spray. Aunque de sólo 100 nm de grosor e invisible al ojo humano, este recubrimiento tiene efectos considerables sobre la superficie del vidrio [61] previniendo de la formación por enfriamiento de las fallas que debilitan la superficie del vidrio, conservando algo de la dureza inicial. Esta cubierta de óxido de estaño (IV) también promueve la adhesión de una película lubricante que se aplica a la superficie del vidrio cuando se está enfriando, para mejorar su resistencia a la abrasión y sus propiedades de antirreflexión [57]. Si el grosor de la capa de óxido de estaño (IV) es del mismo orden que la magnitud de la luz visible (100—1000 nm), la película delgada ocasiona interferencia y la superficie del vidrio toma un lustre iridiscente que se usa para aspectos decorativos, sobre todo en Japón [60]. Recubrimientos de mayor grosor (mayores a 1  $\mu\text{m}$ ) confieren a la superficie del vidrio propiedades de conductividad eléctrica, y se mantiene aún en forma transparente. En esta aplicación puede doparse al óxido de estaño (IV) con óxido de indio para mejorar sus propiedades conductoras [60]. Las aplicaciones prácticas incluyen elementos transparentes para parabrisas en aviones (Concorde y Boeing 747), barcos y locomotoras. También encuentra uso en hornos tubulares transparentes, vidrios de cubierta antiestáticos para instrumentos científicos, pantallas electroluminiscentes, etc.

El óxido de estaño (IV) anhidro se utiliza como opacificador en vidrios cerámicos y, como extensión en esmaltes vitreos desde tiempos antiguos. El óxido de estaño (IV) es prácticamente insoluble en vidrio, por lo que puede opacarlo a niveles de 4—8% [60]. Aunque en esta aplicación el material es retado por alternativas más baratas, este óxido mantiene su presencia por la calidad tan elevada que resulta de su empleo, sobre todo en aplicaciones industriales, donde se requiere la mayor reflectancia, el color más puro, la mayor dureza y la mejor resistencia a la abrasión. En estos casos, el tamaño de partícula es muy importante, la mayor reflectancia ocurre con partículas de diámetro entre 0.2—0.3  $\mu\text{m}$  [60].

Sin embargo, la principal aplicación del óxido de estaño (IV) en la industria cerámica es como constituyente de pigmentos empleados en azulejos y alfarería. La estructura tipo Rutilo (ver arriba) es capaz de acomodar ciertos iones metálicos colorantes en su estructura y esto forma la base para la fabricación de tres pigmentos comerciales usados en cerámicos y alfarería. El amarillo estaño—vanadio (~2—5% V), el gris—azulado estaño—antimonio (~3—8% Sb) y el rosa cromo—estaño que en realidad toma tonalidades desde el marrón hasta el rosa claro [60]. La incorporación de los iones de Antimonio o Vanadio en la estructura rutilo del  $\text{SnO}_2$ , ocasiona una pequeña distorsión en la estructura octaédrica correspondiente. La estabilidad térmica de estos pigmentos los hace soportar las altas temperaturas que implica el calcinado de los vidrios (por arriba de 1000°C). Algunos pigmentos basados en estaño también tienen potencial aplicación como esmaltes vitreos [60].

Otra aplicación importante del óxido de estaño (IV) es como catalizador heterogéneo [61], a menudo en combinación con otro óxido. En la catálisis heterogénea, la función del catalizador es proveer la superficie sólida adecuada para que ocurra la reacción requerida, los reactantes están, comúnmente, en estado gaseoso [50]. El óxido de estaño (IV) con óxido de vanadio puede ser utilizado para la oxidación de compuestos aromáticos como el benceno, tolueno o naftaleno, para preparar ácidos y ácidos anhídros. Con óxidos de molibdeno o antimonio el  $\text{SnO}_2$  puede usarse para la oxidación selectiva de propileno. Combinado con óxido de fósforo puede emplearse en reacciones inorgánicas oxidantes de dehidrogenación [62].

Los sistemas basados en óxido de estaño (IV) actúan también como catalizadores para la oxidación del monóxido de carbono a baja temperatura mediante oxígeno y óxidos de nitrógeno [57]. El mejor acercamiento en este sentido implica sistemas de metales preciosos soportados en SnO<sub>2</sub>; metales como el paladio o el platino [63, 64]. En estos sistemas ocurre un efecto sinérgico que incrementa la actividad catalítica del material. Además, a diferencia de otros sistemas de catalizadores a baja temperatura, la actividad catalítica en estos sistemas es mejorada por la presencia de vapor de agua. Aplicaciones de esto incluyen purificadores de aire, filtros de cigarrillos etc.

Recientemente, se ha encontrado que el óxido de estaño (IV), usado solo o en combinación con ciertos óxidos de molibdeno, puede actuar como retardante de flama y supresor de humo si se agrega a PVC rígido [65]. También se ha encontrado el mismo efecto si se agrega a ciertos plásticos en combinación con compuestos orgánicos que contienen halógenos como en el decabromobifenil [65].

De manera reciente también se ha reportado la posibilidad de emplear algunos compuestos de estaño en diversas composiciones y formas [66] como el <sup>119</sup>Sn [35] y el SnO [56] en baterías de Litio-ión. Es esta aplicación en particular nos interesan aquellos resultados reportados en compuestos basados en óxido de estaño (IV).

## 2.6 MANEJO DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV).

Se resume aquí de manera breve algo de información pertinente acerca del manejo del óxido de estaño (II Y IV) y las precauciones y condiciones que deben existir cuando se trabaja con esta clase de sustancia [67].

Algunas características adicionales a las mencionadas arriba son:

- Reactividad [68]
  - Condiciones que contribuyen a su inestabilidad: No reportadas.
  - Incompatibilidades: Debe evitarse el contacto del óxido con ácidos o bases.
  - Productos de descomposición peligrosos: No reportados, se descompone en estaño y óxidos de estaño.
  - Precauciones especiales: No reportadas.
- Flamabilidad [68].
  - No se ha asignado índice de flamabilidad al óxido de estaño.
  - Punto de autoignición: No asignado
  - Límites de flamabilidad en aire: No asignado.
  - Extintuidores: Use un extinguidor adecuado para los materiales flamables que rodeen el óxido.
  - Peligros inusuales en incendio: Cuando el óxido de estaño se calienta hasta la descomposición puede emitir humos acres e irritantes.

El fuego donde esté implicado el óxido de estaño debe combatirse desde la máxima distancia posible, aislar el área de peligro y negar el acceso a personal innecesario. Los bomberos deben llevar el equipo completo de protección incluyendo tanques de oxígeno para respiración individual.

- Límites de exposición.
  - Algunos organismos no regulan esto en lo referente al óxido de estaño.
  - Algunos otros han establecido un límite recomendado para exposición al estaño y óxido de estaño de 2 mg/m<sup>3</sup> en aire para un máximo de 10 horas u 8 horas de trabajo al día y 40 horas a la semana. Estos límites se asignan con base al riesgo de reducir la capacidad pulmonar y de producir estañosis.

### **2.6.1 Peligros a la salud [69].**

- Rutas de exposición.
  - La exposición al óxido de estaño puede ocurrir mediante ingestión, inhalación, o contacto con los ojos o la piel.
- Resumen de toxicidad.
  - Efecto en animales.- El óxido de estaño es relativamente no tóxico en animales experimentales. La inoculación subcutánea en ratas no ha mostrado efectos adversos habiéndose expuesto en periodos de 4 a 13 semanas a 300, 1000, 3000 y 10000 ppm [67]. Los criterios de toxicidad usados en el estudio incluyeron cambio en el peso corporal, dieta, peso en órganos, mortalidad y cambios en los parámetros de la sangre, la orina o bioquímicos.
  - Efecto en humanos. El óxido de estaño es medianamente irritante y puede ocasionar efectos en los pulmones. La exposición a él resulta en irritación mediana en los ojos, piel y membranas mucosas (No se especifica el periodo de exposición)[20]. La exposición crónica al óxido de estaño puede resultar en el desarrollo de estañosis y principios de neumoconiosis. No se asocia la estañosis con fibrosis masiva [20].
- Signos y síntomas de exposición.
  - Exposición aguda. Irritación mediana de piel, ojos y membranas mucosas.
  - Exposición crónica. Resequedad en la garganta, tos, dolor de cabeza, vómito, dolor de pecho, irritación, depresión, pérdida de peso, sensación de quemado en los ojos. Comienzos de neumoconiosis que puede evolucionar según el tiempo de exposición.

### **2.6.2 Emergencias y procedimientos médicos [68].**

En el manejo de óxidos de estaño se deben seguir cotidianamente los siguientes procedimientos.

- Lavarse minuciosamente las manos, antebrazos y cara con agua y jabón antes de comer, fumar, ir al baño, aplicarse cosméticos o tomar medicamentos.
- No deben comer, beber, fumar, aplicarse cosméticos o tomar medicamentos en áreas donde se maneje, procese o almacene óxido de estaño o una solución de éste.

En caso de emergencia deben seguirse los siguientes puntos.

- Remover al trabajador incapacitado, evitando futuras exposiciones e implementar los procedimientos de emergencia requeridos.
- Enjuagar con abundante agua seguido de lavado con jabón y agua.
- Procurar aire fresco para la víctima.
- Darle oxígeno si respira con dificultad.
- Si hubo contacto con los ojos, estos deben enjuagarse abundantemente con agua durante 15 minutos.
- Remover inmediatamente la ropa contaminada de óxido tomando las provisiones necesarias para la remoción del químico de la ropa. Las personas encargadas de esto último deben estar informadas de las precauciones a tomar en cuanto al contacto con esta sustancia.
- Buscar atención médica inmediata.
- En caso de derrame o fuga de óxido de estaño, debe restringirse el paso de personal sin protección adecuada hasta que la limpieza se lleve a cabo.

#### **2.6.3 Almacenamiento del SnO<sub>2</sub> [68].**

El óxido de estaño debe almacenarse en áreas frías, secas, bien ventiladas en contenedores herméticamente sellados con las etiquetas apropiadas. Dichos contenedores deben estar protegidos contra daño físico y deben estar almacenados separadamente de sustancias ácidas o básicas.

#### **2.6.4 Equipamiento para personal [69].**

- Ojos. Gafas de vidrio con protección lateral.
- Piel. Guantes de hule o vinilo
- Ropa. Que cubra y proteja completamente.
- Respiración. Usar máscara antivapor cuando se esté en un medio donde abunde el polvo de óxido de estaño.

#### **2.6.5 Zonas de trabajo [68].**

Dentro de lo posible el lugar de trabajo debe cumplir los siguientes requerimientos.

- Habilitar un proceso cerrado.
- Tener el local bajo ventilación exhaustiva.
- Ventilación de dilución general.
- Equipo de protección para el personal.

---

# Capítulo 3

## Síntesis y caracterización

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

---

---

# Capítulo 3

## Síntesis y caracterización

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO TERCERO.

### SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

#### 3.1 Introducción.

En este capítulo describo las técnicas que se empleó para la obtención y caracterización del óxido de estaño (IV).

En primera instancia se quiere conseguir óxido de estaño (IV) a bajo costo; al tiempo que se desean tamaños de partícula de orden nanométrico para intentar obtener la mayor área superficial activa posible.

De las diferentes técnicas de síntesis como sol-gel, síntesis a alta temperatura, deposición de vapor, sonoquímica, precipitación, muestra soportada en membranas etc. [70, 71, 72, 73]. Se prefirió aquella que concordara con el objetivo de este trabajo que pretende analizar los cambios que sufre el material conforme se incrementa la temperatura de calcinación, y cómo podrían afectar dichos cambios las características de intercalación que ofrece el material, sobre todo en relación al ión de litio. Por tanto era importante obtener el material a baja temperatura. Por otro lado se quiere analizar como cambian estas características conforme cambia la cristalinidad del material. Por ello, en primera instancia se decidió que el método debía ubicarse en la química suave. Finalmente, de entre estos métodos, se decidió por la síntesis mediante la técnica de precipitación por las ventajas de bajo costo, particulado nanométrico, lo que genera grandes áreas superficiales activas, elevado grado de pureza, y poca cristalinidad del material resultante [74].

Enseguida a la obtención del material se realizaron los análisis estructurales, morfológicos, y de textura, mediante diversas técnicas como difracción de rayos—X, Refinamiento Rietveld, isotermas BET, análisis térmicos y microscopía de transmisión (TEM).

#### 3.1 PRECIPITACIÓN QUÍMICA.

##### Introducción.

La precipitación química está compuesta por una serie de pasos ordenados que se bosquejan en el esquema de la figura 3.1.1 [75].

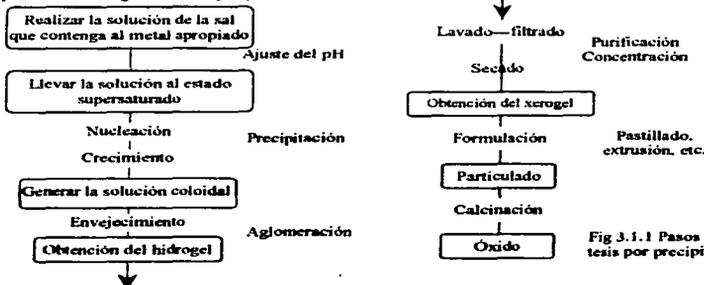


Fig 3.1.1 Pasos de la síntesis por precipitación

### 3.1.1 Solución de sal.

Este primer paso debe considerar algunos factores importantes, como la elección del solvente adecuado. La Sal  $M_nX_m$ , destinada a convertirse en el óxido  $M_nO_y$ , debe presentar solubilidad suficiente, a la temperatura que se requiera, en el medio elegido para su descomposición. En la generalidad de los casos se prefiere agua, sin embargo, según las condiciones pueden usarse solventes orgánicos. La cantidad de solvente esta determinada por la cantidad de óxido deseado y tamaño de las vasijas disponibles en el laboratorio.

La elección del anión ( $X^m$ ) es importante, porque su naturaleza influye la estabilidad del precipitado. Además cierta cantidad de dicho anión es absorbida en los precipitados y debe ser eliminado por lavado o evaporación en la calcinación o secado. Debe considerarse que tan difícil es esta eliminación. Si la eliminación no es sencilla, por ejemplo en el caso de  $SO_4^{2-}$ , tal vez deban emplearse temperaturas mayores a las desecadas para obtener la muestra [74], disminuyendo el margen de temperaturas de estudio.

Deben cumplirse ciertos compromisos, entre la facilidad de eliminación, el grado de descomposición en la solución, la facilidad de precipitar y la facilidad de remoción de los elementos tóxicos que puedan generarse durante el precipitado o la calcinación. Todo esto sin olvidar el costo y la disponibilidad de los reactivos.

### 3.1.2 Precipitación controlada.

En este paso ocurre la precipitación de un sol, que se compone de partículas coloidales con tamaños de orden nanométrico. Estas partículas no se asientan, son difíciles de ver y filtrar. Dichas partículas son el comienzo del proceso que lleva a la formación de la estructura porosa. Si la precipitación es demasiado vigorosa se obtendrán partículas masivas de poca área superficial activa. Por lo tanto debe respetarse los compromisos entre velocidad de precipitación y el tamaño de partícula, que finalmente determinan el área superficial activa.

La precipitación ocurre en tres pasos: la supersaturación de la solución, la nucleación y el crecimiento de las partículas [75].

En la región de supersaturación el sistema se vuelve inestable y ocurre la precipitación con un pequeño disturbio. Hay varias formas de llevar la solución a la región de supersaturación, como puede verse en la figura 3.1.2 [76]

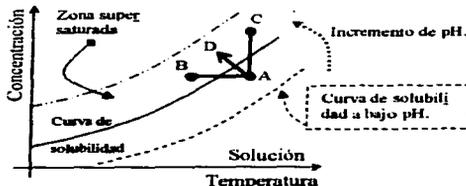


Fig. 3.1.2 Estados de la solubilidad de una sustancia en relación a los factores que la controlan.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Podemos ir del punto A al punto B, mediante la disminución de la temperatura en la solución. Se puede incrementar la concentración en la solución, evaporando solvente, que significaría irse por el camino delimitado por A y C, o puede moverse la curva de solubilidad hacia la región de supersaturación mediante el incremento del pH, es decir mover el estado de la solución A al estado D. Como resulta relativamente fácil modificar el pH de la solución mediante la adición de soluciones básicas, generalmente éste es el mecanismo preferido para conseguir la precipitación. Las soluciones básicas que comúnmente se emplean se hacen mediante reactivos como sodio, potasio, o amonio; que pueden tener forma de hidróxidos, carbonatos o bicarbonatos.

En tal situación se generan los precipitados mediante la reacción [75]:



La formación de las partículas sigue la secuencia 'nucleación—crecimiento'. La nucleación puede suceder espontáneamente cuando se forma un  $M(OH)_n$  el tiempo suficiente para absorber más iones en su superficie. Dicha nucleación también puede ocurrir a partir de partículas 'semilla', que en general son impurezas sólidas como polvo, partículas fragmentadas o aristas del contenedor de la solución. Muchas veces éstas 'impurezas' se agregan deliberadamente para conseguir mayor rapidez de precipitación. Conseguida la nucleación, se inicia el crecimiento mediante la absorción de iones en la superficie de la semilla. El crecimiento depende de la temperatura, la concentración y el pH, de igual manera que el movimiento del estado de la solución a la región de supersaturación [74].

Por todos estos factores, la velocidad de precipitación puede ser controlada en alguna medida. Si la nucleación es más rápida que el crecimiento, el sistema produce casi solamente partículas pequeñas; la distribución de tamaños queda muy angosta alrededor de un pequeño valor. Crecimientos de mayor velocidad generan partículas grandes aunque también en distribución angosta. Y cuando las velocidades de nucleación y crecimiento son similares, se produce una distribución de tamaños muy amplia.

### 3-1-3 Aglomeración y gelación.

Como los Sols tienen grandes energías superficiales el sistema tiende a aglomerarlos, es decir, a impulsar el crecimiento de partícula para minimizar su estado energético. Existen tres estados de aglomerados: los hidrogeles, los agregados y precipitados masivos, de los cuales son de mayor interés para este trabajo los hidrogeles.

Los hidrogeles adquieren estructuras tridimensionales muy flojas, las pequeñas partículas tienden a conseguir 'orden de largo alcance' mediante enlaces de hidrógeno en los intersticios de las moléculas de agua, figura 3.1.3 [75]. Esto es mejor logrado cuando el gel viene de un sol con tamaño homogéneo de partícula (grande o pequeño). Pero las partículas se mueven y crecen a través de procesos de colisión o coalescencia.

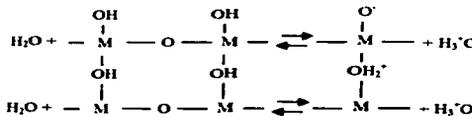


Fig. 3.1.3 Estructura de hidrogel

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### 3.1.4 Lavado y filtrado.

Después de la obtención del hidrogel es necesario lavarlo y filtrarlo para eliminar los iones extraños al material que los precipitados hayan absorbido durante su formación (como iones  $Cl^-$ , por ejemplo), al tiempo que se separa al material de la solución de preparación. Estos pasos no son llevados a cabo necesariamente en este orden, puede filtrarse primero y lavarse después.

El lavado se hace agregando grandes cantidades de agua destilada o deionizada al hidrogel. El contenedor debe ser adecuado para mezclar perfectamente las sustancias. Hecho esto, se deja reposar hasta que se forma una interfase sólido—líquida y se separa por decantación, para repetir el proceso. Debe tenerse cuidado, porque cuando se lava hay una regresión parcial hacia el estado sol (proceso denominado peptización [76]), y si se lava demasiado, puede tenerse tiempos de asentamiento muy grandes. Si se lava primero, se filtra una vez terminado el proceso anterior.

Si se filtra primero, el filtro debe ser lavado sucesivamente hasta conseguir el grado de pureza deseado. De nuevo, debe tenerse cuidado de no lavar demasiado porque, si el gel peptiza, se tendrán partículas demasiado finas que son capaces de atravesar el papel filtro, quitando efectividad al proceso.

### 3.1.5 Secado.

El secado es necesario para eliminar la gran cantidad de agua que existe en el hidrogel. Debe esperarse que la estructura colapse un poco, debido a la gran pérdida de volumen y masa que ocurre en esta parte del proceso. Pero si se quiere obtener porosidades y áreas superficiales activas grandes deben tomarse algunas precauciones en el proceso de secado.

En la primera etapa del proceso solo se pierde agua de la superficie exterior del material, esto ocurre hasta que se pierde alrededor del 50% de agua superficial [77]. Después la transferencia de masa se vuelve lenta y el volumen de la muestra comienza a decrecer y casi todo el vapor externo desaparece. En este estado, el material es conocido como xerogel [75].

Si la evaporación continúa, mucha de la remoción de agua será bloqueada por los poros pequeños. Aquí debe tenerse cuidado de no generar gradientes de temperatura demasiado elevados porque, en caso contrario, se generan grandes presiones de vapor que pueden romper la estructura haciéndola colapsar, con pérdida de volumen de poro y área superficial activa. La figura 3.1.4 [75] muestra el comportamiento general de área superficial según la temperatura de secado que se utilice. Y puede observarse que menor temperatura ocasiona mayor área superficial activa

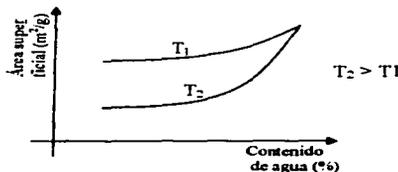


Fig. 3.1.4 Efecto de la temperatura de secado en el área superficial resultante.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En esta situación, el material tiene todavía entre un 25—30% de agua, agua que está encapsulada en poros muy finos o enlazada estructuralmente al óxido [77]. Esta condición de humedad del material permite que pueda dársele, en este estado, la forma que sea conveniente, como pastillado por ejemplo. Este proceso es denominado a veces 'formulación'. Esto puede hacerse siempre y cuando la calcinación posterior no dañe el material.

### **3.1.6 Calcinación.**

La calcinación es tratamiento térmico de temperaturas superiores al las del secado, en ocasiones, muy por encima de estas. En esta operación pueden ocurrir muchos procesos como 1) pérdida de agua estructural, es decir eliminación de agua enlazada con la estructura, 2) Cambios en la distribución de tamaño de poro y volumen, 3) Cambios de fase según las características de cada material, 4) Acondicionamiento de la superficie, y 5) Estabilización de las propiedades mecánicas.

### **3.2 Difracción de Rayos—X.**

La difracción de rayos—X se realizó en el equipo Rigaku perteneciente al Centro de Investigación en Energía (CIE), de la UNAM.

El material calcinado se molió con mortero hasta conseguir polvo fino sin grumos, la consistencia de 'talco'.

El portamuestra se limpió cuidadosamente con acetona y se dispuso la muestra en él, de manera que se obtuviera la mejor distribución posible en el área de medición. Así mismo, la muestra se presionó con la ayuda de un vidrio limpio (con acetona también) para conseguir que se presentara una superficie plana y uniforme al haz incidente de rayos—X.

La medición se realizó en el modo estándar (para polvo) con los siguientes parámetros:

- $0$ ; 10 grados.
- $\theta$ ; 70 grados.
- Paso angular; 0.02 grados.
- Tiempo por punto de medición: 4 segundos.

Los difractogramas obtenidos se compararon usando la base de datos que está junto al equipo de difracción, manejada desde el programa JADE. La inspección cualitativa indica solo la existencia de  $\text{SnO}_2$  en fase rutilo (casiterita) para todas las temperaturas de calcinación. Se analiza con mayor detalle en el capítulo cuarto.

### **3.3 REFINAMIENTO RIETVELD.**

El refinamiento Rietveld se realizó con el programa FULLPROF, desarrollado por el Dr. Juan Rodríguez—Carvajal, del Laboratorio Leo Brillouin, CEA — CNRS, Saclay, Francia.

Este es uno de los programas más importantes para refinamiento Rietveld, a nivel internacional. Puede obtenerse en codificaciones de varias versiones de FORTRAN; las más recientes están en FORTRAN 90 y funcionan en ambiente windows. Pese a existir versiones tan recientes como la liberada en mayo del 2002, en este trabajo se empleó la versión FULLPROF98.

Esto se debió principalmente a que la nueva versión no pudo hacerse funcionar adecuadamente en el equipo que se utilizó.

Para realizar el refinamiento, se tomaron los archivos generados a partir de la medición, (\*.raw), y se transportaron a tipo texto, mediante el Programa JADE. Estos archivos debieron tratarse a su vez para transformarse en archivos de datos (\*.dat), de manera que pudieran ser empleados por el programa WinPlot, que fue es el programa 'lanzadera' del FULLPROF. El archivo de datos tiene una estructura muy simple: un encabezado con los datos de ángulo inicial, paso angular y ángulo final, seguido de los datos ordenados en dos columnas correspondientes al ángulo de medición e intensidad medida, leídas de izquierda a derecha.

Como el refinamiento Rietveld es un método de aproximación se necesita de un modelo inicial que pueda aproximarse a los datos de medición experimental. Para ello se emplearon archivos de tipo (\*.per), que se tienen para la estructura rutilo. Debido a que la primera comparación de los resultados de los difractogramas con las bases de datos incluidas en el programa JADE, indicaron presencia de Casiterita, que es la forma natural del  $\text{SnO}_2$  y está conformada por la fase Rutilo.

Las bases teóricas del refinamiento Rietveld se revisan en el Apéndice I.

### **3.4 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN.**

La forma que adquirió el particulado del material a diferentes temperaturas de calcinación se obtuvo mediante los cálculos del refinamiento Rietveld, los que fueron corroborados a partir de la inspección directa mediante Microscopía de Transmisión.

Esto se llevó a cabo con un microscopio Jeol 100CX, perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), y que cuenta con piezas polares de alta resolución.

#### **3.4.1 Preparación de la muestra.**

La mayoría de las muestras son soportadas en películas delgadas de plástico o carbón evaporado, por ello las microfotografías muestran una imagen superpuesta entre el soporte y la muestra. Este soporte constituye la mayor fuente de ruido y oscurecimiento de los detalles finos de la muestra.

Por esta razón el soporte debe mantenerse tan fino como sea prácticamente posible y en ciertas ocasiones, cuando es posible, la muestra se analiza sin soporte o con soportes ultra delgados con grosores  $< 5$  nm. Por otro lado si se emplean soportes con agujeros puede mejorarse el contraste de la imagen con lo que logran mejores resoluciones.

Cuando se trata de muestras en polvos, como nuestro caso, típicamente la muestra primero es dispersada en alguna sustancia que permita su posterior aplicación al soporte. En este caso se empleó etanol. Aunque la sustancia dispersora puede cambiar según sea la muestra de se esté analizando.

La muestra dispersada se aplicó sobre una rejilla de cobre con soporte 'FROMVAR'. Se emplearon ampliaciones de 200, 000X y 400, 000X.

El apéndice II revisa de manera rápida las bases teóricas de la microscopía de Transmisión (TEM).

### **3.5 ANÁLISIS TÉRMICOS.**

Los análisis térmicos están definidos como la medición de las propiedades físicas y químicas de los materiales como funciones de la temperatura. Aunque prácticamente su utilidad está restringida a la medición de ciertas propiedades específicas de entre todas las posibles. Comúnmente se emplean para medir entalpías, capacidad calorífica, masa y coeficientes de expansión térmica. Todo esto relacionado con el estudio de reacciones de estado sólido, transiciones de fase, descomposiciones térmicas y para la determinación de diagramas de fase.

Los análisis se llevaron a cabo en el Laboratorio del Instituto Mexicano de Petróleo, según el reporte recibido, se midió bajo las siguientes condiciones:

- Temperatura de inicio: Temperatura ambiente.
- Temperatura final: 1000 °C.
- Razón de calentamiento: 10 °C/min.
- Atmósfera: Aire.

Estas condiciones se emplearon tanto en las mediciones de Termogravimetría (TGA), como en los análisis térmicos diferenciales (DTA).

Se empleó un aparato marca Perkin—Elmer TG-7.

### **3.6 Análisis de texturas BET.**

La composición química, la superficie y la estructura porosa de los materiales generalmente son muy complejas. La absorción de gas es usada principalmente para mediciones de área superficial activa, que complementada con ciertas técnicas, como la condensación capilar, puede proveer también información acerca de la estructura de poro, esto es, la distribución del tamaño de poro y el volumen promedio de poro.

Actualmente, una de las técnicas más empleadas es el análisis de texturas BET, técnica empleada en este trabajo para conocer la estructura superficial del óxido de estaño (IV).

La medición del área superficial de las muestras en este trabajo se realizó en el Laboratorio de Texturas del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), mediante la adsorción de Nitrógeno.

Se empleó un aparato ASAP—2000.

El análisis de los resultados obtenidos se presentan en el capítulo cuarto y los fundamentos teóricos se presentan en el apéndice IV de este trabajo.

---

# Capítulo 4

## Resultados y análisis

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **CAPÍTULO CUARTO.**

### **RESULTADOS.**

#### **Introducción.**

En este capítulo describo los procesos de laboratorio llevados a cabo, al tiempo que presento los resultados que se obtuvieron de la síntesis y de las diferentes técnicas de caracterización que se han descrito en el capítulo precedente.

#### **4.1 SÍNTESIS.**

La técnica empleada para la síntesis, la precipitación, no fue la primera opción de los métodos pensados para llevar a cabo el presente trabajo. Originalmente se consideró la técnica sol-gel de síntesis, sin embargo, se encontraron algunas desventajas; como la generación de puntos de alta temperatura, por la existencia del material orgánico que procede de los reactantes (butóxidos). Como consecuencia se incrementa la cristalización de la muestra elevando el tamaño promedio de partícula.

Las principales ventajas de la precipitación son:

- Mayor disponibilidad de materiales y reactantes para su realización.
- Menor costo de preparación.
- Obtención de partículas de menor tamaño.
- Obtención de menor cristalinidad en la muestra fresca.

Hecha la elección se procedió a buscar lo elementos necesarios para su correcta puesta en marcha:

- Reactantes
  - $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 
    - Marca Sigma—Aldrich.
    - Pureza 99.99%
    - Peso molecular P.M. = 350.58 g.
  - $\text{NH}_4\text{OH}$ 
    - Marca Sigma—Aldrich.
    - Pureza: Solución al 30%
    - Peso molecular P.M. = 36.05 g.
  - Agua deionizada
    - Obtenida del deionizador del laboratorio.

#### 4.1.1 Cálculos de molaridades.

Se conoce que las soluciones deben ser bastante diluidas para conseguir el menor tamaño de partícula posible; se decidió emplear soluciones 0.1M, puesto que de usar diluciones mayores se obtienen precipitados demasiado pequeños para poder separarlos por filtración, método a nuestra disposición.

La preparación se hizo en lotes de **10g**. (P.M.<sub>SnO2</sub> = 150.69 g).

Cantidad necesaria, en moles: **0.06636 mol**.

Por lo tanto, la cantidad de reactivo: **23.265 g**.

Para obtener una solución 0.1M, De la definición de molaridad:

$$\text{Vol. Solvente} = 23.265 / (350.58) (0.1) = 0.663 \text{ l} = \mathbf{663 \text{ ml}}$$

Se coloca en agitación para obtener un buen mezclado de la sal con el solvente.

*Solución amortiguadora para controlar el pH.*

*Se empleó una solución básica de hidróxido de amonio al 15%. Se colocan 100 ml de la solución al 30% en 100 ml de agua y se obtiene la dilución al 15%.*

Se agregan ambas soluciones por goteo, cuidando que el pH se mantuviera entre 9.5 y 10.5, pues es en este rango que lleva la solución a la región de supersaturación, figura 4.1.1

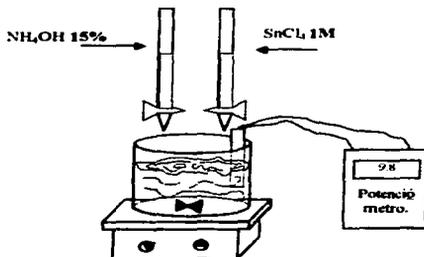


Fig. 4.1.1 Montaje para realizar la precipitación

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Obtenidos los precipitados se dejaron reposar 48 horas, para proceder al filtrado y después al lavado, figura 4.1.2

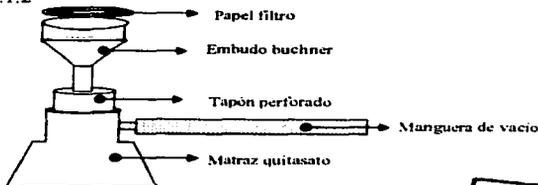


Fig. 4.1.2 Montaje para el filtrado

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Terminado el lavado del material se realizó el secado a 110 °C, durante dos horas y con ello se obtuvo la muestra 'fresca'.

#### 4.2. Calcinación.

Seguido al secado se inició la calcinación, la serie de temperaturas empleadas fue:

Temperaturas en °C						
110	200	300	400	500	700	1000

Se utilizó una estufa de 1100 °C temperatura máxima, dejando la muestra durante 2 horas en cada temperatura.

#### 4.3 Difracción de rayos—X.

Se empleó el difractor del Centro de Investigaciones en Energía (CIE): Rigaku de emisiones  $\text{CuK}\alpha$  en el modo para polvos entre 10 y 70 grados, con pasos  $2\theta$  de 0.02 grados, con tiempo de 4 segundos por punto. La identificación de la fase se hizo mediante la comparación de los difractogramas experimentales con los datos almacenados en la base de datos integrada al difractor, mediante el programa JADE.

Difractogramas que corresponden a  $\text{SnO}_2$  en fase casiterita (Rutilo).

### 4.3.1 Gráficas de resultados

Difractograma de SnO<sub>2</sub> a 110 °C

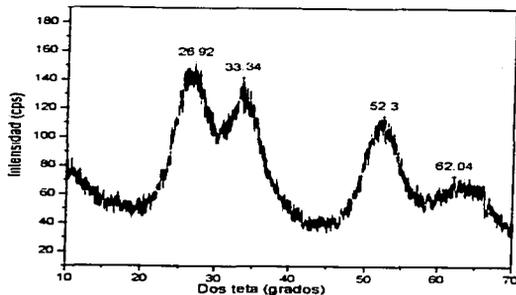


Fig. 4.3.1 Difractograma a 110°C. Picos anchos de de muy baja cristalinidad.  
(gráfica suavizada en Origin 6.0, con polinomio de orden 3)

Difractograma de SnO<sub>2</sub> a 200 °C

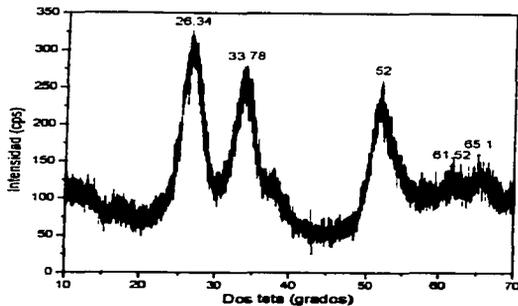


Fig. 4.3.2 Difractograma a 200°C, comienzo de cristalización de la muestra.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Difractograma de SnO<sub>2</sub> a 300 °C

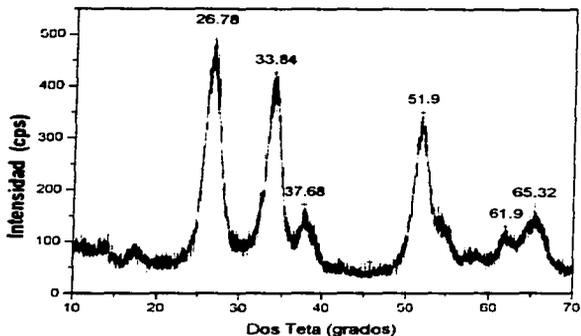


Fig. 4.3.3 Difractograma a 300°C, comienza la definición de los picos.

Gráfica de comparación; difractogramas para SnO<sub>2</sub>: 110—300 °C

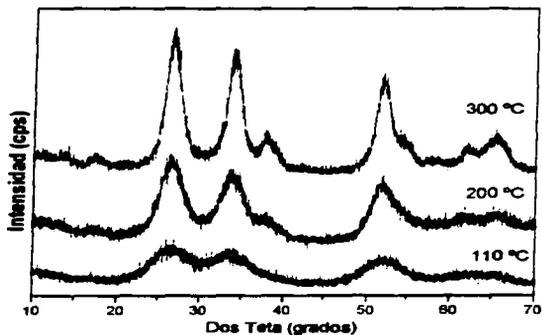


Fig. 4.3.4 Difractograma de comparación entre 110—300°C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Difractograma de SnO<sub>2</sub> a 400 °C.

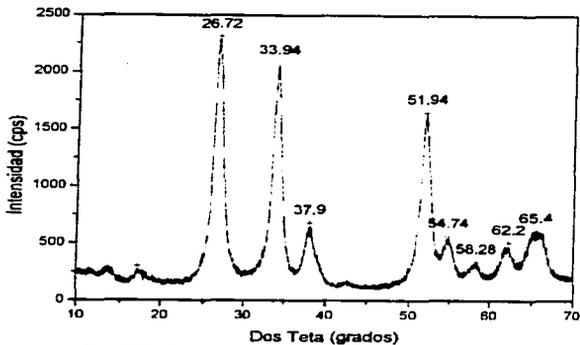


Fig. 4.3.5 Difractograma a 400 °C, los picos casi se definen, se tiene ya buen grado de cristalización.

Difractograma de SnO<sub>2</sub> a 500 °C

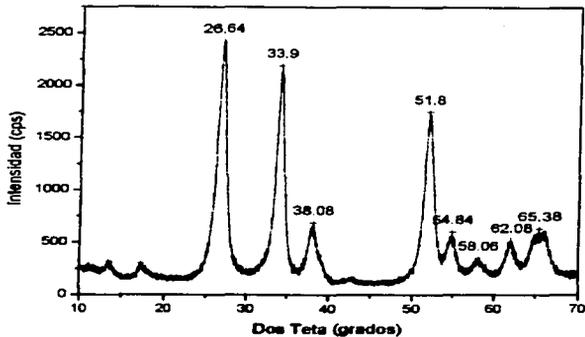


Fig. 4.3.6 Difractograma a 500 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Diffractograma de SnO<sub>2</sub> a 700 °C

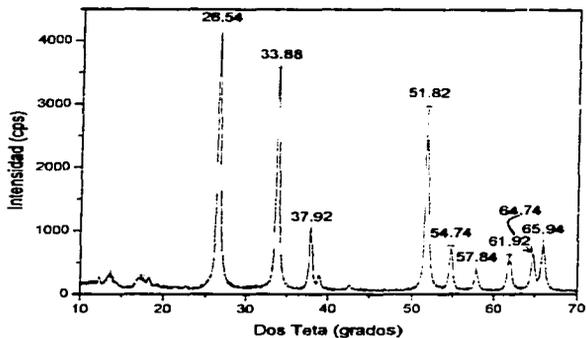


Fig. 4.3.7 Diffractograma a 700 °C, definición completa de los picos

Diffractograma de SnO<sub>2</sub> a 1000 °C

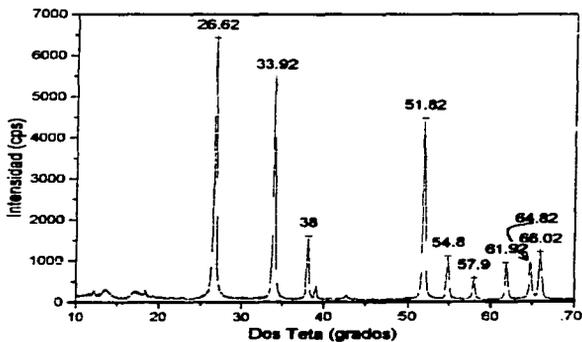


Fig. 4.3.8 Diffractograma de muestra calcinada a 1000°C, aumento de cristalinidad.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Gráfica de comparación; difractogramas para  $\text{SnO}_2$ : 400—1000 °C

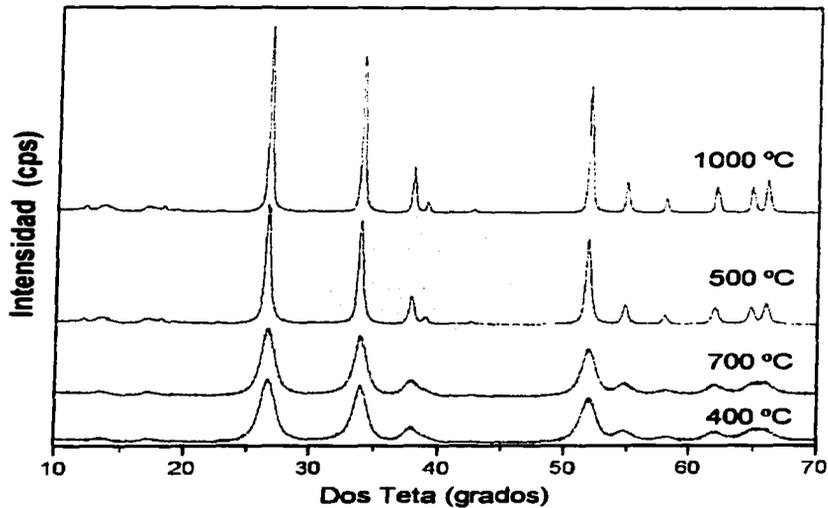


Fig. 4.3.9 Diagrama de comparación entre 400—1000 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 4.3.2 Concentrado de resultados

Puede observarse movimiento en la posición de los picos conforme se incrementa la temperatura, tabla 4.3.1

Tabla 4.1 Desplazamiento de los picos de difracción conforme se incrementa la temperatura de calcinación

Posición (2 $\theta$ )	Temperatura de Calcinado durante 2 horas (°C)						
	110	200	300	400	500	700	1000
Pico 1	26.92	26.34	26.78	26.72	26.64	26.54	26.62
Pico 2	33.34	33.78	33.84	33.94	33.9	33.88	33.92
Pico 3	--	--	37.68	37.9	38.08	37.92	38.00
Pico 4	52.3	52	51.94	51.94	51.80	51.82	51.82
Pico 5	--	--	--	54.28	54.84	54.74	54.80
Pico 6	--	--	--	--	58.06	57.84	57.90
Pico 7	--	61.52	--	62.20	62.08	61.92	61.92
Pico 8	62.04	--	--	--	--	64.74	64.82
Pico 9	--	--	65.32	65.40	65.40	65.94	66.02

### 4.3.3 ANÁLISIS

El difractograma de comparación se dividió en dos pues debido a la baja intensidad de reflexión de las muestras de 110 a 300 °C, se pierde perspectiva al compararse contra los obtenidos de las muestras calcinadas a 700 y 1000 °C, figuras 4.3.4 y 4.3.9.

Puede observarse como las primeras muestras, sobre todo la calcinada a 110 °C, no definen bien los picos correspondientes a la fase Rutilo del SnO<sub>2</sub>. Se infiere cristalinidad muy baja o tamaño de cristal nanométrico.

Conforme se incrementa la temperatura de calcinación los picos correspondientes a la fase Rutilo del óxido de estaño (IV) van definiéndose. La muestra va cristalizando e incrementando su tamaño de partícula.

A lo largo de la serie de difractogramas tomados, se nota que las posiciones de las reflexiones van moviéndose, lo que se resumió en la tabla 4.3.1. También se nota desdoblamiento de los picos anchos en los componentes correspondientes a la estructura en cuestión. No aparece en algún momento otra fase, indicando que el método cumplió con éxito el objetivo de obtener el material (SnO<sub>2</sub>) con alto grado de pureza.

Es cierto que las posiciones de los picos no están bien definidas, por lo que el analizador debió ampliar el rango de error para asignar la posición de cada reflexión. Mas no por ello deja de ser notorio cierto movimiento de los picos alrededor de las posiciones estándares para este material. Esta tendencia puede interpretarse como signo de que la estructura del material está sufriendo fuertes cambios de deformación, lo que es esperable puesto que el material está cristalizando.

Cambios que se corroboran con los cálculos que arroja el refinamiento Rietveld.

#### 4.4 Refinamiento Rietveld.

Para encontrar los cambios estructurales sufridos por la muestra durante las diferentes temperaturas de calcinación se refinaron los datos obtenidos mediante el método Rietveld. Método que está estandarizado y es empleado por cierta variedad de algoritmos en los que se basan los programas computacionales. En este trabajo se empleó el programa *WinPlotr* que emplea como algoritmo integrado el *Full-prof98 [winplotr]*.

De estos refinamientos se obtuvieron los datos correspondientes a parámetros de red, tamaño de partícula, posición de los oxígenos, forma de cristal (crecimiento preferencial) y porcentaje de vacancias de estaño.

Se muestra un archivo de salida generado por Winplotr (para la muestra calcinada a 1000 °C), y los demás resultados se concentran en la tabla 4.4.1

Los datos generados de esta manera fueron exportados para ser dibujados en Microcal™Origin® version 6.0. Sin embargo, a manera de muestra, se presenta el gráfico de resultados correspondiente al refinamiento de la muestra a 200 °C realizado directamente por el programa WinPlotr, figura 4.4.1.

#### 4.4.1 Resultados del programa de refinamiento Rietveld para el SnO<sub>2</sub> a 1000 °C

```
.....
PROGRAM FULLPROF.98 (Version 0.2 - Mar98-LLB JRC) ..
.....
Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensity
Refinement of X-ray and/or Neutron Data

Date: 08/09/2002 Time: 18:42:43.090
=> PGR file code: SnO2-1000
=> DAT file code: SnO2-1000
=> Title: 08/09/2002 SnO2 1000 prec. Calc. 1000 Rwp=16.4

==> CONDITIONS OF THIS RUN:

=> Global Refinement of X-ray powder diffraction data
Bragg-Brentano or Debye-Scherrer geometry
=> The 7th default profile function was selected
=> Data supplied in free format
=> Analysis of refinement at the end
=> Wavelengths: 1.54056 1.54420
=> Cos(Monochromator angle)= 0.7998
=> Absorption correction (muR-eff): 0.0000
=> Base of peaks: 2.0*HW* 15.00
==> Angular range, step and number of points:
2Theta: 10.0000 2Theta: 70.0000 Step: 0.0200 No. of points: 3001
=> Crystal Structure Refinement for phase: 1
=> Score: 4.6070

==> RESULTS OF REFINEMENT:
=> No. of fitted parameters: 12
```

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

-----  
-> Phase No. 1 SnO2 RUTILE Tetrahedral F 42/M N M  
-----

-> No. of reflections: 26

==> ATOM PARAMETERS:

Name	x	yx	y	sy	z	sz	B	EB	occ.	secc.
Sn	0.00000( 0)	0.00000( 0)	0.00000( 0)	0.00000( 0)	0.000( 0)	0.225( 3)				
O	0.30473( 132)	0.30473( 132)	0.00000( 0)	0.00000( 0)	0.632(735)	0.500( 0)				

--> PROFILE PARAMETERS:

-> Cell parameters :

	4.73300	0.00030
	4.73300	0.00030
	3.19343	0.00022
	90.00000	0.00000
	90.00000	0.00000
	90.00000	0.00000

==> overall scale factor : 0.001075824 0.000004902

-> Eta(p-v) or m(p-vii) : 0.00000 0.00000

-> Overall tem. factor : 0.00000 0.00000

-> Halfwidth parameters :

	0.00361	0.00485
	-0.01250	0.00000
	0.00772	0.00000

-> Preferred orientation: 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

-> Asymmetry parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

-> X and y parameters : 0.00000 0.00000

0.21663 0.00308

-> Strain parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

-> Size parameters : 0.00000 0.00000

0.00000 0.00000

--> GLOBAL PARAMETERS:

-> Zero-point: -0.0265 0.0025

-> Background Polynomial Parameters ==>

	148.504	1.41882
	-72.3972	1.75449
	13.3949	0.481491
	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000
	0.000000	0.000000

-> Cos(theta)-shift parameter : 0.0000 0.0000

-> Sin(2theta)-shift parameter . 0.0000 0.0000

==> RELIABILITY FACTORS WITH ALL NON-EXCLUDED POINTS:

```

=> Cycle: 5 => MaxCycle: 5
=> N-E+C: 2989
=> Rp: 11.9 Rwp: 16.4 Rexp: 6.36 Chid: 6.62 L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors ==>
=> Rp: 18.0 Rwp: 21.4 Rexp: 8.31 Chid: 6.62
=> Deviance: 0.219E+05 Dev: 7.311
=> DW-Stat.: 0.1552 DW-exp: 1.6646
-- N-sigma of the GoF: 217.193

==> RELIABILITY FACTORS FOR POINTS WITH BRAGG CONTRIBUTIONS:

=> N-E+C: 2266
=> Rp: 9.98 Rwp: 13.1 Rexp: 6.00 Chid: 4.74 L.S. refinement
=> Conventional Rietveld R-factors ==>
=> Rp: 13.0 Rwp: 15.9 Rexp: 7.31 Chid: 4.74
=> Deviance: 0.102E+05 Dev: 4.480
=> DW-Stat.: 0.6507 DW-exp: 1.8803
-- N-sigma of the GoF: 125.825
-- Phase: 1
-- Bragg R-factor: 3.71 Vol: 71.313( 0.006) Fract(%):
100.00(12.46)
=> Rf-factor= 3.72 ATZ: 319.600 Brindley: 1.0000

```

-----  
 - ANALYSIS OF THE REFINEMENT -  
 -----

=> GLOBAL INDICATORS:

The first and last reflections appears at:  
 2theta(degrees)/T.O.F(microsecs) => 26.613 69.318  
 s (angstroms-1) => 0.2988 0.7383  
 D (angstroms ) => 3.3467 1.3545  
 sin(theta/lamb) => 0.1494 0.3691  
 Q (angstroms-1) => 3.7548 9.2777

The average FWHM is: 0.2536 Fwhm(av)/step = 12.6821

```

=> Sum(Yiobs-Yical): 9081.02 327.08 9299.53 57.00 <- Four Regions
Total = 19565.43
Expected Rp (background uncorrected): 4.20 Observed-> 11.94
Expected cRp(background corrected): 6.34 Observed-> 18.01
--> Ratio Rp/Exp=cRp/sExp: 2.84
Weighted Average Bragg R-factor: 3.71
Weighted Average RF-factor: 3.72
Reduced Chi-square : 4.74

```

```

=> Total number of "independent" reflections: 13
Effective number (account for resolution) of reflections:
at level p=1.00 : 13.0
at level p=0.50 : 13.0
at level p=0.25 : 13.0

```

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

A reflection contributes as  $x/(x+n\epsilon\epsilon\epsilon\epsilon)$ , where "x"  
 is the fraction of the total area of the current phase and  
 "nearest" is the number of adjacent reflections verifying the formula:

$$\text{Postn-p*FWHM} \leftarrow \text{Postn(Adjacent)} \leftarrow \text{Postn+p*FWHM}$$

"nearest" is weighted by the corresponding "x(s)"

=> Number of global refined parameters: 4  
Number of profile refined parameters: 5  
Number of intensity-dependent refined parameters: 3  
(Preferred orientation belongs to this class)  
-> (Effective Number of reflections)/(Number of intensity parameters) = refine  
Ratio ( Optimistic view,p=0.25): 4.3  
Ratio ( Pessimistic view,p=1.00): 4.3  
Ratio ( Eclectic view,p=0.50): 4.3

=> PHASE DEPENDENT INDICATORS:

-> Positions and FWHM of the sharpest reflection

Phase	2Theta/TOF	FWHM	Q	DO	Delta	D1/d(%)
1	26.61	0.2440	1.9774	0.01690	0.62825	0.990

Q, DO(FWHM in Q-space) and Delta are given in 1/angstroms  
Delta is the expected step between consecutive reflections at Q

Phase	%Cont	Nintdp	Nprofile	Nref	Enref(Effective)	Rip=1	Rip=1/2	Rip=1/4
1	100.00	3	5	13	13.00	13.00	13.00	13.00
					4.33	4.33	4.33	4.33

Where:

%Cont: Percentage of the total integrated intensity (100%)  
Nintdp: Number of intensity-dependent refined parameters  
Nprofile: Number of profile refined parameters  
Nref: Number "independent" contributing reflections  
Enref: Effective Number of reflections for each p-value  
Rip=1/n: Ratio Enref(Effective)/Nintdp

=> ANALYSIS OF STANDARD DEVIATIONS

Phase:	1	Degrees of freedom for p=1, 1/2, 1/4:	10.00	10.00	10.00
		Chi2 based on integrated intensities:	31.17	31.17	31.17
		Calculated with Scott's FORMULA :	847.75	847.75	847.75

=> Standard deviations concern the PRECISION of parameters and represent ACCURACY only if there is no systematic errors

A better estimate of the accuracy of structural parameters is obtained multiplying sigmas by the parameter SCOR

-> SCOR = 4.6070 ( Bejar'S FORMULA)

-> SCOR = 3.5612 (Pawley'S FORMULA)

-> Application of modified Scott'S FORMULA

SCOR(p=1,1/2,1/4) = 2.5649 2.5649 2.5649

SCOR(expected S1) = 13.3762 13.3762 13.3762

Warning! Do not take into account Scott'S SCOR

These indicators are under test....

=> ANALYSIS OF CORRELATED PARAMETERS

-> The Parameter: 6 appears 2 times

-> The Parameter: 10 appears 2 times

-> The number of correlated parameters is: 2

=> Your refinement seems to be rather good!

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

**Fin de salida de WinPlotr**

#### 4.4.2 Gráficas de Resultados

Gráfico de Refinamiento Rietveld,  $\text{SnO}_2$  a 200 °C. Generado directamente por WinPlotr

$\text{SnO}_2$  200 prec. Calc. 200 Rwp - 16.4

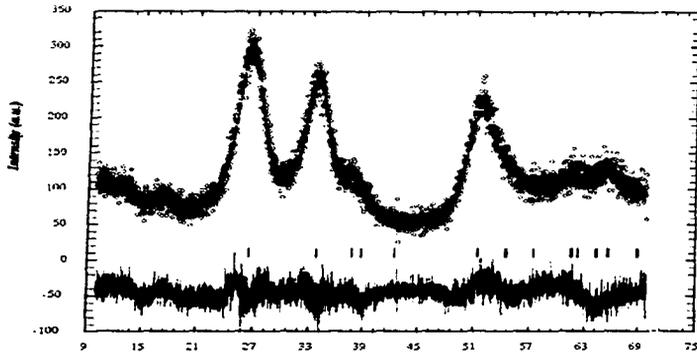


Fig. 4.4.1 Gráfica de refinamiento Rietveld para  $\text{SnO}_2$  a 200 °C

Gráfico de refinamiento Rietveld para muestra de  $\text{SnO}_2$  a 300 °C

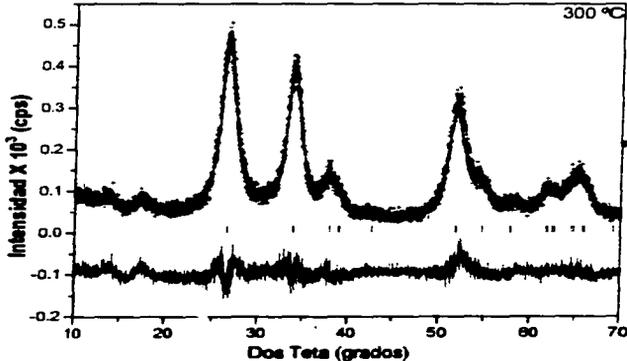


Fig. 4.4.2 Gráfica de refinamiento Rietveld para  $\text{SnO}_2$  a 300 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

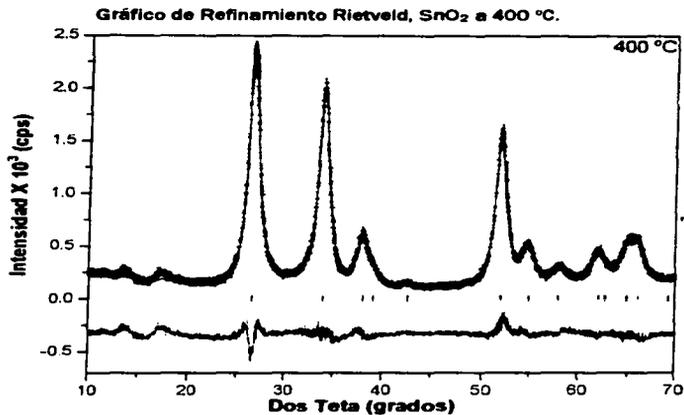


Fig. 4.4.3 Gráfica de refinamiento Rietveld para SnO<sub>2</sub> a 400 °C

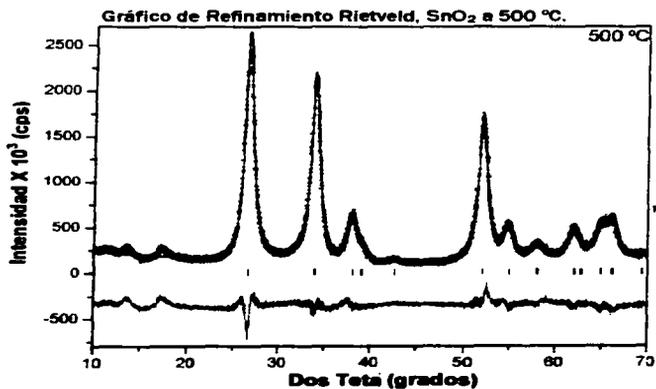


Fig. 4.4.5 Gráfica de refinamiento Rietveld para SnO<sub>2</sub> a 500 °C

FFSIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Gráfico de Refinamiento Rietveld, SnO<sub>2</sub> a 700 °C.

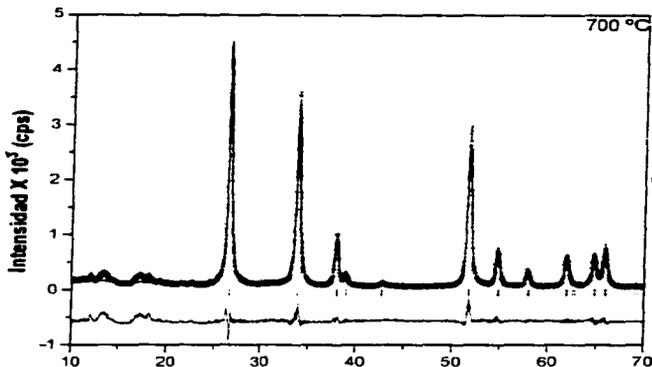


Fig. 4.4.6 Gráfica de refinamiento Rietveld para SnO<sub>2</sub> a 700 °C

Gráfico de Refinamiento Rietveld, SnO<sub>2</sub> a 1000 °C.

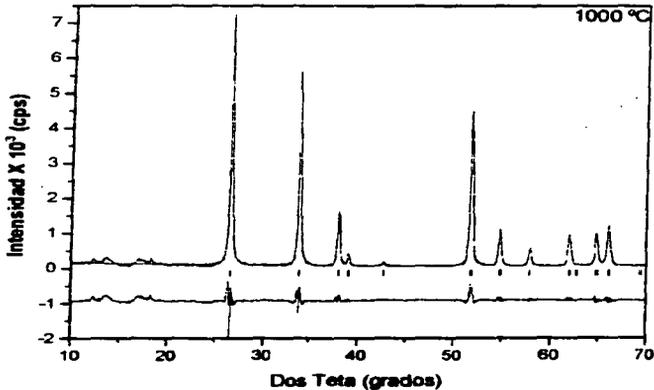
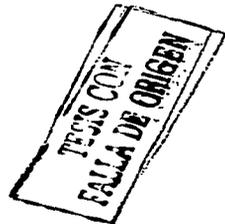


Fig. 4.4.7 Gráfica de refinamiento Rietveld para SnO<sub>2</sub> a 1000 °C



### 4-4-3 Concentrado de resultados

Tabla 4.4.1 Movimiento de las difracciones conforme se incrementa la temperatura de

Temperatura de Calcinación (°C)	Tamaño de Cristal (nm)	Parámetros de red		Ox=Oy	Vacancias de estaño (%)
		a = b (nm)	c (nm)		
Fresca: 110	2.58(3)	0.47259(3)	0.31795(9)	0.290(2)	43.2(4)
200	2.73(5)	0.47688(5)	0.32078(3)	0.278(1)	44.4(5)
300	4.81(7)	0.47456(2)	0.31914(1)	0.291(2)	30.4(5)
400	7.25(7)	0.47337(9)	0.31847(7)	0.293(1)	25.6(6)
500	8.11(7)	0.47326(8)	0.31838(6)	0.294(1)	22.8(3)
700	23.1(3)	0.47318(4)	0.31821(3)	0.304(1)	16.0(3)
1000	38.3(6)	0.47330(3)	0.31834(2)	0.305(1)	10.0(3)

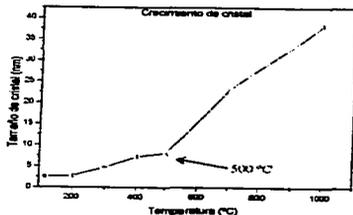


Fig. 4.4.8 Tendencia de crecimiento de los cristales con el incremento de la temperatura

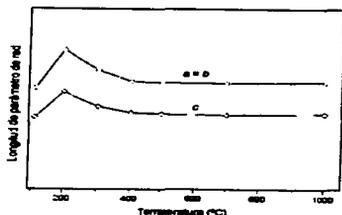


Fig. 4.4.9 Comportamiento de los parámetros de red con la temperatura.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

#### 4.4.4 Análisis.

De los datos generados en el refinamiento Rietveld se hace evidente la tendencia de crecimiento de los cristales, figura 4.4.8, y de los parámetros de red, figura 4.4.9. Resulta notoria una discordancia en la muestra calcinada a 500 °C, con respecto a la tendencia general en el crecimiento del cristal. Lo que interpretamos como la estabilización de la estructura cristalina del compuesto, puesto que en los difractogramas nunca aparece una segunda fase (más allá de algunas pequeñas impurezas, atribuidas más al portamuestras que a la muestra misma), y es a esta temperatura que comienzan a definirse plenamente los picos de difracción.

Por otro lado, los parámetros de red muestran, comenzando en 200 °C Tendencia a encogerse hasta los 400—500 °C. Lo que significa que la estructura va alcanzando estabilidad con el incremento de la temperatura, figura 4.4.9.

El análisis de Rietveld arroja la inexistencia de crecimiento preferencial, por tanto, las partículas deben ser figuras redondeadas, es decir, no se esperan alargamientos.

Otro de los objetivos de este trabajo es conseguir tamaños de partícula de orden nanométrico; objetivo logrado completamente como puede verse en el concentrado de resultados.

Esto se corrobora con las fotografías de microscopía de Transmisión (TEM) que se muestran en la siguiente sección.

La estructura, sin embargo, va modificándose. Esto se evidencia en las posiciones de los estaños y en el cambio en el porcentaje de vacancias, como puede verse. al incrementarse la temperatura de calcinación se reduce el porcentaje de vacancias. Esto explica los movimientos de los picos en los difractogramas de los rayos—X. Pues el material va aproximándose cada vez a la composición ideal de  $\text{SnO}_2$  en fase Rutilo. El oxígeno va modificando su posición respecto al estaño que ocupa el centro del hueco octaedral (tomado como origen). Esto indica deformación de la estructura porque cada poliedro que la compone va modificando las longitudes de sus aristas, como consecuencia del cambio en las longitudes de enlace  $\text{Sn—O}$ , y  $\text{O—O}$ . Esto es corroborado con los cálculos de longitud de enlace que se muestran en la sección 4.6.

#### 4.5 MICROSCOPIA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La muestra fue analizada mediante microscopía de transmisión (TEM) para corroborar los resultados del refinamiento Rietveld, aquellos que se refieren a la uniformidad de las partículas y la forma de éstas.

El conocimiento de la textura del material es importante para analizar el cambio en sus propiedades finales, conocer la definición de cada partícula y la ocurrencia de aglomerados. Así como visualizar como va cambiando la morfología del material conforme se avanza en las temperaturas que conformaron la serie de estudio.

La muestra fue molida, dispersada en etanol y se aplicó sobre una rejilla de cobre con soporte "fromvar".

Se emplearon aumentos de 200 000X y 400 000 X, en un microscopio de transmisión de alta resolución Jeol 100CX. Aparato Perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo.

Solo se muestran algunas fotografías para mostrar la tendencia.

#### 4-5.1 Fotografías TEM.

TEM para el  $\text{SnO}_2$  calcinado a  $110^\circ\text{C}$  (200 000X).

50 nm



Fig. 4.5.1 TEM,  $\text{SnO}_2$   $110^\circ\text{C}$ , 200 000X

TEM para el  $\text{SnO}_2$  calcinado a  $110^\circ\text{C}$  (400 000X)

25 nm



Fig. 4.5.2 TEM,  $\text{SnO}_2$   $110^\circ\text{C}$ , 400 000X

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TEM para el SnO<sub>2</sub> calcinado a 300 °C (400 000X)

25 nm



Fig. 4.5.3 TEM. SnO<sub>2</sub> 300°C. 200 000X

TEM para el SnO<sub>2</sub> calcinado a 300 °C (400 000X)

25 nm



Fig. 4.5.4 TEM. SnO<sub>2</sub> 300°C. 400 000X

TESIS CON  
FOLLA DE ORIGEN

TEM para el SnO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (400 000X)

25 nm



Fig. 4.5.5 TEM, SnO<sub>2</sub> 500°C, 400 000X

TEM para el SnO<sub>2</sub> calcinado a 500 °C (400 000X)

25 nm



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.5.6 TEM, SnO<sub>2</sub> 500°C, 400 000X

#### 4.5-2 Análisis

En todos los casos se ven partículas uniformes de forma redonda. Corroborando de esta forma lo indicado por el refinamiento Rietveld.

Por otro lado, se observa la formación de aglomerados y la formación de cristales mayores en tanto mayor es la temperatura de calcinación.

De la medición de partícula (buscando alguna promedio) se obtienen los resultados que están en la tabla 4.5.1. Como las mediciones directas no suelen ser muy precisas, los resultados se reportan como aproximados y se muestran también los resultados Rietveld para poder comparar.

Tabla 4.5.1 Comparación entre tamaño medido por TEM y calculado por Rietveld

Temperatura (°C)	Medición directa (nm)	Medición por la escala (nm)	Resultado Rietveld (nm)
110	1.1—1.3	2.75—3.25	2.58(3)
300	2.0—2.3	5.00—5.75	4.81(7)
500	3.8—4.2	9.50—10.25	8.11(7)

Puede observarse bastante acercamiento entre las dos mediciones, pero no debe olvidarse que el Rietveld entrega un promedio y que la medición directa solo se hace sobre una partícula que a simple vista parece ser promedio. Sin embargo la tendencia encontrada es bastante buena como para confiar en los resultados del refinamiento.

#### 4.6 Análisis estructural.

Con los resultados generados por el Refinamiento Rietveld, se realizan cálculos de las longitudes de enlaces mediante otros algoritmos ya diseñados para esto.

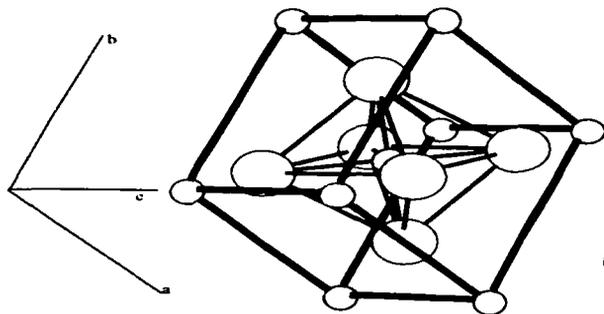
En este trabajo se emplearon los programas denominados 'Bond' y 'wyr3'. Programas que piden como datos de entrada, básicamente, los parámetros de celda y las posiciones de los oxígenos. Al tiempo que emplean un archivo de datos posicionales generados por el programa de refinamiento.

Obtenidos los datos de longitudes de enlace se procesaron en el programa CaRIne Crystallography ver. 3.1. En este programa se dibuja la estructura, se buscan los poliedros que la conforman y se pueden hacer los cálculos de distancia (además de los de enlace) que se quieran.

Los resultados de las longitudes de enlace así como la variación de ángulos entre dichos enlaces se muestran en la tabla del concentrado de esta sección.

Se muestran algunos de los poliedros generados para algunas muestras de la serie de temperaturas en estudio, para tener un acercamiento 'visual' de los datos de las longitudes de enlace.

#### 4.6.1 Poliedros y estructuras representativas.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Fig. 4.6.1 Celda Tetragonal Primitiva y octaedro representativo de la estructura Rutilo del  $\text{SnO}_2$ . (dibujo a escala para el muestra calcinada a  $110^\circ\text{C}$ . con los radios iónicos al 40% de su valor)

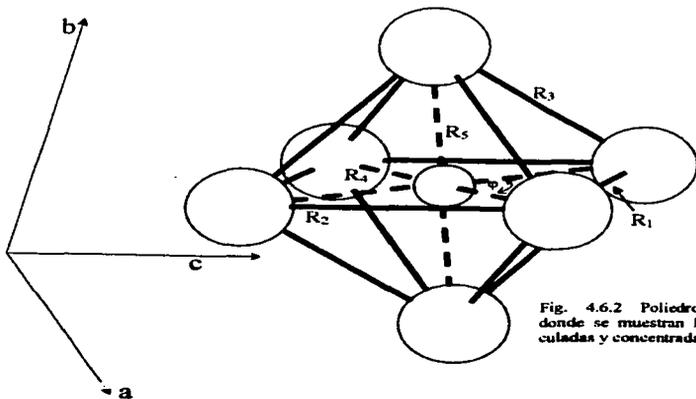


Fig. 4.6.2 Poliedro representativo, donde se muestran las distancias calculadas y concentradas en la tabla 4.3

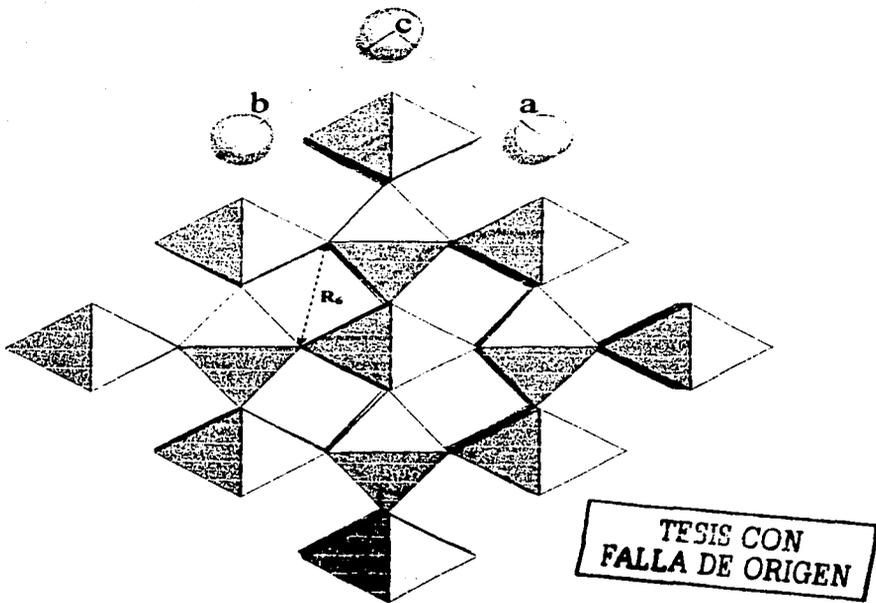


Fig. 4.6.3 Estructura representativa donde se muestra la distancia  $R_6$ , que indica el ancho del túnel.  
(figura hecha a escala para el SnO<sub>2</sub> -Rutilo, muestra calcinada a 500°C)

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

#### 4.6.2 Concentrado de resultados.

La tabla 4.6.1 indican todos los cambios en las longitudes de enlace que son relevantes para este estudio.

Se calcularon los enlaces O—Sn—O, los enlaces O—O y una distancia que es indicativa del ancho que tienen los túneles, pensando en utilizarlos para intercalación.

Por claridad se graficó el comportamiento de los enlaces entre el Sn y los oxígeno, tanto el basal ( $R_4$ ) como el apical ( $R_5$ ), figura 4.6.2.

Tabla 4.6.1 Concentrado de longitudes de interés en la muestra de  $\text{SnO}_2$   
(... continúa)

Temperatura (°C)	Longitud R1 (nm)	Longitud R2 (nm)	Longitud R3 (nm)	Longitud R4 (nm)
110	0.28062(7)	0.31814(5)	0.28739(6)	0.21211(6)
200	0.29903(7)	0.32079(5)	0.28863(6)	0.21928(6)
300	0.28107(7)	0.31914(5)	0.28853(6)	0.21263(6)
400	0.27597(7)	0.31848(5)	0.28830(6)	0.21071(6)
500	0.27521(7)	0.31838(5)	0.28827(6)	0.21042(6)
700	0.26178(7)	0.31821(5)	0.28972(6)	0.20603(6)
1000	0.26185(7)	0.31834(5)	0.28981(6)	0.20610(6)

Tabla 4.6.1 (continuación): Concentrado de longitudes de interés en la muestra de  $\text{SnO}_2$

Temperatura (°C)	Longitud R5 (nm)	Longitud R6 (nm)	Ángulo interno $\phi$ (grados)	Relación de radios $R4/R5$
110	0.19392(6)	0.33851(7)	82.83(2)	1.0938(6)
200	0.18769(7)	0.33936(7)	85.98(2)	1.1683(6)
300	0.19503(7)	0.33996(7)	82.74(2)	1.0902(6)
400	0.19677(7)	0.33987(7)	81.81(2)	1.0708(5)
500	0.19704(7)	0.33988(7)	81.68(2)	1.0679(4)
700	0.20370(7)	0.34242(7)	78.88(2)	1.0114(4)
1000	0.20375(7)	0.34251(7)	78.88(2)	1.0115(4)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

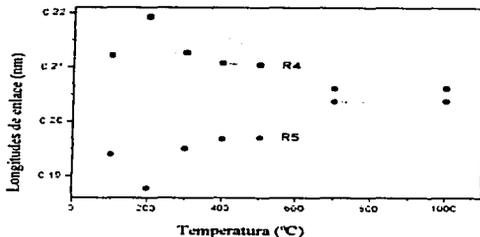


Figura 4.6.4 Comportamiento de los enlaces Sn—O.

#### 4.6.3 Análisis.

Las tendencias de las longitudes calculadas muestran fuertes deformaciones en la estructura del material en el transcurso de la serie de temperaturas de estudio. Explicando, de nueva cuenta, las variaciones en las posiciones de los picos en los difractogramas.

La muestra fresca y las calcinadas a baja temperatura muestran un poliedro deformado, con las longitudes apicales ( $R_5$ ) cortas y distancias del plano basal ( $R_4$ ) extendidas. Esto da la idea de un poliedro 'achatado'. Esta deformación se debe seguramente a la interacción con los grupos hidroxilos, puesto que en condiciones de bajas temperaturas hay gran cantidad de ellos, por la prehistoria del material (técnica de síntesis). Su presencia no es necesariamente mala, habrá que hacer un cuidadoso estudio de su influencia en las propiedades del material, según la aplicación en que se pretenda aplicar.

La relación  $R_5/R_4$ , de la tabla 4.6.1 muestra la tendencia a la simetría conforme se van elevando las temperaturas, esto es así, porque las distancias se van igualando, es decir la relación se va acercando a la unidad. Puede verse que es a 700 °C cuando puede decirse que el material está estabilizado, pues los cambios de 700 a 1000 °C, son muy pequeños. La figura 4.6.4 muestra casi una horizontal entre estas últimas temperaturas.

Los ángulos que forman los enlaces Sn—O en el plano basal ( $\phi$ ), también varían con la temperatura. Este ángulo decrece de 85.98 a 78.88 ° cuando el material es llevado de 200 a 1000 °C, respectivamente. El movimiento de este ángulo señala variaciones, también de decrecimiento, entre los enlaces O—O correspondiente a  $R_1$  de la figura 4.6.2; longitud que corresponde a las aristas compartidas por los octaedros, en la conformación estructuras del Rutilo. Esto explica las fuertes deformaciones de la estructura.

La variación de  $R_1$ , tiene consecuencias directas en la sección transversal de los túneles que se forman en la dirección (001). Como el efecto del decrecimiento de  $\phi$  sobre  $R_1$  es en el mismo sentido, significa que los poliedros se vuelven más delgados en dirección perpendicular a (001). Por lo tanto, los túneles deben crecer su sección transversal, es decir  $R_6$  se incrementa, tabla 4.6.1.

Esto sugiere que la presencia de hidroxilos en la muestra cierra ligeramente los túneles que podrían ser usados para la intercalación, mediante enlaces con los átomos de oxígeno.

#### 4.7 Análisis térmicos.

El comportamiento térmico continuo del material preparado fue analizado mediante estudios TermoGravimétricos (TGA) y Térmicos Diferenciales (DTA).

Con esto se busca conocer el comportamiento de la transferencia de masa ocurrido en el calentamiento de la muestra. Por otro lado, de haber un cambio de fase, que no ha sido detectado por alguno de los otros análisis, deberá aparecer en estos estudios.

El estudio fue realizado de temperatura ambiente a 1000°C. La muestra se calentó en aire, con una razón de velocidad de cambio 10 °C /min.

El equipo empleado es un Perkin-Elmer TG-7, perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo.

##### 4.7.1 Gráfica de análisis termogravimétrico (TGA).

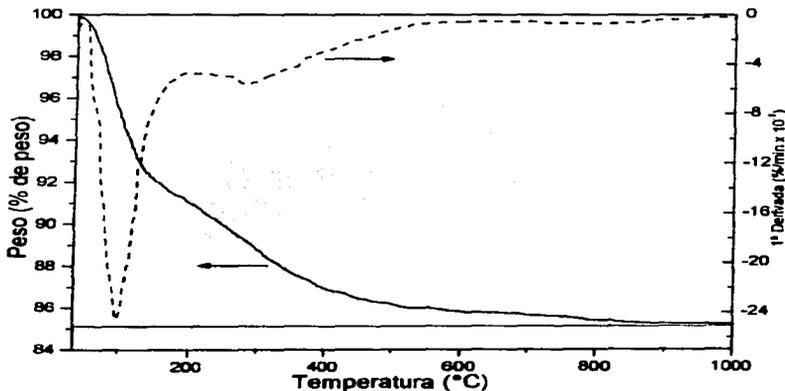


Fig. 4.7.1 Diagrama de análisis Termo-gravimétrico (TGA)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### 4.7.2 Gráfica del análisis térmico diferencial (DTA).

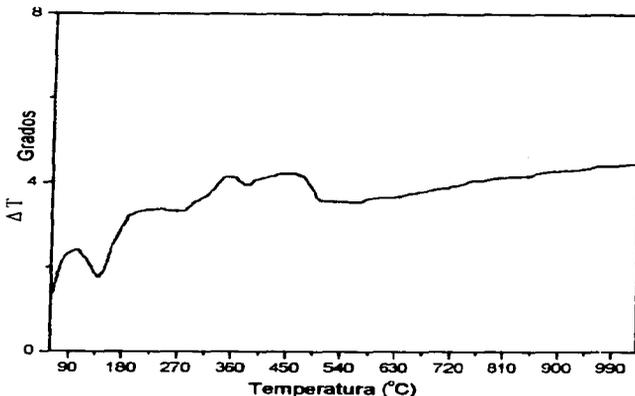


Fig. 4.7.2 Diagrama del análisis térmico diferencial

#### 4.7.3 Análisis de resultados.

Los análisis confirman la presencia de grandes cantidades, de agua adsorbida en la superficie, y de grupos hidroxilos en la estructura del material calcinado a 110 °C, puesto que la primera gran pérdida de peso, de 9%, esta alrededor de 100 °C. Lo que se debe a la desorción de las moléculas de agua que estaban ancladas en la superficie del material. La segunda pérdida de agua está alrededor de 300 °C. Esta pérdida se relaciona con una fuerte pérdida de los hidroxilos anclados en la estructura del material, figura 4.7.1

En adelante, mientras los cristales crecen, el proceso de deshidroxilación toma una tendencia suave durante todo el análisis, aun cuando se llega a las mayores temperaturas empleadas aquí.

El DTA, figura 4.7.2, no da mucha información en este caso. El proceso de deshidroxilación implica rompimientos de enlace que generan la tendencia exotérmica mostrada durante todo el estudio. Se general algunos procesos endotérmicos asociados con la cristalización del material, hasta que se consigue cierta estabilidad estructural, alrededor de 500°C. A partir de esto la tendencia se vuelve monótona.

#### **4.8 TEXTURA.**

El conocimiento del comportamiento del área superficial es de vital importancia cuando se trata de emplear un material en procesos que implican reacciones químicas. Este es el caso de este trabajo, por ello se llevaron a cabo pruebas de absorción—desorción de gas en la muestra para conocer el comportamiento de este parámetro, en relación a la temperatura de calcinado, en el óxido de estaño (IV).

Al mismo tiempo, por condensación capilar, se obtuvo información de la estructura porosa. Esto es volumen y distribución de tamaño de poro; parámetro, también, muy importante para analizar las posibilidades del óxido de estaño (IV) de funcionar como material intercalador. La estructura porosa influye de manera impactante el área superficial activa que será expuesta a los procesos de reacción. Además que permite mayor contacto entre los materiales que participan en la reacción química en cuestión, facilitando el acceso de partículas a secciones que, en el caso de poros cerrados, no podrían utilizarse como parte del proceso, incrementando el volumen 'inerte' del material.

La técnica empleada se denomina Isotermas BET, por sus autores Brunauer—Emmett—Teller. Se empleó nitrógeno en un aparato ASAP—2000; perteneciente al Instituto Mexicano del Petróleo.

Se presentan las isotermas encontradas en el material, para cada temperatura de las que formaron la serie de estudio. Finalmente se comparan y se concentran los resultados obtenidos.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

#### 4.8.1 Isotermas y distribución de tamaño de poro, obtenidas en el análisis BET para el SnO<sub>2</sub>.

Isoterma BET para el SnO<sub>2</sub> a 110 °C

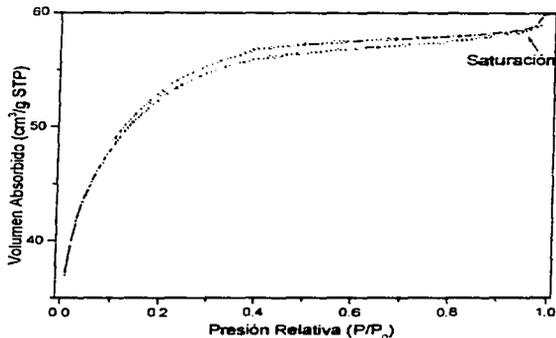


Fig. 4.8.1 Gráfica BET, muestra calcinada a 110 °C

Distribución de tamaño de poro para el SnO<sub>2</sub> a 110 °C

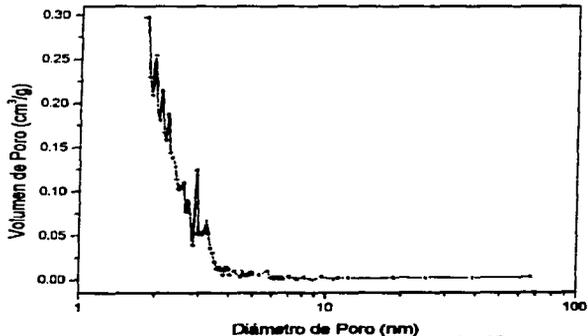


Fig. 4.8.2 Estructura de poro, Calcinado: 110 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

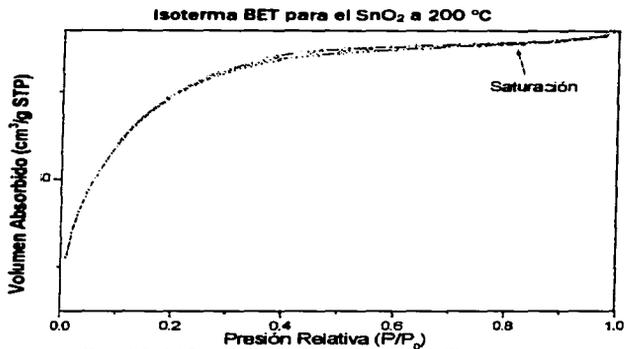


Fig. 4.8.3 Gráfica BET, muestra calcinada a 200 °C



Fig. 4.8.4 Estructura de poro: Calcinado: 200 °C

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Isoterma BET para el SnO<sub>2</sub> a 300 °C

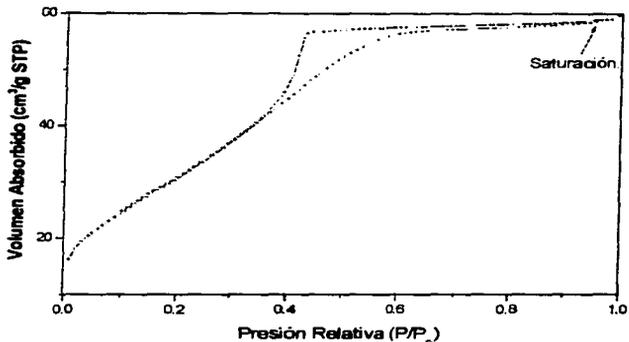


Fig. 4.8.5 Gráfica BET, muestra calcinada a 300 °C

Distribución de tamaño de poro para el SnO<sub>2</sub> a 300 °C

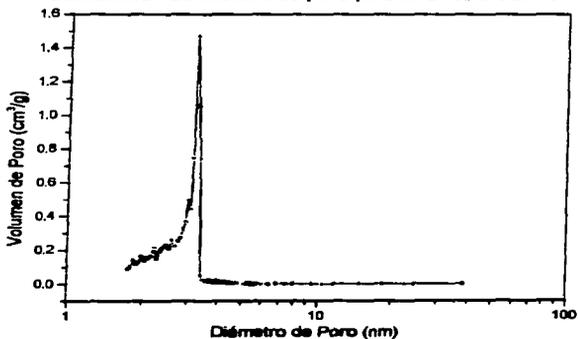
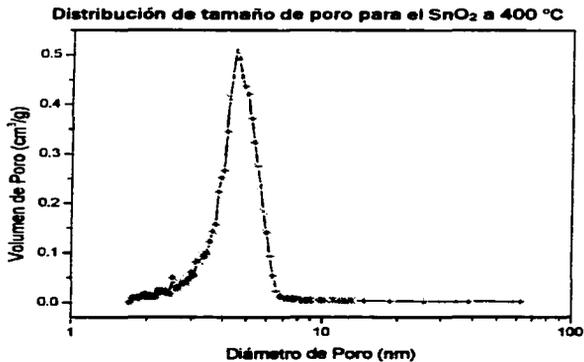
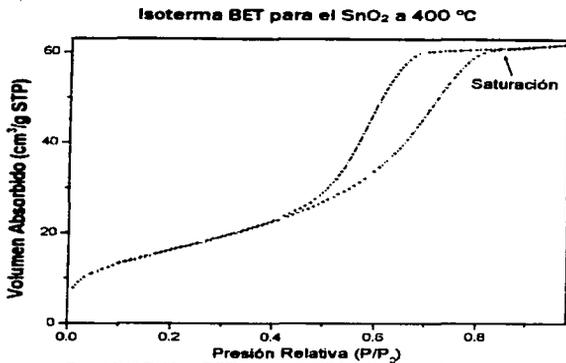
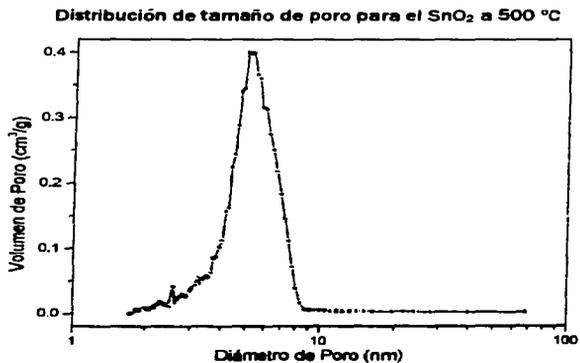
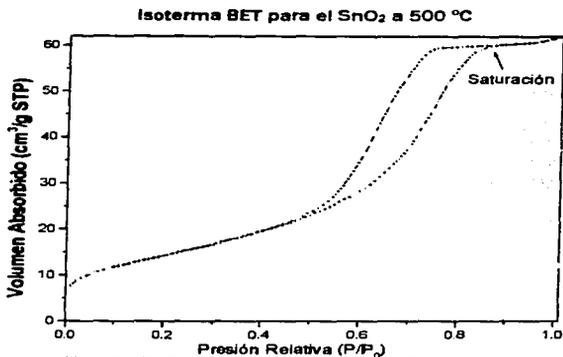


Fig. 4.8.6 Estructura de poro; Calcinado: 300 °C



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Isoterma BET para el SnO<sub>2</sub> a 700 °C

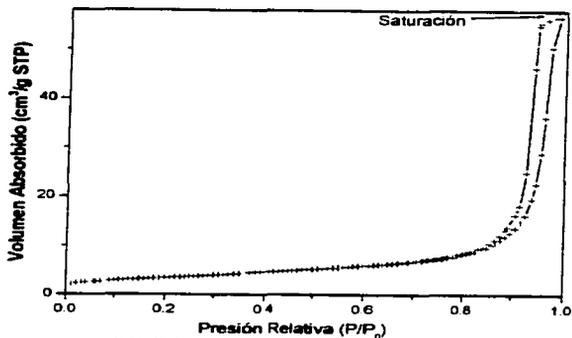


Fig. 4.8.11 Gráfica BET, muestra calcinada a 700 °C

Distribución de tamaño de poro para el SnO<sub>2</sub> a 700 °C

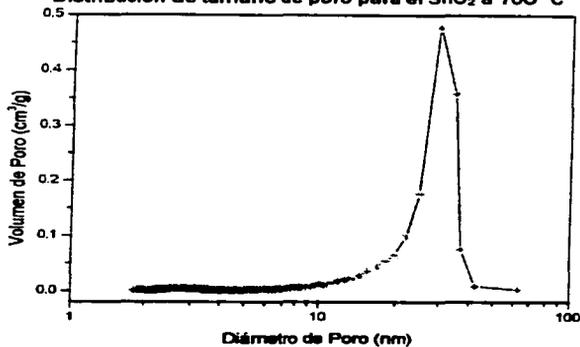


Fig. 4.8.12 Estructura de poro; Calcinado: 700 °C

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

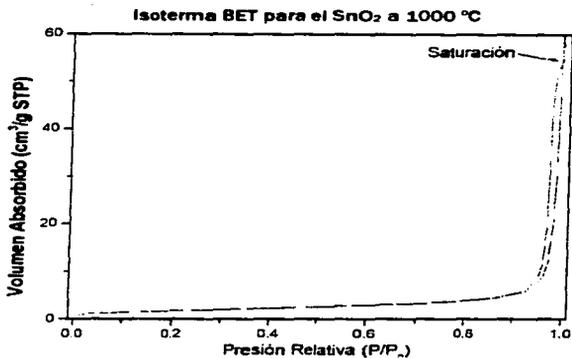


Fig. 4.8.13 Gráfica BET, muestra calcinada a 1000 °C

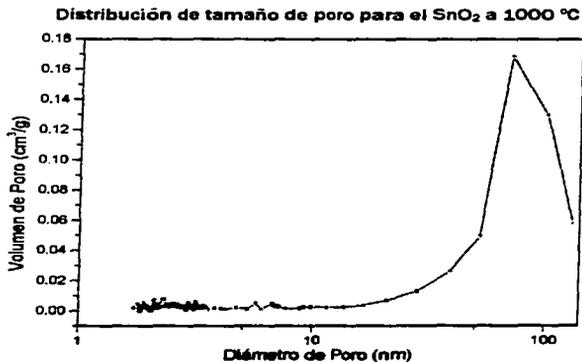


Fig. 4.8.14 Estructura de poro; Calcinado: 1000 °C

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

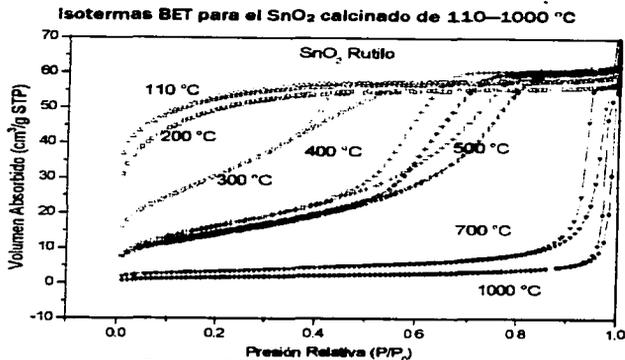


Fig. 4.8.15 Gráfica de comparación de Isotermas BET's. Muestra calcinada de 110 a 1000 °C

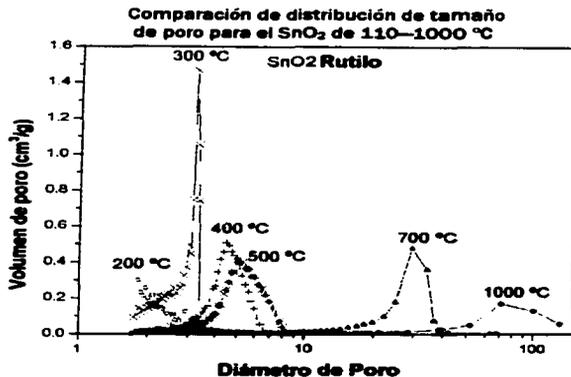


Fig. 4.8.16 Comparación de estructura de poro; Calcinado: 110–1000 °C

### 4.8.2 Concentrado de resultados.

Tabla 4.8.1 Concentrado de resultados de los análisis de Textura mediante BET

Temperatura de calcinación (°C)	Área calculada de datos Rietveld (m <sup>2</sup> /g)	Área superficial activa (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio de poro (nm)	Volumen promedio de poro (cm <sup>3</sup> /g)
110	332	190.7	2.50	0.043
200	314	169.3	2.33	0.050
300	178	92.3	2.79	0.096
400	118	50.8	4.36	0.098
500	105	44.9	5.02	0.096
700	37	11.3	22.72	0.088
1000	22	5.5	43.20	0.063

### 4.8.3 Análisis.

El análisis de textura, realizado por medio de la absorción—desorción de nitrógeno, mediante el estudio de las Isotermas BET, arroja resultados alentadores respecto a los procesos elegidos en el trabajo que aquí se presenta.

El de óxido de estaño (IV) muestra un lazo de histéresis muy delgado, en el proceso de absorción—desorción en la muestra calcinada a baja temperatura a 110 °C. Lo que implica la formación de una isoterma de las llamadas 'tipo I' o 'Langmuir' (ver Sección 3.5). Este tipo de isoterma se observa cuando el proceso de absorción se lleva a cabo en sólidos con poros muy finos y rara vez aparece en materiales no porosos. Entonces se puede decir que la muestra calcinada a baja temperatura tiene una estructura de poros muy finos, con diámetros y volúmenes muy pequeños. Esto señala la existencia de poros pequeños, pero abundantes en toda la muestra, maximizando la superficie de contacto con el exterior. Esto resulta evidente si se ve los parámetros de la estructura porosa para las muestras calcinadas a 110 y 200 °C, en la tabla 4.8.1.

Esto explica, parcialmente, las grandes áreas superficiales medidas en estas dos muestras. Lo que completa la explicación de estas características es el pequeño tamaño de grano que se tiene a estas temperaturas de calcinado.

La casi ausencia del lazo de histéresis indica que las moléculas de nitrógeno pudieron ser desorbidas sin alguna dificultad de los poros donde penetraron durante la absorción. Por tanto, los poros son abiertos y sin constricciones.

Esta estructura de poro se pierde cuando la temperatura se eleva a trescientos grados. Entre 300 y 500 °C de calcinación aparecen isotermas clasificadas como de 'tipo IV'. Curvas que son características de materiales porosos también. Sin embargo, aparece ya un notable lazo de histéresis en cada una de las isotermas respectivas. Esto señala el comienzo de cambios en la estructura porosa del material. Debido a los esfuerzos y deformaciones que se generan en las muestras por causa de la cristalización y la eliminación de hidroxilos estructurales, los poros encogen y se deforman, generando formaciones de entradas angostas y cuerpo ancho, formando lo que algunos autores denominan poros tipo 'botella de tinta' [90]. Dichas formaciones permiten el ingreso de las moléculas de nitrógeno con poca o sin resistencia, restringiendo su salida en la desorción. Esto, y el incremento del tamaño de partícula, explican la caída del área superficial

activa del material. Además, de la microscopía de transmisión, cabe mencionar que a estas temperaturas el material forma aglomerados de partícula que influyen en la pérdida del área superficial efectiva expuesta.

La distribución de poros a 300 °C muestra estar muy concentrada alrededor de un valor específico de diámetro de poro, 3 nm aproximadamente. Indicando que la estructura porosa es muy uniforme. Esto es acorde con la presencia de las isoterma "tipo 1", pues la estructura porosa no cambia drásticamente de una distribución de tamaño de poro uniforme a una distribución completamente heterogénea de tamaños de poro. La pérdida de uniformidad en la estructura porosa, que ya es notable en las gráficas de distribución de poro de 400 y 500 °C, va ocurriendo de forma gradual.

Cuando la temperatura alcanza los 700 °C, la estructura cristalina se ha estabilizado manteniendo las longitudes de enlace sin cambios notables y los grupos hidroxilos están prácticamente eliminados, la estructura de poro obtiene homogeneidad nuevamente, solo que los poros han crecido y se centran en valores muy superiores a los iniciales, 22 nm para 700 °C y 43 para 1000 °C, contra 2.5 y 2.3 nm para 110 y 200 °C respectivamente. Pero lo delgado del lazo de histéresis en el proceso absorción—desorción a 700 y 1000 °C sugiere poros de forma cilíndrica y uniforme. Que permiten la salida de las moléculas de nitrógeno con casi la misma facilidad con que pueden entrar.

Pero la porosidad ha disminuido notablemente. Esto es, si pensáramos que conocemos el número de poros en la muestra, diríamos que dicho número ha caído drásticamente cuando se ha calcinado a 700 y 1000 °C. Proceso que se suma al efecto total de caída del área superficial activa del material.

Los aglomerados forman entidades compactas, tan compactas que hacen que las áreas superficiales "medidas" por BET sean mucho menores que las áreas que se calculan considerando partículas esféricas de tamaño igual al calculado en el refinamiento Rietveld, Tabla 4.8.1. Haciendo esta consideración se asume la existencia de partículas libres y perfectamente diferenciadas. TEM y BET indican de forma fehaciente que esto no es así y que el efecto de la formación de aglomerados es de suma importancia en el comportamiento final del material.

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Conclusiones

---

## CONCLUSIONES.

Se consiguió sintetizar material de alta pureza, de lo que se desprende que los estudios realizados están bien sustentados en tanto que no hay impurezas notables que afecten el comportamiento de la muestra. La presencia de grupos OH<sup>-</sup> en la muestra no se consideran como impurezas puesto que forman parte de la conformación química esperada. Al tiempo que no cambian la fase rutilo en que se presenta el material. Lo importante de obtener la fase rutilo es que ésta presenta túneles libres de átomos en la dirección [001].

También se obtuvo un tamaño de partícula promedio de orden nanométrico. Esto es importante para que las áreas superficiales expuestas por el material sean competitivas respecto a las áreas reportadas para materiales de carbón, que son los empleados como ánodos en las baterías de Li-ión comerciales.

Cuando se incrementó la temperatura de calcinación, se definieron los picos de las intensidades de difracción, indicando la cristalización del material y el crecimiento de las partículas. Aunque los picos de los difractogramas se movieron un poco su posición angular, siempre estuvieron muy cerca de las reflexiones correspondientes a la fase Rutilo del SnO<sub>2</sub> o Casiterita, indicando que dichas oscilaciones se debieron más a las fuertes deformaciones sufridas por la estructura, que a la presencia de impurezas o diferentes fases en el material. Las fuertes deformaciones estructurales se deben a la interacción de la estructura con los grupos hidroxilos que existen dentro y en la superficie de la misma. La presencia de los grupos hidroxilo causan defectos de vacancias en la estructura y fuerzan la formación de octaedros "achataados". En principio, la ausencia de cationes de estaño, puede resultar benéfico pues se tienen más sitios octaédricos para posible alojamiento de iones en la reacción de intercalación. Sin embargo, el análisis estructural indica que los túneles son más angostos que cuando el material se calcina a mayores temperaturas. Esto puede inhibir el recorrido medio del los iones intercalados, dificultando el proceso de difusión y con ello, la capacidad de intercalación total del material. Al tiempo, el área superficial activa es la mayor obtenida en todas las muestras, con lo que hay mayor cantidad de material "anfitrión" disponible para la intercalación. Por otro lado la falta de cationes estaño puede causar menor estabilidad estructural del arreglo aniónico del material, disminuyendo el número de ciclos de carga—descarga posibles para la batería.

Por otro lado, de los estudios térmicos, es evidente que existe gran cantidad de hidroxilos en la muestra recién sintetizada y en las primeras etapas de calcinación. Como estos radicales están anclados tanto en la superficie como dentro de la estructura rutilo, pueden estar ocasionando bloqueos en los túneles de intercalación.

Con el calcinado, el material fue aglomerándose por sinterización formando partículas esféricas de mayor tamaño en relación al material recién sintetizado, esto ocasionó la caída del área superficial expuesta disponible para la reacción de intercalación. Esta consecuencia, que en principio es adversa a nuestros propósitos, no lo es tanto si consideramos que los valores de área superficial activa reportados para los materiales de carbón que se utilizan actualmente en las baterías de Litio-ión son del orden del valor que se obtuvieron para el material calcinado a 700 °C. Es decir, estuvimos por encima de dichos valores en casi toda la serie de calcinación.

La estructura tendió a la simetría con la cristalización, es decir, el octaedro base de la estructura convergió a dimensiones de mayor proporción, considerando un octaedro geométrico. Al mismo tiempo, los túneles fueron ensanchándose. Esto puede ser indicación de que se tendrán mayores velocidades de difusión aunque existe menor cantidad de material disponible para la reacción de intercalación, por lo que se tendrán menores capacidades de almacenamiento de iones "invitados". También hay que considerar que el porcentaje de vacancias decae con el incremento de temperatura, es decir que cuando la muestra está más cristalizada, hay mayor número de huecos octaédricos ocupados por cationes de estaño, disminuyendo el número de huecos donde puede intercalarse el ion de litio, pero incrementando la estabilidad estructural del material. Esta estabilización de la estructura del material a mayor temperatura de calcinación, tiene relación con el avance del proceso de deshidroxilación. Una vez que solo quedan grupos hidroxilos residuales, el material no sufre mayores deformaciones manteniendo los parámetros de red, las longitudes de enlace y las vacancias. Esto ayudará a que la estructura tienda a destruirse en menor grado, pues las interacciones estaño—oxígeno son mayores en número en tanto menos vacancias existen. Esto implica que la matriz de oxígenos será más difícil de desplazar por la presencia de los iones "invitados".

Debido a estos efectos encontrados, con los estudios hechos en este trabajo, no puede precisarse el efecto de las vacancias en el material hasta que se realicen estudios más detallados, sobre todo aquellos que permitan observar la reacción del material a la intercalación de iones de litio.

A través de la microscopía de transmisión y del refinamiento Rietveld se encuentran partículas sin crecimiento preferencial, lo que indica uniformidad de características intercaladoras del material visto como un todo. Cada cristal presenta túneles libres en la dirección [001], para la estructura Rutilo; como el material es policristalino y cada cristal está girado respecto a los demás los túneles libres pueden encontrarse en cualquier dirección.

El análisis de textura indica también cambio en el tamaño y distribución de tamaños de poro con el incremento de la temperatura de calcinación. La tendencia de la distribución porosa del material es hacia mayores diámetros, pero menores volúmenes y a pérdida de uniformidad en la distribución de los diámetros alcanzados. Pueden observarse Isotermas de tipo I, que están asociadas a materiales con porosidades muy finas, que junto con la poca histerésis observada indican formas abiertas para dichos poros, donde la inyección de nitrógeno sigue el mismo camino de eliminación que de adsorción, lo que demuestra poros sin algún tipo de bloqueo. Esta situación cambia con el incremento de temperatura de calcinación, entre 300 y 500 °C se pueden ver isotermas de tipo IV que están asociadas con materiales porosos, pero con cierto bloqueo en las salidas; esto causa que los caminos seguidos por la relación Volumen vs. Presión Relativa no coincidan, por ello aparece el lazo de histerésis en las Isotermas. De nueva cuenta, entre 700 y 1000°C se obtienen isotermas donde el lazo de histerésis prácticamente desaparece, indicando nuevamente uniformidad en el poro. Estas consideraciones son importantes para pensar en el comportamiento del material en relación al contacto con el electrolito que vaya a

emplearse. En principio, pareciera que de las serie de temperaturas empleadas, deben considerarse como de mayor promesa aquellas que implican mayores áreas superficiales y forma de poro uniforme, es decir las bajas de 110 y 200 °C. Por otro lado las temperaturas más elevadas, que también indican formas de poro abiertas y con mayor estabilidad estructural pueden alcanzar buenos resultados, pero en este caso, las áreas superficiales y las vacancias son menores al caso anterior. Las isothermas obtenidas para las calcinaciones a temperaturas intermedias, indican poros con salidas bloqueadas, poros descrito como tipo "botella de tinta", que indica encogimiento en la boca y mayor volumen dentro del mismo. Esta condición puede afectar el contacto entre el electrodo y el electrolito. Como este último estará cambiando su composición según existan más o menos iones de litio en su interior, deberá buscarse el contacto más uniforme posible entre electrodo y electrolito para conseguir la mayor eficiencia posible en el intercambio iónico. Esto pudiera ser impedido, en alguna medida, por la presencia de los poros con salidas bloqueadas.

En resumen, de las características encontradas son ventajosas:

- El tamaño de orden nanométrico alcanzado.
- La mayor área superficial expuesta encontrada en casi todas las temperaturas de calcinación (excepto en 1000 °C), en comparación a los electrodos más empleados en baterías Litio, los de carbón.
- La obtención de la estructura Rutilo, que presenta túneles libres de átomos para almacenamiento de iones de litio.
- Buen tamaño de túneles para permitir la difusión de los iones de litio sin grandes deformaciones del arreglo aniónico de la estructura.
- Hueco octaedrales con tamaños apropiados para alojar litio atómico, sin destrucción de la estructura.
- La presencia de poros abiertos, sin bloqueo en las temperaturas extremas de la serie de temperaturas en estudio.
- La obtención de material sin crecimiento preferencial, homogeneizando sus propiedades.
- La obtención de estructuras simétricas a temperaturas elevadas.

**Las características desventajas.**

- La inestabilidad de la estructura para material calcinado a baja temperatura.
- La caída del área superficial con el incremento de la temperatura de calcinación.
- La aparición de poros con bocas bloqueadas en las temperaturas de calcinación intermedias.

Las características que quedan por estudiar, para saber su efecto son:

- La presencia de los hidroxilos en la muestra.
- El cambio del porcentaje de vacancias conforme el incremento de la temperatura.

Todo lo anterior indica que el material tiene excelentes posibilidades para ser empleado como material intercalador en reacciones con iones de litio.

---

# Trabajo a futuro

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **TRABAJO A FUTURO.**

- + Intercalar litio en el material.
- + Comparar el potencial del material litiado contra el litio metálico.
- + Estabilizar estructuralmente el material.
  - Impregnación.
  - Coprecipitación.
- + Analizar el efecto de los grupos hidroxilos en la litiación.
- + Analizar el comportamiento del material en diferentes electrolitos.
- + Analizar otras técnicas de síntesis.
  - + Material mesoporoso.
  - + Nanotubos.
- + Analizar efectos de otros tratamientos térmicos.
  - + Hidrotérmicos.
  - + Templado.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

---

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# Apéndices.

- I. Fundamentos de cristalinidad, Difracción de rayos—X y Refinamiento Rietveld.
- II. Microscopía de Transmisión.
- III. Los Análisis Térmicos.
- IV. Análisis de Textura.

---

101-A

## Apéndice I

### Fundamentos teóricos de Cristalinidad, Difracción de rayos—X y Refinamiento Rietveld.

#### AI.1.1 Fundamentos de cristalinidad.

Cualquier cuerpo responde a los factores físico—químicos que existan en sus cercanías según el tipo de unidad básica del que esté formado (moléculas o átomos). Por tanto el primer paso para conocer el comportamiento de un cristal sería saber qué partículas están conformando el material. Sin embargo, la distribución de estas unidades básicas, es decir, la forma en que están acomodadas para formar el cuerpo, influye de manera determinante el comportamiento del material ante los factores mencionados. Desde este último punto de vista, los materiales pueden clasificarse según el alcance del 'orden' en que estén acomodadas estas unidades básicas de conformación.

Haciendo las consideraciones de arriba, y hablando solamente del estado sólido los materiales se pueden clasificar en amorfos y cristalinos.

Los materiales denominados amorfos son aquellos que no presentan orden entre sus unidades básicas y si lo presentan, dicho orden solo alcanza sus vecinos más próximos. Por lo tanto la imagen de éstos materiales es la de una distribución azarosa, figura A1.1.



Fig. A1.1. Acomodamiento amorfo.

Los cristalinos, por otro lado son, materiales que presentan orden de largo alcance, es decir sus unidades básicas se acomodan de manera ordenada formando patrones repetitivos. Si unimos imaginariamente cada punto de este acomodamiento formaremos redes, en cuyo caso, cada unidad básica queda conformando un punto de red. Cada punto de red puede estar conformado por un átomo o conjuntos de ellos, figura A1.2

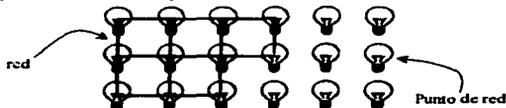


Fig. A1.2. Acomodamiento cristalino.

La estructura cristalina se forma así, extendiendo la repetición del patrón en las tres dimensiones. Siempre es posible encontrar un conjunto básico que contiene las

características de toda la red, de tal manera que a partir de este conjunto se puede generar la red completa mediante la repetición de dicho conjunto. A éste se le denomina "celda unidad" y requiere seis parámetros para ser definida:  $a$ ,  $b$  y  $c$ , para definir las longitudes  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  para definir los ángulos internos, figura A1.3.

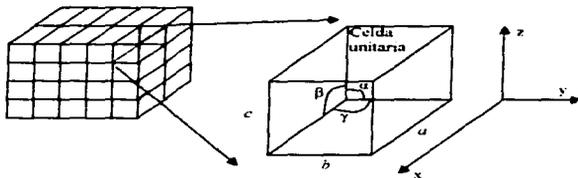


Fig. A1.3. Bosquejo de la celda unidad con parámetros de

Como una celda unitaria no contiene, necesariamente, átomos o moléculas sólo en las esquinas del paralelepípedo, y dado que, en una red tridimensional, podrían escogerse muchas celdas que cumplan con la premisa de periodicidad, se han definido 7 sistemas básicos que a su vez engloban algunas variantes que generan 14 celdas unitarias conocidas como las redes de Bravais, figura A1.4 [78] y tabla A1

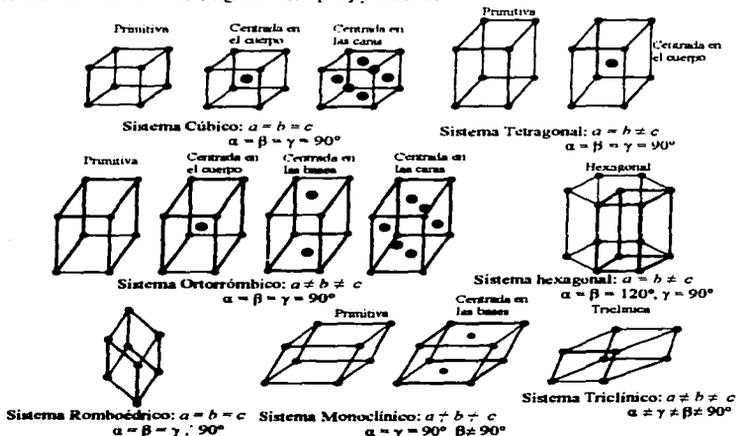


Fig. A1.4. Las 14 redes de Bravais

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### AI.1.2 Puntos, direcciones y planos.

Para fijar espacialmente las estructuras cristalinas, se definen ejes coordenados coinciden con los ejes cartesianos en los casos más sencillos, ver figura A3. Por conveniencia se hacen coincidir los parámetros de red con los ejes coordenados, del tipo que sean, y se relacionan convencionalmente así:  $a \rightarrow x$ ,  $b \rightarrow y$ ,  $c \rightarrow z$ ; los ángulos se asignan de forma que  $\alpha$  defina el plano perpendicular a ( $a \rightarrow x$ ),  $\beta$  el plano perpendicular a ( $b \rightarrow y$ ), y  $\gamma$  el plano perpendicular a ( $c \rightarrow z$ ).

Fijada la referencia se puede precisar la posición de cada punto en la red mediante las coordenadas espaciales correspondientes.

Para fijar direcciones y planos se utilizan los índices de Miller, que tienen la representación generalizada  $h, k, l$ , donde cada letra indica una posición en los ejes coordenados, que en general se ajustan como sigue:  $h \rightarrow x$ ,  $k \rightarrow y$ ,  $l \rightarrow z$  [47]:

- Direcciones:
  - Determine las coordenadas de dos puntos que estén en la dirección deseada
  - Reste las coordenadas de los puntos, final menos inicial.
  - Reduzca las fracciones, en caso de resultar, y elimínelas multiplicando el un factor apropiado, de tal manera que se tengan los números enteros más pequeños posible.
- Planos:
  - Identifique los puntos en los que el plano interseca los ejes coordenados. Cuando el plano a travesarse el origen, el origen debe ser movido.
  - Tome los inversos de cada coordenada encontrada.
  - Elimine las fracciones sin reducir a los enteros menos grandes posible.

La formación de planos también surge de manera periódica, por lo tanto un plano designado por algunos índices de Miller, por ejemplo los correspondientes a (2, 3, 1), pertenecerá a una familia de posiciones equivalentes. Que están colocados en la misma orientación respecto a los ejes coordenados, figura A1.5. Dicha familia de planos tiene una distancia constante entre sí que se indica con  $d_{hkl}$ , donde los índices de Miller (hkl) indican a qué familia de planos se está haciendo referencia.

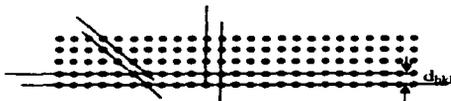


Fig. A1.5 Representación esquemática de planos en un material cristalino.

### AI.1.3 SIMETRÍA EN CRISTALES

La simetría en los cristales trata de cómo los puntos de red en un arreglo periódico se hacen equivalentes entre sí. Al decir equivalente se señala que el punto mismo y su entorno quedan exactamente igual al moverse de un punto al otro equivalente. Si la relación entre puntos se hace sin efectuar movimientos de translación, se denomina Simetría Puntual; en caso contrario se denomina Simetría espacial.

Las relaciones que enlazan unos puntos con otros, en este sentido, se llaman operaciones de simetría. Se definen varias operaciones entre lo que están ejes, planos, y puntos de varios tipos [78].

- **Ejes de rotación:** Los ejes de simetría son aquellos que relacionan puntos equivalentes de la red mediante un giro (determinado por el orden del eje) sobre el mismo. El orden de un eje se asigna según el número de veces que relacione los grupos de puntos en consideración en un giro completo. Por ejemplo si un grupo de puntos es reproducido 4 veces en  $360^\circ$ , el orden de dicho eje será 4, figura A1.6



Fig. A1.6. Operaciones simétricas de un eje de rotación de orden 4.

Los órdenes permitidos para los ejes, en cristales, son: 1, 2, 3, 4 y 6. El número es representante de la existencia de un eje.

- **Planos especulares.** Estos son planos que reflejan el conjunto de planos que están siendo considerados, como si de un espejo óptico se tratara, figura A1.7



Fig. A1.7. Operación simétrica de reflexión (espejo)

La presencia de planos especulares se representa por una  $m$

- **Identidad.** Es punto a través del que se da un giro de  $360^\circ$ . Todo los cuerpos poseen este elemento de simetría
- **Inversión (centro de simetría).** Todos los puntos se invierten a través de este centro, se representa mediante:  $\bar{1}$
- **Ejes de inversión.** Origina la rotación de orden  $n$ , invirtiendo enseguida todos los puntos, la representación el orden del eje con un guión arriba:  $\bar{2}$ .
- **Ejes de reflexión:** Da lugar a la rotación de orden  $n$ , reflejando enseguida los puntos considerados. Se representan poniendo las operaciones consecutivas, según su secuencia.

Todos elementos pueden actuar en forma independiente o combinada para generar las descripciones adecuadas de las celdas unidad.

Además de lo mencionado arriba, los elementos de simetría deben poder aplicar traslaciones para cubrir todo el espacio con las repeticiones que conforman un cristal (idealmente). Por lo tanto se agregan dos elementos de simetría más para describir los cristales reales, mediante de la llamada simetría espacial [79].

- Ejes espiral. Este elemento relaciona puntos equivalentes mediante una rotación de orden  $n$ , seguida de una traslación en la dirección del eje. En este caso, no se consigue una posición equivalente pensando en operaciones independientes. Cada operación es una parte de la operación total. La representación es el orden de rotación y un subíndice que indica la fracción de traslación en términos de celda unidad, fracción que se obtiene por la división de dicho subíndice entre el orden del eje. Por ejemplo  $4_2$  indica una rotación de  $90^\circ$ , seguida de una traslación de media longitud de celda  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$ . Los ejes posibles son:  $2_1$ ,  $3_1$ ,  $3_2$ ,  $4_1$ ,  $4_2$ ,  $4_3$ ,  $6_1$ ,  $6_2$ ,  $6_3$ ,  $6_4$ , y  $6_5$ .
- Planos de deslizamiento. La operación se refiere a una reflexión seguida de la traslación correspondiente. La representación de éstos planos tiene que ver con la dirección del desplazamiento, según la traslación sea paralela a  $a$ ,  $b$ , o  $c$  se representan con tal letras. Aunque la interpretación debe hacerse considerando que la traslación es de  $\frac{1}{2}$  de longitud de celda en dirección a la letra señalada. Las traslaciones en diagonal se representan con la letra  $n$ , que implican traslaciones del tipo  $(a+b)/2$ ,  $(b+c)/2$  y  $(c+a)/2$ . Aunque en los sistemas cúbicos y tetragonal puede encontrarse traslaciones  $(a+b+c)/2$ . Finalmente el deslizamiento tipo diamante se representa con la  $d$  y tiene las traslaciones  $(a \pm b)/4$ ,  $(b \pm c)/4$ ,  $(c \pm a)/4$  o  $(a \pm b \pm c)/4$  [78].

Es mediante las operaciones de simetría que se clasifican las celdas unitarias de los cristales. A partir de la indicación de qué operaciones simétricas describen la celda se conforman los grupos espaciales, que son quienes agrupan las celdas de los cristales. Hay 230, para conocerlos con más detalle puede verse la extensa bibliografía de cristalografía o las tablas internacionales de cristalografía.

#### **AI.1.4 ESTRUCTURAS SIMPLES.**

Las estructuras de varios compuestos pueden ser descritas como un apilamiento apretado de esferas, un arreglo compacto. Dicha formación tiene una disposición posible en dos dimensiones, lo que da lugar a la generación de 'capas' compactas. Dichas capas pueden entonces apilarse, de forma que las esferas se acomoden en los espacios entre las esferas de la capa precedente, para generar estructuras tridimensionales donde hay dos posibles arreglos, según se la secuencia en que se vayan acomodando las capas. Este modo de apilamiento es el más compacto posible (hablando de esferas), si el arreglo resultante debe ser periódico. Al menos hay dos capas en un arreglo tridimensional y, en el arreglo compacto, debe existir deslizamiento de posición de las esferas adyacentes (porque el acomodo de la esfera superior debe estar en el espacio inter-esferas de la capa inferior) lo que define dos tipos de capas, denominados A y B. La clasificación de los dos tipos de arreglo tridimensional posibles implica el acomodo de la tercera capa. Si esta tercera capa repite las posiciones de la primera capa, entonces se tiene un arreglo hexagonal compacto

(h.c.). Dando lugar a la secuencia ABABAB. Pero si la tercera capa no repite las posiciones de la primera capa, entonces genera una capa diferente, denominada C, y se genera el arreglo denominado cúbico compacto (c.c). Esta secuencia es ABCABCABC. Ambas son indicaciones ideales de cristales perfectos. Pero en la naturaleza no necesariamente se sigue este orden inequívoco. Los arreglos se ilustran en la figura A1.8.

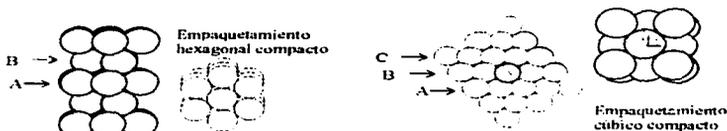


Fig. A1.8.  
Empaquetamiento

Otra representación de este tipo de estructuras es unir cada átomo para formar poliedros que encierran los huecos intersticiales, que pueden ser octaédricos (rodeados por seis átomos) o tetraédricos (rodeados por cuatro átomos). La representación poliédrica utiliza octaedros unidos por esquinas, aristas o caras, según la estructura. Se ejemplifica en las figura A1.9.



Fig. A1.9 Representación poliédrica de las estructuras hexagonal compacta y cúbica compacta

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AI.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS—X.

### Introducción

Una de las más poderosas herramientas para conocer la propiedades físicas de los materiales, hoy día, es sin lugar a dudas la difracción de de rayos—X. Técnica mediante la que se pueden identificar entre otras cosas la pureza de los materiales, fases presentes, estructura interna, grado de cristalinidad etc.

Como grandes ventajas de esta técnica podemos mencionar que no es destructiva, que puede se pueden realizar mediciones con alto grado de certeza y que es aplicable a gran variedad de situaciones y materiales.

En esta sección se presentan los fundamentos básicos de operación de la difracción de rayos—X.

### AI.2.1 Resumen histórico

Cristales: la cristalinidad de los sólidos es un tema que se ha discutido desde hace ya mucho tiempo, para hacer un rápido resumen se forma la tabla A2.1 [80]

Tabla A2.1 Resumen Histórico del concepto de cristal.

Año	Pensador	Propuesta / trabajo
1611	Johannes Kepler	Los cristales deben tener estructura interna periódica
1664	Robert Hooke	Escribió sobre la regularidad de la forma de diferentes cristales. Formuló la hipótesis de que esto se debía a un arreglo interno regular.
1669	Nicolaus Steno	Ángulos característicos para cristales de cuarzo.
1772	Romeo de Lisle	Ángulos característicos para cristales de cualquier sustancia, concepto de 'huella digital de alguna sustancia'.
Mediados siglo XIX	A. Bravais	Hipótesis de que la repetición de moléculas (celda unitaria) traslacionalmente forma un cristal.

Sin embargo hasta mitad del siglo XX, nada de esto se pudo demostrar pues no había forma de medir o ver éstas repeticiones internas. Se trataron de aplicar métodos químicos que no fueron útiles para resolver esta cuestión, pues para su uso los sólidos se tenían que calentar, evaporar o mezclar en soluciones, y al realizar estas operaciones, el sólido perdía justamente las características microscópicas que se querían determinar. Se requería de un tipo de análisis que no destruyera la muestra que se estuviese analizando.

En el año de 1895 el físico Wilhelm Conrad Röntgen, cuando trabajaba con rayos catódicos descubrió que del ánodo (zona en que llegaban los rayos catódicos) se desprendían ciertas emanaciones que denominó rayos—X dado el hecho que no conocía su naturaleza. De inmediato inició la investigación acerca de estas 'emanaciones' e hizo algunas anotaciones acerca del comportamiento de estos, entre las más importantes [80]:

- Los rayos X son imperceptibles a la vista del hombre.
- Al hacer llegar rayos X a una sustancia, los rayos X cruzan la sustancia con más o menos facilidad. Siendo el plomo de las sustancias menos 'transparentes' a los rayos—X.

- Que diferentes sustancias emiten luz característica al ser expuestas a los rayos—X.
- Los rayos—X se propagan en línea recta.
- Si se cambia en material de donde emanan los Rayos—X, éstos cambian sus características

Dada la propiedad de los rayos X de atravesar sustancias y de ser absorbidos de maneras distintas por diferentes sustancias, dependiendo de su composición y densidad, fueron aplicados en primer lugar a lo que después se llamó radiografía.

Sin embargo, no se sabía la naturaleza de dichas radiaciones. Sommerfeld del Instituto de Física Teórica de la Universidad de Munich, hizo ver que, si los rayos X eran ondas, entonces deberían tener un longitud de onda alrededor de  $10^{-8}$  m, es decir de ångströms.

Laue, que había estado trabajando con fenómenos de difracción en luz visible, fue enterado de hechos como este por Ewald, alumno de Sommerfeld. Y al tiempo que recordaba la estimación de las distancias que debía haber en un cristal asoció todo el funcionamiento de la difracción en rejillas con las estructuras cristalinas y los rayos—X. *Si es cierto que los rayos X son ondas de longitud de onda pequeña y si además también fuera cierto que los cristales están contruidos en forma de una red regular, en la que las distancias entre los átomos son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, la red cristalina debería actuar como una rejilla de difracción y los rayos X experimentarían la difracción con la consecuente formación del patrón* [80]. Hecho observado hacia tiempo en las rejillas y la luz visible.

Friedrich y Cmping llevaron acabo la irradiación de cristales con rayos—X y se confirmó el comportamiento de rejillas de los cristales. Iniciando la ciencia de la cristalografía con rayos—X.

## AI.2.2 Aspectos fundamentales.

### AI.2.2.1 Rayos—X.

Los rayos—X se producen al estimular los electrones de las capas internas de los átomos. Es estímulo proviene de una transferencia de energía que puede ser por choques o interacciones electromagnéticas entre otros electrones, denominados de alta energía, u otros rayos—X. Al ocurrir estas interacciones se producen rayos—X en una gamma de energías muy amplia, produciéndose rayos—X de espectro continuo o discreto (característico).

Si un electrón golpea un material es frenado, dicho frenado, evidentemente, implica que el electrón debe ceder energía cinética y esto lo hace emitiendo fotones. Cada vez que el electrón interactúa con un átomo del material, cede parte de su energía y produce emisiones fotónicas de diferentes longitudes de onda pues el electrón cederá más o menos energía de acuerdo a qué tan fuerte es la interacción con el átomo en cuestión. En tal caso, se produce un espectro continuo. Si el electrón perdiera toda su energía en un solo impacto, la longitud de onda de los fotones producidos, será por lo menos igual a la longitud de onda inicial del electrón incidente. Esta longitudes de onda mínima se conoce como límite de longitud de onda corta [47].

Cuando el electrón incidente tiene suficiente energía puede excitar un electrón de dos niveles internos de un átomo al punto de hacerlo saltar un nivel de mayor energía, nivel

donde no es estable. Para que el equilibrio sea restaurado el nivel de menor energía es rellenado con electrones provenientes del de mayor energía, que para estar en el nivel de menor energía, deben ceder de su energía, la cantidad exacta, correspondiente a la diferencia energética entre los niveles donde se efectúa el salto. Como cada nivel de energía tiene una diferencia característica con otro, entonces estos saltos causan emisiones características de rayos—X, denominados así porque son diferentes para cada átomo. Si se excita un electron de capa K, el hueco puede ser llenado por electrones provenientes de las capas superiores, pero generalmente provienen de las capas mas cercanas. Si el electron proviene de la capa L, se producen rayos—X denominados  $K_{\alpha}$ . En caso de provenir de la capa M, se denominan  $K_{\beta}$ , figura A2.1

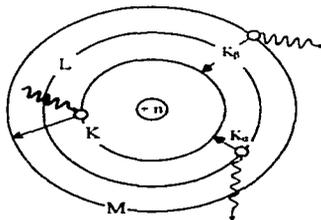


Fig. A2.1 Emisiones de rayos—X característicos,  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$

El material más empleado en la producción de Rayos—X es el Cobre, donde [45]:

$$K_{\beta} = 1.39 \text{ \AA}$$

$$K_{\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$$

#### AL2.2.2 La difracción de los rayos—X.

Un fenómeno conocido para la luz visible hace ya mucho tiempo, es su propiedad de "doblar" al pasar por un extremo de alguna superficie, llamado difracción.

Ya desde 1820 se conocía que de existir muchos elementos que dispersaran la luz a un tiempo, existiría interferencia entre los rayos dispersados y éstos interactuarían entre sí superponiéndose. Entonces se suman o se aniquilan entre sí. De existir arreglos periódicos en dicho objetos dispersores, estos reforzamiento y aniquilamientos conducen a que la detección de la dispersión se detecte sólo en determinados ángulos que tiene que ver con la conformación del arreglo periódico, la longitud de onda y los ángulos de incidencia.

Al ser los cristales arreglos periódicos tridimensionales, actúan como rejillas de difracción de rayos—X al tener distancias similares a las longitudes de onda de éstos.

Como las rayos—X tiene cortas longitudes de onda, pueden internarse en la estructura de los sólidos para interactuar con ellos. Si dicha estructura resulta tener orden de largo alcance, entonces, los rayos—X serán dispersados de manera regular, tal que el patrón de interferencia tendrá regularidades estrechamente vinculadas con la estructura interna del material irradiado. Dando así información acerca de las propiedades estructurales internas de dicho material.

De la difracción con luz visible por las rejillas de Fraunhofer, se conoce que habrá interferencia constructiva, cuando se cumpla que [78]:

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = n\lambda \quad \dots\dots\dots A2.1$$

Donde: a es la distancia de repetición  
 $\alpha_0$  y  $\alpha$  son los ángulos de incidencia y difractado respectivamente.  
 n es algún número entero.  
 $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación incidente.

Análogamente, cuando de un cristal se trata, al tener éste estructura tridimensional se requieren tres ecuaciones que deben cumplirse, una para cada dirección de crecimiento, ecuaciones 3.2.2—[78].

$$a (\cos \alpha_0 - \cos \alpha) = h\lambda \quad \dots\dots\dots A2.2$$

$$b (\cos \beta_0 - \cos \beta) = k\lambda \quad \dots\dots\dots A2.3$$

$$c (\cos \gamma_0 - \cos \gamma) = l\lambda \quad \dots\dots\dots A2.4$$

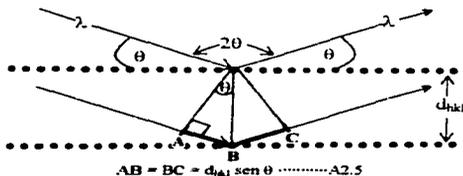
Donde:

a, b, y c son las longitudes del arreglo en cada dirección (parámetros de red)  
 $\alpha, \beta, \gamma, \alpha_0, \beta_0, \gamma_0$  son los ángulos de incidencia y de difracción (no los internos de la celda unitaria).

h, k, l son números enteros.

Estas ecuaciones se conocen como Ecuaciones de Laue, pues fue él quien las enunció.

Por otro lado, debido a que el arreglo periódico de las partículas en un cristal conforma planos, la red cristalina actúa en la difracción de la radiación como si de reflexión óptica por espejos planos se tratase, donde el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión, figura A2.2.



$$AB + BC = d_{hkl} \sin \theta \quad \dots\dots\dots A2.5$$

Fig. A2.2 "Reflexión" de los rayos—X por los planos cristalinos.

Considerando esta imagen, se tiene que se cumplirá la condición de interferencia constructiva cuando los caminos que recorran los rayos incidentes sean iguales a un número entero de longitudes de onda. Es decir que el segmento señalado en la figura por los tramos AB—BC, sea equivalente a un número entero de longitudes de onda.

Relacionando estos tramos con el ángulo y la separación de los planos por geometría, ecuación A2.5, en la condición de interferencia constructiva se tiene la ley de Bragg, ecuación A2.6 [81]

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad \dots\dots\dots A2.6$$

Donde  $d_{hkl}$  es la familia de planos difractantes. Que se relacionan entre sí según la conformación de las diferentes celdas unitarias, ecuaciones A2.6 y A2.7 [78]. Que se deducen de las fórmulas geométricas de distancias entre un punto y un plano.

- Cuando las celdas unitarias tienen ejes que son mutuamente perpendiculares se llega a:

$$\frac{1}{d} = \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{1/2} \dots\dots\dots A2.6$$

Fórmula aplicable a las celdas tetragonal, cúbica y ortorrómbica.

- Cuando los ejes no son perpendiculares, la deducción se realiza mediante el álgebra vectorial y se obtiene:

$$d = V \left[ h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma - 2hklabc (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta) + 2hkabe (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) \right]^{1/2} \dots\dots\dots A2.7$$

Donde V es el volumen de la celda, dado por la ecuación A2.8 [78].

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \dots\dots\dots A2.8$$

Fórmula que se aplica a las celdas triclinica, hexagonal y monoclinica

La condición de Bragg, cumplida exactamente, resulta en la interferencia constructiva máxima. Sin embargo, en cristales reales, cuando  $\theta$  se aleja de la condición de Bragg la interferencia disminuye su intensidad hasta que finalmente se produce la extinción. Si el cristal estudiado es suficientemente grande y bien cristalizado, la intensidad decae abruptamente, originando pico muy angostos como indicativos de la existencia de los planos de difracción. En caso de cristales menos afilados se produce ensanchamiento de estos picos, figura A2.2.



Fig. A2.3 ensanchamiento de picos por desviación de  $\theta$  de la condición de Bragg.

Se considera que un patrón de difracción está caracterizado cuando se poseen las posiciones e intensidades de todos sus picos.

### **Al.2.3 Producción práctica de rayos—X.**

Para la obtención de rayos—X se emplean dispositivos que esencialmente están compuestos de cátodo, ánodo, refrigeración y ventanas de salida para los rayos—X, figura A2.4 [82]

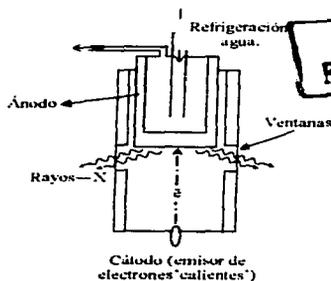


Fig. A2.4. Tubo emisor de rayos—X.

Una vez emitidos desde el cátodo, los electrones son acelerados en dirección al ánodo mediante una diferencia de potencial de alguna decenas de miles de volts. En el ánodo, normalmente de Cu o Mo, los rayos—X se generan por el frenado de estos electrones acelerados o por la excitación de los átomos del 'blanco', mediante el mecanismo mencionado arriba, sección A2.2.

#### A1.2.4 Métodos experimentales de difracción de rayos—X.

En general si bañamos un cristal con rayos—X, no se cumplirán las condiciones que exige la ley de Bragg, y no obtendremos pico alguno de difracción. Para conseguir las reflexiones que varían los parámetros implicados en la ley de Bragg, para encontrar la condiciones que la satisfacen, en la práctica se varían o la longitud de onda o el ángulo de incidencia.

Por otro lado, hay varias formas de registrar las intensidades difractadas; mediante cintas fotográficas, figura A2.5, o mediante detectores, figura A2.6. Las primeras son mucho más antiguas y han caído en desuso. Entre éstos métodos están el de Laue (para monocristales) y el de Debye—Scherrer para muestras policristalinas [83].

- *Laue*. En éste método se monta un monocristal y se le hace incidir con rayos—X policromáticos. Entonces cada familia de planos produce la difracción con la longitud de onda que satisface la ley de Bragg.
- *Cristal giratorio*. También para monocristales, es este método se irradia un monocristal, que se hace girar, montado de forma que uno de los ejes de la celda unidad sea el eje de rotación. Se emplea radiación monocromática aplicada en forma perpendicular al eje. Habrá ciertos ángulos que satisficieron las ecuaciones de Laue y se producirán las difracciones correspondientes. Después se cambia el eje de rotación a otro eje de la celda y se repite el experimento. Algo de esta laboriosidad puede evitarse mediante el giro oscilante del cristal, en lugar de hacerle dar al rotación completa

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- Debye—Scherrer. En este método se emplea un policristal colocado en el centro de una película cilíndrica. Se irradia un haz de monocromático de rayos—X. Para cada familia de planos, habrá un conjunto de cristales orientados en algún ángulo de Bragg. Los haces difractados formarán conos con un eje común coincidente con el haz incidente y transmitido. La intersección de estos conos se registra en la película y se forman los llamados conos de Debye, figura A2.5 [44].

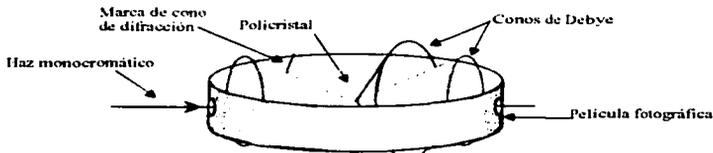


Fig. A2.5 Método Debye Scherrer para obtención de difracción en policristales

- Actualmente se emplean detectores para registrar las difracciones de un policristal. Se tiene difractores de dispersión angular y de dispersión energética. Los primeros emplean radiación monocromática y varían sistemáticamente el ángulo en curso de una medición. La muestra se coloca en disposición plana y el detector puede girar entono al eje de la muestra en función del ángulo  $2\theta$ . El ángulo de giro se mide mediante un goniómetro. El sistema contiene un acoplamiento mecánico de manera que el detector gire conforme avanza la medición, figura A2.6 [47]

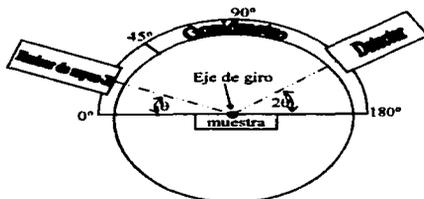


Fig. A2.6 Esquema de un difractómetro de rayos—X.

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

El avance tecnológico permite el uso de detectores multiangular, de dispersión energética de rayos—X, tiempo de vuelo en difracción de neutrones, control y análisis de espectros por medios computacionales, etc. El empleo de los detectores brinda, además, la posibilidad de digitalizar inmediatamente las intensidades registradas.

### AI.2.5 Las intensidades de la difracción.

Para 'armar' la intensidad que forma un pico, se suman, por superposición, los efectos de campos que ocurren desde un electrón hasta la celda, siendo uno la base del otro. Con ello se obtiene la correspondencia entre la estructura y la fórmula característica.

- La intensidad de dispersión para el electrón se calcula, para el haz coherente por la fórmula A2.8 [84].

$$I_e = I_0 \frac{e^4}{(mc^2 R)^2} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \dots\dots\dots A2.8$$

Donde:  $I_0$  es la intensidad del haz incidente.

$e$  y  $m$  son la carga y la masa del electrón respectivamente.

$c$  es la constante de la velocidad de la luz

$R$  es la distancia del electrón al punto de observación

$2\theta$  es el ángulo de dispersión.

Para que esta fórmula tenga validez debe cumplirse que la radiación incidente sea no polarizada y que su frecuencia se aleje de las frecuencias de absorción resonante del electrón en el átomo considerado.

- Se define el factor de dispersión atómica como el cociente de la amplitud del campo eléctrico dispersado por un átomo entre el dispersado por un electrón. Sumando para los electrones de un átomo se llega a la ecuación A2.9 [84]

$$E_w = E_e \sum_j e^{2\pi i(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}_j} \dots\dots\dots A2.9$$

Aquí,  $\mathbf{k}$  y  $\mathbf{k}_0$  son los vectores de onda de los rayos dispersados e incidente.

El exponente en la ecuación caracteriza la fase de la onda dispersada por el electrón en posición  $\mathbf{r}_j$ .

- Siguiendo con la superposición de los componentes de un cristal, ahora se agrupan las ondas asociadas a los diferentes átomos que conforman la celda unitaria en el factor de estructura,  $F$ . De nuevo aplicando el principio de superposición se obtiene, la ecuación A2.10 [84]

$$E_{crist} = E_e F = E_e \sum_A f_A e^{2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_A} \dots\dots\dots A2.10$$

- Para el cristal se sigue la misma idea y después de matemáticas mucho más complicadas se llega a la ecuación A2.11 [84]

$$E_{cristal} = E_e F \sum_l e^{2\pi i \Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l} \dots\dots\dots A2.11$$

Esta fórmula se transforma, buscando la intensidad de la difracción se cumple, alrededor de las direcciones que satisfacen la ley de Bragg, la ecuación A2.12 [84]

$$I = I_e |F|^2 N^2 \dots\dots\dots A2.12$$

Aquí,  $N$  es el número de celdas bajo estudio.

- La cantidad medida en el experimento se denomina intensidad integral. Considerando los otros factores que participan en la difracción, esta intensidad integral de una línea de difracción es, ecuación A2.13 [84]

$$I_l = I K |F|^2 p(\text{LP}) A T / V^2 \dots\dots\dots A2.13$$

Donde, los nuevos factores son:

**K**: constante de instalación experimental. Depende de la geometría del difractor, de los parámetros de operación del tubo emisor de rayos—X, del tamaño de la muestra etc.

**p** factor de multiplicidad, que indica la cantidad de planos con índices diferentes pero equivalentes por simetría.

**(LP)**; factor de Lorentz-Polarización. Es la generalización de la fórmula de

$$\text{Thomson, su fórmula es: } LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

**A**; factor de absorción. Representa la atenuación del haz difractado según diversos factores instrumentales.

**T**; Factor de temperatura, también es atenuación, ahora debida a las vibraciones térmicas de los átomos, su expresión es:  $T = e^{-\frac{B \sin^2 \theta}{\lambda}}$ , aquí, B se conoce como factor térmico isotrópico.

Todos los cálculos implicados aquí se resuelven mediante diversas rutinas computacionales que se han desarrollado en varios laboratorios alrededor del mundo.

### AI.2.6 Aplicaciones de la difracción de rayos—X.

1) Hay una relación biunívoca, con algunas excepciones, entre una sustancia y el patrón de difracción que genera. De ahí que se haya generado una base de datos donde se almacenan los patrones de diversas sustancias en JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) [47]. Lo que se hace es comparar el patrón que generó la sustancia en estudio contra esta base de datos y con ello identificar la sustancia experimental. La limitación es que hay unos pocos casos en los que las celdas unitarias son prácticamente iguales, ocupadas por similar número de átomos y por ello pueden producir patrones indistinguibles entre sí.

2) Si la sustancia es una mezcla de fases, entonces los picos de cada fase tendrán intensidades proporcionales a la cantidad presente de cada fase. Con ello es posible encontrar cualitativamente diferentes fases en una sustancia. Actualmente se han desarrollado diversos métodos de gran poder para encontrar cuánta cantidad hay de cada fase, como el Rietveld, que se ve en la sección siguiente.

3) Como cuando se aumenta el ángulo de difracción crece la resolución de las mediciones, esto puede utilizarse para medir las distancias interplanares, y de esto (con las fórmulas A2.6 y A2.7) calcular los parámetros de red. Como los parámetros encontrados para diferentes ángulos no son iguales, pero muestran una tendencia para cuando  $\theta$  tiende a  $90^\circ$ , se puede graficar esta tendencia y encontrar el valor de cada retículo extrapolando para  $\theta \rightarrow 90^\circ$ .

4) Hay diversos factores en los cristales, como se mencionó en la sección A2.2 que causan ensanchamiento de los picos. En estos factores son el tamaño medio de cristal, el ensanchamiento instrumental, las microdeformaciones heterogéneas, las microtensiones heterogéneas y homogéneas [81].

Considerando todos estos factores mediante diferentes fórmulas que cuantifican cada uno de los factores se puede encontrar el valor correspondiente a cada uno de éstos parámetros.

5) La orientación preferida en algún cristal alterará la distribución de las intensidades en el patrón espacial de difracción, realizando las intensidades correspondientes a las orientaciones preferidas, mientras las familias orientadas perpendicularmente a estas orientaciones apenas se notaran. Así se puede medir el crecimiento preferencial a partir de la difracción de rayos—X.

## **AI.3 REFINAMIENTO RIETVELD.**

### **AI.3.1 Resumen histórico.**

Hugo Rietveld desarrolló su método de refinamiento al final de la década de los 60's. En ese tiempo, no había punto de comparación entre las técnicas de difracción policristalinas y las monocristalinas. Las primeras eran consideradas sumamente inferiores a las últimas.

En estos años, el análisis policristalino se orientaba a emplear las ventajas de una nueva herramienta: la computadora. La idea era separar los picos individuales que forman los diferentes grupos de reflexiones parcialmente superpuestas en la conformación de un patrón de difracción. Se proponía una forma "gaussiana" o "lorentziana" de los picos y se refinaban los parámetros geométricos de las campanas componentes, de tal manera que el paquete de picos calculado y el pico experimental resultasen aproximadamente iguales. Se obtenía, entonces, una colección de intensidades integrales,  $|F_{hkl}|^2$ , de los picos separados. Dicha colección se procesaba como si viniese de un experimento de difracción monocristalino [84].

El método Rietveld adquirió gran fuerza cuando recién se descubrieron las cerámicas superconductoras. En ese tiempo se iniciaron de inmediato grandes esfuerzos por determinar la estructura cristalina de dichas cerámicas. Intentaron obtenerse monocristales para poder resolver encontrar la estructura, pero las respuestas obtenidas en diferentes laboratorios fueron igualmente diferentes. Al mismo tiempo varios laboratorios intentaron la obtención de dicha estructura con diferentes modelos de inicio para ver si podían ajustarse por Rietveld, la sorpresa fue que estos resultados fueron muy repetibles, aún en el caso de emplear diferentes modelos de inicio [85]. Ello demostró que el método Rietveld era confiable, estable y veloz.

Hoy día se le emplea en numerosos análisis cristalinios, realizando análisis cuantitativos de fases, determinación de parámetros de red, evaluación de la perfección cristalina, crecimiento preferencial, y determinación de posiciones atómicas.

### **AI.3.2 Fundamentos.**

El trabajo de Rietveld y su gran sentido de colaboración científica nos han permitido, en los treinta últimos años generar grandes e importantes avances en la comprensión de las estructuras cristalinas. Pues de este trabajo se derivan herramientas sumamente poderosas para extraer la información de los patrones de difracción de polvos.

La idea básica aportada por Rietveld fue reconocer la importancia de realizar el análisis de los patrones de difracción por completo: es decir, tomar en cuenta que en un patrón de difracción obtenido 'por pasos', como sucede en la difracción de rayos—X, hay información en cada intensidad obtenida, aún en las zonas donde no existen reflexiones de Bragg o existen de manera parcial, entonces habría que medir punto a punto tanto las zonas con picos como las de zonas de fondo en el espacio angular completo en el que se haya realizado la medición.

El método de refinamiento Rietveld se realizan ajustes por mínimos cuadrados hasta que el perfil que se está calculando se aproxime lo más posible al perfil obtenido experimentalmente. En todos los casos, el mejor ajuste de perfil calculado se encuentra con el mejor ajuste de mínimos cuadrados para todos los miles de datos obtenido del patrón de difracción experimental ( $y_i$ 's) simultáneamente [85].

La cantidad minimizada en el refinamiento por mínimos cuadrados es el residuo llamado  $S_y$ , ecuación A3.1 [85].

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{..... A3.1}$$

Donde  $w_i = \frac{1}{y_i}$ ;

$y_i$ 's son las intensidades observadas en el punto  $i$ —ésimo.

$y_{ci}$ 's son las intensidades calculadas para el modelo en el punto  $i$ —ésimo.

Sumados sobre todos los datos.

Una característica fundamental del método Rietveld es que no se hace algún esfuerzo por localizar una intensidad a partir de alguna reflexión de Bragg en particular o para resolver reflexiones traslapadas. En consecuencia, para hacerlo funcionar se requiere un modelo inicial razonablemente bueno para servir como base. El método Rietveld es un método de *refinamiento* de estructura. No es un método de *resolución* de resolución de estructura por sí mismo.

Típicamente, muchas reflexiones de Bragg contribuyen a la intensidad  $y_i$  observada en algún punto  $i$ , elegido arbitrariamente, en el patrón de difracción. Por ello, las intensidades calculadas  $y_{ci}$  se determinan de los valores de factor de estructura calculados para el modelo estructural sumando las contribuciones de las reflexiones de Bragg vecinas al punto  $i$ , más el fondo existente en dicho punto, ecuación A3.2 [85]

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta, -2\theta_k) P_k A + y_n \quad \text{..... A3.2}$$

Donde:

- $s$  es un factor de escala.
- $K$  representa los índices de Miller,  $h, k, l$ , para una reflexión de Bragg.
- $L_k$  Contiene los factores de Lorentz, de multiplicidad, y de polarización, descritos en la sección anterior.
- $\phi$  es una función de perfil de reflexión. Aproxima los efectos de características instrumentales (incluyendo asimetrías en el perfil de reflexión) y características de la muestra, como efectos debidos a la absorción (transparencia), el tamaño de cristal y microesfuerzos. Algunas funciones de uso común son:

- o Gaussiana ('G'), ecuación A3.3 [84]

$$\frac{C_0^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} \exp(-C_0(2\theta - 2\theta_k)^2 / H_k^2) \dots\dots\dots A3.3$$

- o Lorentziana (Mod 2), ecuación A3.4 [84]

$$G = \frac{C_k^{1/2}}{2H_k} \frac{1}{\left[1 + C_k \frac{(2\theta - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]^{3/2}} \dots\dots\dots A3.4$$

- o Pseudo—Voigt ('pV'), ecuación A3.5, combinación lineal de las formas 'gussiana' y 'lotenziana' [84].

$$\eta L + (1 - \eta)G \dots\dots\dots A3.5$$

Donde:  $\eta$  es un parámetro mixto que se define como una función lineal de  $2\theta$ , y donde las variables refinadas serán NA y NB, ecuación A3.5.1

$$\eta = NA * NB*(2\theta) \dots\dots\dots A3.5.1$$

- **PK** es la función de orientación preferencial, también llamada de 'textura', que surge cuando hay fuerte tendencia de los cristales en una muestra para crecer o estar orientados en una cierta dirección o grupo de direcciones más que en otras.

Como la orientación preferente produce distorsiones sistemáticas de las intensidades de reflexión, éstas pueden ser corregidas modelando las distorsiones mediante funciones de orientación preferencial (PK). Un ejemplo, entre varias, posibles funciones a emplear se muestra en la ecuación A3.6 [85]

$$P(\alpha) = (G_1^2 \cos^2 \alpha_k + \frac{1}{G_1} \text{sen}^2 \alpha_k)^{-3/2} \dots\dots\dots A3.6$$

Donde  $\alpha_k$  es el ángulo la familia de planos k y la normal a la familia con orientación preferente y  $G_1$  es un parámetro ajustable.

- **A** es el factor de absorción. Aunque el factor de absorción efectiva,  $A_e$ , difiere con la geometría del instrumento, usualmente se toma como constante considerando la geometría más empleada en el diseño y operación de los difractómetros: La superficie de una muestra plana se mantiene normal al vector de difracción por una relación  $\theta - 2\theta$  entre la rotación de la muestra y la rotación del detector alrededor del eje del aparato

- $F_k$  es el factor de estructura para la  $k$ -ésima reflexión. Esta función está dada por la ecuación A3.7 [84]

$$F_k = \sum_j N_j f_j \text{Exp}[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \text{Exp}[-M_j] \quad \text{.....A3.7}$$

Donde:  $h, k$  y  $l$  son los índices de Miller

$x_j, y_j, z_j$  son las posiciones del  $j$ -ésimo átomo en la celda unitaria

$$M_j = 8 \pi^2 \bar{u}_j^2 \sin^2 \theta / \lambda^2 \quad \text{..... A3.7.1}$$

$\bar{u}_j^2$  es la raíz cuadrática media del desplazamiento térmico del  $j$ -ésimo átomo paralelo al vector de difracción y

$N_j$  es la ocupación existente del átomo  $j$ -ésimo.

- $y_i$  es la intensidad de fondo en el paso de medición  $i$ -ésimo. Puede obtenerse de: 1) Una tabla operadores que proporcionen las intensidades de fondo o 2) de una interpolación lineal entre operadores de selección de puntos y el patrón o 3) de una función específica de fondo

El procedimiento de ajuste por mínimos cuadrados conduce a un grupo de ecuaciones 'normales' que implican las derivadas de todas las intensidades calculadas,  $y_{ci}$ , con respecto a cada parámetro ajustable. Dicho conjunto de solucionable por inversión de una matriz cuadrada normal de  $m \times m$ , con elementos  $M_{jk}$  dados por la ecuación A3.8 [85]

$$M_{jk} = \sum_i 2w_i \left[ (y_i - y_{ci}) \frac{\partial^2 y_{ci}}{\partial x_j \partial x_k} - \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_j} \right) \left( \frac{\partial y_{ci}}{\partial x_k} \right) \right] \quad \text{..... A3.8}$$

Donde los parámetros  $x_j$  y  $x_k$  son los parámetro ajustable de un mismo grupo.

En general, la matriz empleada es una aproximada a esta. La simplificación consiste en despreciar el elemento  $(y_i - y_{ci})$ .

Como el residuo es no lineal, la solución se encuentra mediante procesos de iteración donde el incremento de paso,  $\Delta x_k$  viene dado por la ecuación A3.9 [85]

$$\Delta x_k = \sum_j M_{jk}^{-1} \frac{\partial S y}{\partial x_k} \quad \text{.....A3.9}$$

Este cambio se aplica a los parámetros iniciales para producir, se supone, un modelo mejorado en relación a su proximidad con el patrón experimental. Hecho esto, el proceso se repite nuevamente.

Debido a que las relaciones entre los parámetros ajustables y las intensidades son no lineales, el modelo al comienzo del refinamiento debe ser cercano al patrón corregido; es decir, no debe haber mucha diferencia entre el modelo y el patrón experimental o el procedimiento no lineal de mínimos cuadrados no llegará a un mínimo global. El proceso puede divergir o llegar a un mínimo falso si el punto de inicio está dentro del dominio de dicho mínimo. Este problema puede evitarse en cierta medida seleccionando diferentes

algoritmos de mínimos cuadrados en diferentes fases del refinamiento o empleando diferentes grupos de datos de la misma muestra, como emplear datos de difracción de rayos—X y de neutrones a un tiempo.

Los parámetros que pueden refinarse para el modelo calculado incluyen, además de la posición atómica, térmicos y de ocupación, aquellos correspondientes al fondo, parámetros de red, características ópticas instrumentales, aberraciones de la muestra (desplazamientos de la muestra, y transparencia), componente amorfa, y agentes de ensanchamiento de perfil como el tamaño de cristal y microesfuerzos.

Algunas veces puede ser importante el modelo de extinciones, que aunque es mucho más importante en monocristales, puede importarse en polvos, en casos especiales, por ello el método Rietveld, puede refinar esto también.

También pueden refinarse muchas fases simultáneamente. Los análisis comparativos de los factores de escala globales para cada fase ofrece el más adecuado método para hacer análisis cuantitativos de fase.

### **AI.3.3 Códigos de refinamiento**

Todo el procesamiento, evidentemente, debe ser llevado a algoritmos y aplicados mediante programas computacionales. La generalidad de los programas disponibles para realizar el refinamiento Rietveld vienen asociados a versiones del programa original, incluso, algunos solo son ampliaciones del código original.

Entre los programas de mayor difusión son el 'DBWS' del grupo del profesor R. A. Young del Instituto Tecnológico de Atlanta (USA) y el 'FULLPROF' [84], utilizado en este trabajo, del Dr. J. Rodríguez-Carvajal, del Instituto Laue-Langevin, Sclay (Francia). El programa 'RIETAN' de F. Izumi, Instituto Nacional de Investigaciones en materiales Inorgánicos en Japón es utilizado ampliamente en Asia [85].

La corrida de refinamiento Rietveld requiere al menos de dos archivos de datos, además del ejecutable, por supuesto.

Uno de los archivos de datos contiene los resultados de la difracción experimental. Éste contiene el intervalo angular del experimento, el paso entre mediciones y la lista de intensidades de punto a punto.

El otro archivo, denominado genéricamente 'CODFIL.PCR' [84] contiene datos de cómo se llevó a cabo el experimento, como la longitud de la radiación y los grupos espaciales de los cristales investigados, además de las aproximaciones iniciales a los parámetros por determinar además de las órdenes necesarias para su refinamiento.

El proceso de refinamiento implica la edición de este último archivo el número de veces que sea necesario, haciendo una corrida con cada modificación hecha. En general, las primeras corridas se refinan unos pocos parámetros que se aproximan de manera burda a los datos experimentales y gradualmente se va incrementando el número de parámetros refinados, haciendo el ajuste más y más fino cada vez.

Mayores precisiones de refinamiento práctico, requieren especificaciones referentes al tipo de programa y los formatos de los datos que se tengan que emplear.

## **Apéndice II**

### **MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN**

#### **Introducción.**

La microscopía se define como la ciencia de ver lo muy pequeño. Dado que el ojo humano alcanza a distinguir, es decir, alcanzar resoluciones de hasta 0,00007 m. 70  $\mu\text{m}$  [86]. Si bien, esto resulta de innegable utilidad en la vida cotidiana, es una gran limitante cuando queremos ver directamente el mundo microscópico en el que se basan las propiedades macroscópicas que deseamos entender para lograr utilizarlas y modificarlas según sea necesario o se considere pertinente. El microscopio tiene la función de magnificar aquellas imágenes indistinguibles a simple vista, poniendo al alcance las posibilidades de análisis que genera la posibilidad de ver y discernir mayor detalle del objeto en estudio.

#### **AII.1 Fundamentos.**

En la magnificación de las dimensiones de los objetos, entran en juego diverso fenómenos asociados con el comportamiento de las ondas, como la difracción, la interferencia, la coherencia.

La magnificación de objetos ha sido empleada hace ya mucho tiempo mediante los microscopios ópticos. Existen varias formas de adquirir una imagen. La primera es simplemente cuando el objeto se coloca enfrente de una fuente luminosa tal que cada punto del objeto es proyectado directamente a un punto de la imagen. Con este sistema no pueden obtenerse grandes resoluciones. La segunda forma es mediante el uso de lentes, como en las usadas por los microscopios ópticos hace ya mucho tiempo. Sin embargo, todo sistema que emplea ondas electromagnéticas para amplificar imágenes tiene un límite, se ha demostrado que cualquier instrumento puede amplificar hasta  $\frac{1}{2}$  de la longitud de onda de la radiación empleada para transportar la información de la imagen [79]. Así, cuando se trabaja con un rango de longitudes de onda visible la magnificación obtenible es  $< 1000X$ . Es decir la máxima distancia que puede ser resuelta en estos dispositivos es 0.20  $\mu\text{m}$

Cuando se quiere observar objetos por debajo de este límite, es necesario pensar en radiación que está más allá de la luz visible.

Si se piensa que se obtendrían fácilmente imágenes a partir de emplear rayos—X con este fin, se tiene el problema, insuperable hasta ahora, que dicha radiación presente un índice de difracción cercano a 1. En otras palabras, no puede ser manipulada por lentes electromagnéticas.

Cuando Louis deBroglie sustentó la dualidad onda—partícula en el electrón se pusieron las bases para la microscopía electrónica. La longitud de onda que se asocia a una partícula viene señalada por la ecuación AII.1 [79]

$$\lambda = h / mv \quad \dots\dots\dots \text{AII.1}$$

Donde:

- $\lambda$  = longitud de onda
- $h$  = constante de Planck
- $m$  = masa
- $v$  = velocidad

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Si la energía cinética que puede adquirir una partícula en relación a una diferencia de potencial viene dada por la ecuación AII.2 [79]

$$\frac{1}{2} m v^2 = eV \quad \dots\dots\dots \text{AII.2}$$

Donde:

- $m$  es la masa.
- $v$  es la velocidad.
- $e$  es la carga del electrón.
- $V$  el voltaje aplicado.

Resolviendo AII.2 para la velocidad y sustituyendo en la ecuación AII.1 se obtiene la ecuación que relaciona la longitud de onda obtenida con el voltaje aplicado. Sin embargo, para velocidades cercanas a la velocidad de la luz habrá que incluir la corrección relativista, lo que conduce a la ecuación AII.3, donde se han sustituido todas la constantes [79].

$$\lambda = \frac{1.23}{\sqrt{V + 10^{-6}V^2}} \quad (nm) \quad \dots\dots\dots \text{AII.3}$$

En esta ecuación se puede calcular la longitud de un electrón acelerado con algún voltaje.

Diferencia de potencial (volts)	Longitud de onda (nm)
10 000	0.0123
50 000	0.0055
100 000	0.0039
1 000 000	0.0012

Con ésta longitudes de onda podemos esperar que empleando los electrones radiación de transporte se alcancen resoluciones muy superiores a las de los instrumentos ópticos.

Para conseguir esto habrá que tener la posibilidad de manejar los haces electrónicos a la manera que se hace con las iluminación visible.

En 1926 quedó demostrado que los campos electrostáticos o magnéticos pueden afectar las partículas cargadas, electrones por ejemplo, de manera que pueden modificarse su trayectoria. Con esto se sentaron las bases de la óptica electrónica. Que en principio tiene muchas semejanzas con la óptica visible, donde se cumple las siguientes definiciones [80].

- La radiación tiene un camino de propagación rectilíneo cuando la índice de refracción,  $n$ , es 1, donde  $n = (\text{velocidad de la luz en vacío}) / (\text{velocidad de la luz en el medio considerado})$ .

- Se asume que los rayos de la radiación viajan independientemente. Lo que, en los electrones es cierto a menos que la densidad de corriente es demasiado elevado y la carga electrónica puede hacer que interfieran entre si.

Para la formación de imágenes se siguen los mismos conceptos con luz visible que con radiación electrónica, la figura AII.1 [79] muestra la disposición de las lentes tanto en el caso óptico como en el electrónico.

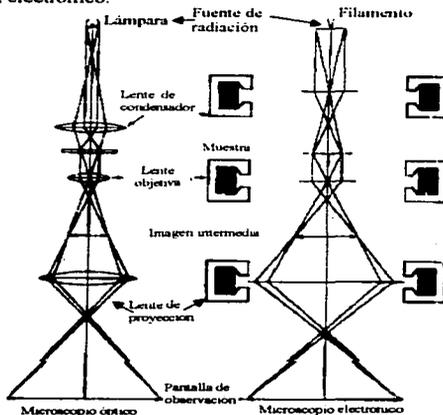


Fig. AII.1 Disposición de lentes en la obtención de imágenes

## AII.2 Componentes básicos.

Los componentes básicos son el emisor de electrones, las lentes, el sistema de vacío y el sistema de visualización.

- **Emisor.** Normalmente está compuesto por un filamento de tungsteno enredado en una horquilla en forma de "V", rodeada por un escudo con una apertura circular de entre 1 y 3 mm de diámetro colocado justo debajo de la punta del filamento. Los electrones desprendidos del filamento viajan a baja velocidad. Entonces son acelerado por una diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo por alrededor de 100 kV, figura AII.2 [79]

**ORIGEN DE LA ELECTRONA**

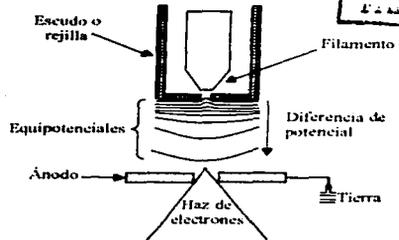


Fig. AII.2 Esquema del emisor de electrones

• **Lentes.**

○ **Lente condensadora.** Esta tiene la función de enfocar el haz de electrones proveniente del emisor para iluminar apropiadamente la muestra. Existen diferentes arreglos para conseguir esto, entre éstos están los sistemas de condensador sencillo y el doble, figura AII.3 [79].

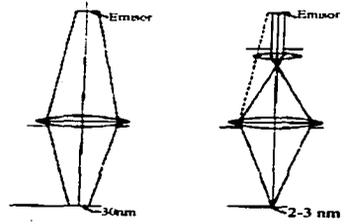


Fig. AII.3 Esquema de lentes condensadoras

El sistema de doble condensador es el más empleado puesto que se consiguen mejores concentraciones de rayos, con lo que se reduce el área de iluminación de la muestra y la acumulación de contaminantes en la muestra.

○ **Lente objetivo.** Es la parte del sistema del que se obtiene la primera imagen de la muestra, esta lente es de vital importancia porque las aberraciones que produzca serán agradadas por el resto del sistema. Para el mejor funcionamiento posible de estas lentes deben cumplirse que: 1) La muestra debe estar cerca del plano focal de la lente para obtener una magnificación inicial de 100—500X; 2) La longitud focal debe ser tan pequeña como sea prácticamente posible para evitar al máximo las aberraciones; 3) Debe tener el espacio suficiente para que coloque la

muestra dentro de su campo, para obtener la más corta longitud focal y  
4) Debe tener aditamentos magnéticos para corregir las asimetrías de la lente.

- **Lentes de proyección.** Es el sistema para producir imágenes de áreas relativamente grandes, de varios milímetros, con haces de electrones de apertura relativamente pequeña. Los sistemas más modernos emplean cuatro lentes de proyección para tener varias posibilidades de aumento (de 1000X a 500 000X o más).
- **Sistema de vacío.** Para permitir el libre paso de los electrones a través del microscopio sin interferencia con moléculas de gas la presión interna del sistema debe reducirse para llevar al mínimo la posibilidad de interacción entre el electrón y algún átomo de gas. Por otro lado el alto voltaje en el emisor puede causar descargas si existieran moléculas ionizables de gas. Esto ocasionaría ensanchamiento y pulsación del haz de electrones. Además los residuos de gases no solo corroen el filamento emisor disminuyendo su tiempo de vida, sino que también se condensan sobre la muestra contaminándola. En un sistema TEM se emplean presiones de alto vacío del orden de  $10^{-6}$  Torr [86], la figura AII.4 muestra esquemáticamente un de vacío [79].

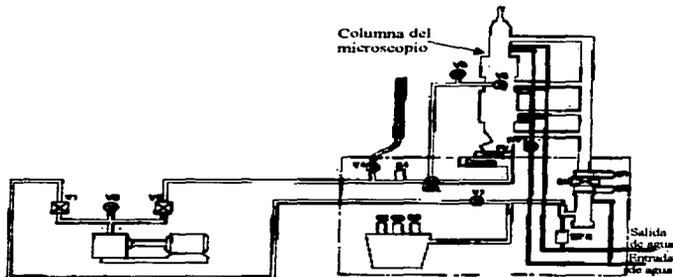


Fig. AII.4 Esquema del sistema de vacío en un microscopio de transmisión.

- **Sistema de visualización.** La imagen electrónica se proyecta sobre una pantalla fluorescente. En esta pantalla, la energía cinética de los electrones se transforma en luminosa mediante la fluorescencia. La pantalla fluorescente consiste de una superficie cubierta por una capa de cristales de sulfuro de zinc activados. La resolución de la imagen depende del tamaño de partícula de dicha capa. La pantalla es necesaria para proveer al operador de

un medio para escoger el área adecuada de observación y para enfocar la imagen antes de grabarla en la emulsión fotográfica.

### **AII.3 Interacción de la muestra con el haz de electrones.**

La obtención de información mediante la microscopía de transmisión se basa en la conformación de un patrón de difracción que sufren los electrones al interactuar con las cargas eléctricas en la muestra.

En primer lugar, en la microscopía electrónica, la dispersión de los electrones es mayor conforme mayor sea el grosor de la muestra (considerando la densidad); por ello la muestra debe tener solo algunas fracciones de micrometros de grosor, típicamente se emplean muestras de 50 nm [79]. Para que los electrones sean transmitidos con la información de la muestra a cuestas. Si la muestra es demasiado delgada, puede ser que no exista suficiente interacción entre la muestra y el haz de electrones, pero si es demasiado gruesa, ocurre que el haz es dispersado más de una vez y esto puede ocasionar interpretaciones incorrectas de la estructura de la muestra revisada. Conseguido esto debe cumplirse que los haces de electrones sean coherentes, es decir que las diferencias de fase permanezcan constantes en el tiempo, de otra manera la superposición de diferentes haces serán incapaces de producir un patrón y no podrán obtenerse imagen alguna.

## APÉNDICE III

### Los análisis térmicos.

#### Introducción.

Los principales técnicas de análisis térmicos son dos: 1) Análisis termogravimétrico (TGA) (TermoGravimetric Analysis) y 2) Análisis térmico diferencial (Differential Thermal Analysis) (DTA); aunque también existen otras técnicas como: Calorimetría de Barrido (DSC), Análisis Termomecánico (TMA), análisis mecánico Dinámica (DMA) y Análisis de Gas emitido (EGA). En la tabla AIII.1 se muestran los usos típicos de estas técnicas [87].

Tabla AIII.1 Métodos de análisis térmicos

Técnica	Cantidad medida	Aplicación típica
TGA	Cambio de peso	Estabilidad térmica, análisis de descomposición
DTA	Temperaturas de transiciones y reacciones	Diagramas de fase, estabilidad térmica, cambios de fase.
DSC	Calores y temperatura de transiciones y reacciones	Cinética de reacciones, análisis de pureza, fraguado de polímeros
TMA	Cambios de dimensión y viscosidad	Temperaturas de ablandamiento, coeficientes de dilatación
DMA	Módulo de amortiguamiento y comportamiento viscoelástico	Resistencia al impacto, estabilidad mecánica
EGA	Cantidad de productos gaseosos de una reacción inducida térmicamente	Análisis de componentes volátiles

Con los aparatos modernos de análisis térmico, es posible hacer varios estudios en el mismo espacio, y en ocasiones, al mismo tiempo. Es común que un solo dispositivo pueda llevar a cabo TGA's, DTA's y DSC's [88].

En general estos aparatos suelen ser bastante complicados (por ello, caros) para poder realizar la gran variedad de estudios requeridos, así como hacerlos de la manera más exacta posible. Sin embargo, el principio de funcionamiento de cada análisis suele ser algo sencillo. Enseguida se describen los principios asociados con TGA y DTA, que son los estudios llevados a cabo en este trabajo.

#### AIII.1 Análisis TermoGravimétrico (TGA).

Esta técnica se emplea para medir los cambios de masa de un material como función de la temperatura o del tiempo, cuando se hace el estudio en condiciones isotérmicas. El resultado, usualmente, aparece como una curva continua característica para cada material, en iguales condiciones de procesamiento. Esto es así porque los cambios de peso resultan de rompimientos y formación de enlaces a temperaturas que están determinadas por la estructura del material.

La temperatura es suministrada a razones que van de 1 a 20 °C/min, de acuerdo a las características del estudio que se vaya a realizar. Los tamaños de muestra van de unos cuantos hasta 300 miligramos [83].

La muestra, colocada en el portamuestra adecuado, se introduce a un horno que contiene un soporte unido a una balanza automática. La muestra mantiene su peso constante hasta que ocurre algún proceso, generalmente de descomposición. Este cambio de peso es registrado automáticamente por la balanza al tiempo que se registra la temperatura de inicio ( $T_i$ ). Como el material está sometido a temperaturas cambiantes, el proceso ocurre entre un intervalo de temperatura ( $T_i$ — $T_f$ ). Terminado el proceso se recupera el comportamiento de peso constante hasta la nueva ocurrencia de un cambio, figura AIII.1 [88]

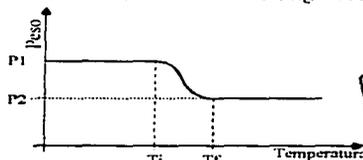


Fig AIII.1 Diagrama esquemático de un TGA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### AIII.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA).

En esta técnica la temperatura de la muestra es comparada, indirectamente, con la temperatura de un material térmicamente inerte, durante el cambio de temperaturas programado. La medición se hace indirectamente, pues es a través de diferencias de voltajes como se detectan las diferencias en los cambios de temperatura, figura AIII.2 [88]

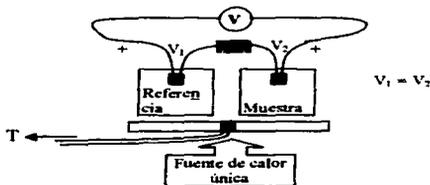


Fig. AIII.2 Disposición esquemática para Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Ambos materiales se someten a la misma temperatura, que es sensada como la temperatura característica  $T$ . Cada material tiene un termopar de iguales características que actúan como sensores de temperatura. Dichos termopares se conectan en serie, uniendo puntas de la misma polaridad logrando que los voltajes generados por cada termopar se resten. La medición del voltaje se hace sobre la salida de este arreglo, de tal manera que

mientras los materiales en cuestión tengan la misma temperatura el voltaje medido es cero. Por tanto la salida de un DTA tiene como referencia un cero, que por medio de la proporción voltaje—temperatura de los termopares, se traduce en  $\Delta T = 0$ , figura AIII.3. Este comportamiento se mantiene hasta que ocurre algún proceso en la muestra, puesto que la referencia debe ser inerte térmicamente. La ocurrencia del algún proceso tiene consecuencias térmicas, lo que hace que la temperatura de la muestra se retrase o adelante a la tendencia del cambio de temperaturas en la referencia. Esto se traduce en cambios del voltaje de salida del termopar de la muestra. En ese caso se genera una diferencia de potencial (ddp), que es registrada a la salida del arreglo. Haciendo la conversión a temperaturas, se obtiene que  $\Delta T \neq 0$ . El tipo de termopares empleados se elige de manera que un incremento de la temperatura en la muestra (proceso exotérmico) genere que  $\Delta T > 0$ , y que un proceso retardante de la temperatura en la muestra (proceso endotérmico) origine  $\Delta T < 0$ . La gráfica de salida muestra entonces un pico que informa acerca de la ocurrencia del proceso y de su naturaleza, figura AIII.3 [88].

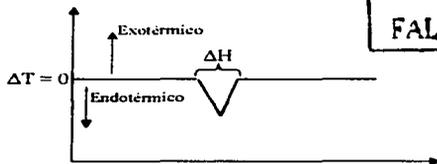


Fig. AIII.3 Curva teórica característica para DTA

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la ocurrencia de algún proceso ocurre cierta transferencia de calor, dicha transferencia se traduce en el tiempo que tarda la muestra en recuperar la tendencia de cambio de temperatura programada. En otras palabras el tiempo en que se recupera el equilibrio de  $\Delta T = 0$ . Dicho tiempo está asociado al intervalo de temperaturas que se alcanza según la razón (Temperatura) / (tiempo) con que realiza el programa de calentamiento. En la gráfica de salida esto se ve como el ancho de la desviación de  $\Delta T = 0$ . Como la transferencia de energía, a presión constante, está asociada por definición a la entalpía (H), el ancho de los picos puede relacionarse con  $\Delta H$ . Sin embargo, en la generalidad de los casos, cuando se requieren datos calorimétricos, la medición se hace mediante calorimetría de barrido (DSC), porque la calibración del equipo de DTA resulta, casi siempre, difícil y tediosa [87].

## APÉNDICE IV

### Análisis de texturas (BET).

#### Introducción.

Si pensamos en un material para empleo en tecnologías de punta, inmediatamente reconoceremos la gran cantidad de especificaciones técnicas que se deben cumplir mediante la optimización de características específicas. Esto incrementa la complejidad estructural y de textura de estos materiales, alcanzando niveles muy elevados. Sin embargo, dado que cada una de estas características tiene profunda influencia en el comportamiento macro y microscópicos de los materiales, el discernimiento de sus composiciones y estructuras son algo imperativa en la investigación, tanto básica como de aplicación.

Por lo tanto, reconocer características como la superficie disponible en un material es extremadamente complejo, al punto de ser imposible, utilizando la inspección directa mediante técnicas como microscopía. Además la existencia de poros intercomunicados y estructuras que no están de expuestas a la supervisión directa, es evidente que se tendrían muchas equivocaciones a intentar conocer estas características por este medio.

Actualmente, entre una de las técnicas más empleadas es conocida análisis de texturas BET, técnica que se basa en la adsorción de un gas en el sólido, para conocer de manera indirecta la estructura general de los poros y con ello, el área superficial activa que el material tiene disponible para emplearse en una reacción en específico.

#### AIV.1 Principios básicos.

Cuando un gas es puesto en contacto con un sólido, parte del gas es tomado por el sólido. Estas moléculas tomadas por el sólido entran en su estructura o se quedan sujetas en la superficie. El primer fenómeno se conoce como absorción y el segundo se conoce como adsorción. Aunque con frecuencia, no es posible decir con seguridad si las moléculas del gas (denominado 'Adsorbato') entran a la estructura del sólido ('Adsorbente') o si sólo se quedan sujetas a la superficie del mismo, debido a que las mayoría de los adsorbentes prácticos tienen estructuras porosas y áreas superficiales internas muy complejas debido a la distribución de tamaño de poro y canales existentes. Complejidad que ocasiona la imposibilidad de determinar dichas características por microscopía óptica o electrónica. Sin embargo, más allá de estas definiciones, es evidente que estos fenómenos pueden servir para determinar el 'área accesible' que presenta el adsorbente a determinado adsorbato.

Si los dos fenómenos ocurren simultáneamente, el fenómeno se conoce como sorción. Cada uno de estos fenómenos puede ocurrir de manera selectiva (quimisorción) o no (fisorción), según sean las interacciones entre el gas y el sólido. [89]

La medición del área superficial activa de un sólido generalmente se apoya en la fisorción y el principio básico consiste en determinar el número de moléculas gaseosas que se requieren para cubrir la superficie del sólido con una capa que tenga una molécula de 'grosor', lo que se denomina 'monocapa'. En estas condiciones, si se conoce el área ocupada por cada molécula de gas, el área de la superficie del sólido puede calcularse a partir del número de moléculas adsorbidas. Este número puede saberse por mediciones de volumen o peso en condiciones conocidas de presión y temperatura.

La adsorción de un gas en un sólido, normalmente, se contabiliza mediante técnicas de medición de volumen. Es bien conocida la relación entre el volumen de un gas, la presión y temperatura a que se encuentra. Que una vez determinados tienen a su vez relación directa con el número de partículas (moléculas en este caso) existentes. Que por relación de peso molecular indican la masa que debe tener esa cantidad de gas.

En las mediciones, usualmente, la temperatura se mantiene constante, y se cambia la presión. En tal caso, el volumen cambiara y puede ser contabilizado. La grafica resultante se denomina, por obvias razones, "isoterma". Existen un gran número de isotermas para realizar este tipo de mediciones. Si se refiere la presión aplicada a la presión de vapor del gas, esto se " $P/P_0$ " (también conocida como presión de saturación), las isotermas pueden clasificarse según cierto comportamiento común. Brunauer, Deming, Deming y Teller agruparon dichas isotermas en cinco "tipos". La tendencia de comportamiento para cada tipo de curva se muestra en la figura AIV.1 [90].

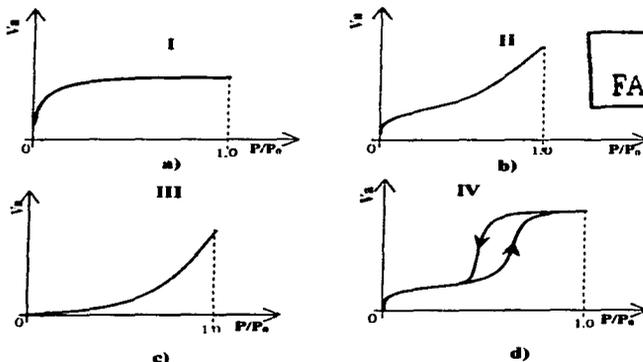


Fig. AIV.1 tipos de isotermas, según la clasificación (BDDT), (continúa).

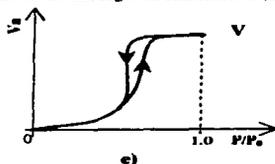


Fig. AIV.1 tipos de isotermas, según la clasificación Brunauer, Demming, Deming y Teller (BDDT).

La isoterma tipo I, figura AIV.1a, se observa cuando se estudian sólidos con poros finos, como en el carbón activado; rara vez se encuentra cuando el adsorbente es no-poroso. A menudo se le conoce como 'Isoterma de Langmuir'. Fue Langmuir quien designó al valor asíntótico en esta curva como el valor al que se forma la monocapa [90]. La isoterma tipo II, figura AIV.1b, se denomina 'isoterma sigmoidal' y es la que se encuentra en estudios con materiales no-porosos. La rodilla de la curva corresponde a la formación de la monocapa sobre el sólido. La isoterma tipo III se ve con muy poca frecuencia en la práctica, sin embargo se puede encontrar y corresponde a sistemas donde las fuerzas de atracción entre las moléculas del adsorbato son superiores a las fuerzas de enlace con la superficie del adsorbente. La isoterma tipo IV aparece con frecuencia en materiales porosos y en este tipo de curva aparece un lazo de histéresis. Es decir el camino de adsorción y el de desorción, no coinciden. En este tipo de curva se tiene un rápido incremento de adsorción de gas, que se atribuye a la condensación capilar (condensación del gas en los poros). La región de la curva donde se evidencia este fenómeno, descrito con mayor detalle en la sección AIV.5, puede utilizarse para encontrar la distribución del tamaño de poro. La isoterma tipo V corresponde a la tipo III en la zona de presión relativa baja y a la condensación capilar en  $P/P_0$  alta.

**AIV.2 Teoría de la adsorción.**

En las fisisorción, las moléculas del adsorbato se fijan a la superficie del adsorbente mediante débiles enlaces de Van der Waals, que si bien son enlaces débiles, las fuerzas implicadas en ellos son de largo alcance. Cuando dichas moléculas se acomodan en la superficie del sólido se libera energía aproximada a 20kJ/mol [91]. Durante el proceso de fisisorción, la especie química adsorbida permanece intacta, es decir, no hay rompimiento en los enlaces moleculares del adsorbato.

Como las moléculas del adsorbato pueden interactuar entre si, generalmente repeliéndose, cuando yacen en la superficie del sólido. Hay relación entre lo energético que resulta la adsorción y la cantidad de área que es cubierta por las moléculas del adsorbato.

La fracción de área superficial cubierta se define por:

$$\Theta = \frac{\text{Número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{Número total de sitios de adsorción.}} \dots\dots\dots \text{AIV.1 [89]}$$

Para una temperatura dada, el adsorbato y la superficie llegan a un equilibrio dinámico, donde los potenciales químicos del adsorbato libre y del adsorbato sujeto a la superficie son iguales. Es decir, en este estado, la velocidad de fijación y liberación de las moléculas del adsorbato a la superficie es igual.

Como el potencial químico del adsorbato libre ( $K_1$ ) depende de la presión del gas y el potencial químico del adsorbato sujeto a la superficie ( $K_2$ ) depende de la fracción cubierta ( $\Theta$ ), la fracción cubierta a una temperatura fija dependerá de la presión aplicada al adsorbato.

$$K_2 \Theta = K_1 P_r (1 - \Theta) \dots\dots\dots \text{AIV.2 [89]}$$

Siendo  $P_r$ , la presión relativa aplicada.

Despejando:

$$\Theta = (K_1 P_r) / (K_a + P_r K_1) \dots\dots\dots \text{AIV.3}$$

Sustituyendo  $K_2 / K_1$  por  $a$ , la ecuación AIV.3 queda:

$$\Theta = P_r / (a + P_r) \dots\dots\dots \text{AIV.4}$$

A baja presión, siendo el valor de  $P$  despreciable frente al valor de  $a$ , se reduce a una relación de proporcionalidad:

$$\Theta = P_r, \text{ donde } cte = 1/a \dots\dots\dots \text{AIV.5 [89]}$$

Este es el principio que subyace en la interpretación de todas las isothermas mencionadas arriba.

### AIV.3 Isothermas BET.

De todas las ecuaciones propuestas para la descripción analítica de las isothermas, el tratamiento generado por Brunnauer, Emmett y Teller (BET) es el más importante.

Este tratamiento es una extensión de las ecuaciones propuestas por Langmuir (isoterma tipo I), que es más simple, pero que tiene la falla de no considerar la posibilidad de la formación de varias capas de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Langmuir, asumió tres premisas [92]:

- La adsorción no puede proceder más allá del punto en el que el adsorbato forma UNA capa gruesa sobre la superficie.
- Todos los sitios de adsorción son equivalentes.
- Las razones de Adsorción y Desorción son independientes de la población de sitios vecinos.

La ecuación BET asume las mismas premisas con excepción de la primera, pues en lugar de ella se considera la adsorción multicapa.

Se asume un valor  $\Delta H_1$  para el cambio energético de acomodamiento molecular de la primera capa molecular y  $\Delta H_c$  para cada capa sucesiva. Se considera que las condiciones de equilibrio para todas las capas, después de la primera, son como las de un líquido. Sumando para un número infinito de capas se da forma a la ecuación BET:

$$\frac{P}{V_a (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1)P}{V_m \cdot C \cdot P_0} \dots\dots\dots \text{AIV.6 [93]}$$

$C$ , es una constante que determina la forma de la isoterma y está acoplada exponencialmente a los cambios energéticos en el gas por los procesos de adsorción ( $\Delta H_1$ ) y condensación ( $\Delta H_c$ ):

$$C = \psi \exp [(\Delta H_c - \Delta H_1)/RT] \dots\dots\dots \text{AIV.7 [93]}$$

$\Psi$  es una constante que se determina a partir de la razón  $J_{s_i}/g_s$  de las funciones de partición de los grados de libertad de la monocapa ( $j_m$ ) y de las fases condensadas ( $j_c$ ).  $V_s$  es el volumen total adsorbido del gas,  $V_m$  es el volumen correspondiente a la monocapa, y  $P_0$  es la presión de vapor del gas a la temperatura de medición.

Grandes valores de  $C$ , dan a la isoterma forma de tipo II, que se observa con frecuencia en la adsorción de nitrógeno. Valores pequeños acercan a isoterma al tipo III, que con frecuencia no produce resultados que se aproximen a los experimentales.

Si una isoterma puede ser descrita por la ecuación AIV.6, entonces la intersección con los ejes y la pendiente de una línea obtenida de graficar  $P/V_s (P_0 - P)$  vs  $P/P_0$  sirven para obtener  $V_m$  y  $C$ .

En la ecuación AIV.6 se asume que para  $P = P_0$  la capa adsorbida es infinitamente delgada. Limitando el número de capas adsorbidas a  $n$ , la suma se extiende hasta llegar a dicho valor [93].

$$V_s = \frac{V_m \cdot C \cdot P/P_0}{1 - P/P_0} \cdot \frac{1 - (n+1)(P/P_0)^n + n(P/P_0)^{n+1}}{1 + (C-1)(P/P_0) - C(P/P_0)^{n+1}} \dots\dots\dots \text{AIV.8}$$

Para el caso de la mono capa,  $n = 1$ , se reduce a:

$$V_s = \frac{V_m \cdot C \cdot P/P_0}{1 + C \cdot P/P_0} \dots\dots\dots \text{AIV.9}$$

**TFESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Que es idéntica a la ecuación propuesta por Langmuir y por lo tanto describe las isotermas de tipo I.

La ecuación AIV.7 determina mejor  $C$  cuando aparece la isoterma tipo II dentro de un rango de presiones  $0.05 < P/P_0 < 0.3$ . Por ello es el rango de presión relativa empleada para realizar las mediciones

Para calcular el área superficial total de un sólido a partir de la medición de  $V_m$  por BET, es necesario conocer la sección transversal ocupada por una molécula del adsorbato. Entonces el área se calcula con la siguiente ecuación [90]:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot A_m}{V_{\text{mol}}} \dots\dots\dots \text{AIV.10}$$

Donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $V_{\text{mol}}$  el volumen molar del gas. El área transversal puede ser estimada a partir de ciertos criterios de arreglo geométrico de la molécula del gas en la capa de adsorbato, en la práctica se emplean valores estándares. Para el nitrógeno se emplea, usualmente, el valor de  $0.162 \text{ nm}^2$  [94].

En principio cualquier gas condensable es útil para realizar mediciones BET, pero en la práctica, las mediciones pueden realizarse con moléculas pequeñas, y si es posible, con estructura esférica, como en el caso del Nitrógeno, Argón, Kriptón o Dióxido de Carbono. La medición se hace a la temperatura del nitrógeno líquido, para conseguir estar en el rango mencionado arriba de  $P/P_0$ , dado que a bajas temperaturas la presión de los gases es baja y con ello se requiere poca presión aplicada al gas para realizar la medición ( $-195 \text{ }^\circ\text{C}$  para nitrógeno).

#### AIV.4 Mediciones BET.

Las mediciones prácticas emplean varios métodos para conocer la cantidad de gas adsorbida, las más importantes son:

- Volumétricas: La cantidad de gas es determinada por la detección de la caída de presión del adsorbato en el sistema.
- Gravimétricas: Se realiza mediante el monitoreo constante de la muestra durante el análisis, para finalmente hacer una diferencia de peso, considerando el peso molecular del adsorbato.
- Métodos de flujo.
  - Flujo constante: Se pone en contacto una mezcla de gases (transporte y adsorbato) con la muestra, y con el detector adecuado, se puede medir la concentración del adsorbato en la mezcla, antes y después del contacto con el sólido. Diferenciando dichas concentraciones se encuentra la cantidad de gas adsorbido.
  - De pulso: El adsorbato se inyecta en un flujo de gas de manera discreta y de igual manera se ponen en contacto con el sólido. También se miden las concentraciones antes de después del contacto con el sólido. La ventaja de este método es que puede realizarse en menos tiempo que las otras alternativas.

#### AIV.4.1 Medición volumétrica.

El equipo básico necesario para esta determinación está representado en la figura AIV.2 [89].

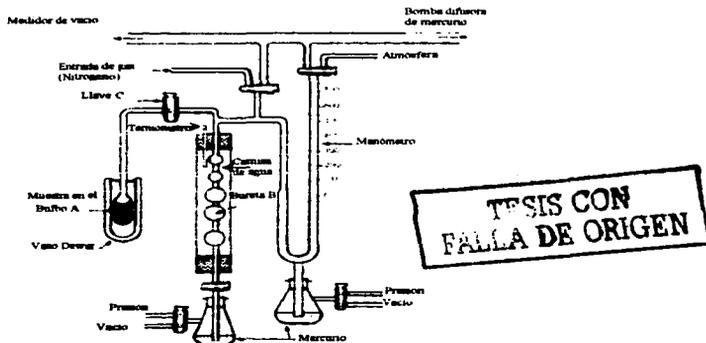


Fig. AIV.2 Esquema de equipo básico para la medición volumétrica de áreas superficiales BET

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La muestra de polvo, previamente pesada, se coloca en el bulbo A; a continuación se eliminan impurezas calentando al vacío entre 150-200°C, para minimizar el sinterizado ocasionado por esto. Enseguida se llena helio la bureta B. Se determina entonces el «factor espacio muerto» (t). Si  $V_t$  es el volumen total de helio utilizado,  $V_c$  el volumen de helio que permanece en la bureta y  $P_c$  la presión de equilibrio corregida a 0 °C, se cumple [89]

$$t = \frac{V_t - V_c}{P_c} \dots\dots\dots \text{AIV.11}$$

**TESIS CON FALLA DE ORIGEN**

Se elimina, entonces, el helio de la bureta, la que se llena con nitrógeno (adsorbato a emplear), determinándose, de nueva cuenta, la presión y temperatura. Se abre la llave c, con lo que quedará parte del nitrógeno adsorbido en la muestra, y se determinan de nuevo la presión y la temperatura. La diferencia de presiones indica la cantidad de gas adsorbido. Incrementando el nivel del mercurio en la bureta, se efectúa una serie de lecturas a varias presiones y temperaturas. Se representan entonces gráficamente los valores  $P/V_a$  ( $P_0 - P$ ) frente a  $P/P_0$ , siendo  $P$  la presión de equilibrio del sistema,  $P_0$  la presión de vapor y  $V_a$  el volumen de gas adsorbido. De esta recta se obtienen  $C$  y  $V_m$ , según se describe arriba en la sección AIV.3.

**AIV.5 Estructura porosa.**

En el proceso de adsorción de un gas por un sólido, es frecuente que se superponga el fenómeno de condensación capilar en los poros. Brunauer *et al.*, ha modificado el método—t, [90] donde se grafica el volumen adsorbido contra el promedio estadístico de la capa de adsorbato t, para determinar la estructura porosa de un material.

El método—t propone que del volumen adsorbido en una monocapa de tamaño superficial conocido, S, puede encontrarse el grosor medio de la capa t [90]:

$$t = V_a/S \dots\dots\dots \text{AIV.12}$$

En las gráficas propuestas, en la región de baja presión relativa. Se obtienen líneas rectas que pasan por el origen para la mayoría de los sólidos, empleando nitrógeno como adsorbato. Las pendientes de tales rectas son una medida del área superficial de la capa,  $S_t$ .

La distribución de tamaño de poro puede encontrarse del decrecimiento de la pendiente de éstas rectas. En principio, se pueden distinguir dos casos; para un rango de presión dado puede tomarse más o menos adsorbato del que corresponde al grosor estadístico de la capa t. Esto se traduce en que la curva  $V_a(t)$ , se dobla hacia arriba o abajo, respectivamente. La toma de mayor adsorbato al esperado, puede explicarse por la condensación capilar en ciertos tipos de poro. Que la curva doble hacia abajo se explica considerando que hay llenado de poros o fallas microscópicas en el material, mientras se eleva la presión relativa, sin que exista condensación capilar.

Hay una relación en la forma y posición de la isoterma de los poros, debido al fenómeno de condensación y evaporación del adsorbato. La toma de más o menos adsorbato al correspondiente ocasiona el lazo de histéresis que puede verse en algunas isotermas. Esta parte es quien puede tener información acerca de los poros.

El radio medio del menisco de un líquido en una capilaridad recta, puede encontrarse de dos radios principales,  $r_1$  y  $r_2$  mediante la ecuación [90]:

$$2/r = 1/r_1 + 1/r_2 \dots\dots\dots AIV.13$$

El tamaño de este radio influirá en la desviación, del valor esperado según el grosor  $t$ , de adsorbato tomado; pues esta relacionado a la condensación y evaporación del adsorbato. Esto se refleja en el lo ancho de la isoterma.

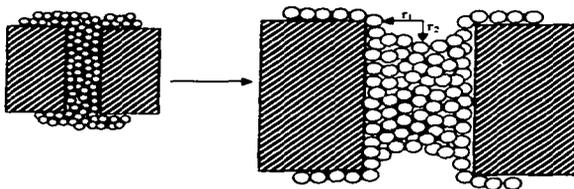


Fig. AIV.3 Meniscos de condensado en poros cilíndricos.

En poros cilíndricos, figura AIV.3, encontrar el radio de poro medio mediante la ecuación de Kelvin, implica tomar en cuenta el grosor de la capa,  $t$  de la ecuación AIV.14, de adsorbato, pudiendo realizar el cálculo tanto para la adsorción, ecuación AIV.15, como para la desorción, ecuación AIV.16 [90].

$$t = t_m \left[ \frac{5}{\ln(P_s / P)} \right]^{1/3} \dots\dots\dots AIV.14$$

Donde  $t_m$  es el grosor de una monocapa, para algunos con valor de entre 0.35nm y 43nm.

$$r_p = - \frac{\sigma \cdot V_{mol} \cdot \cos \theta}{RT \ln(P / P_0)_s} + t \dots\dots\dots AIV.15$$

$$r_p = - \frac{2\sigma \cdot V_{mol} \cdot \cos \theta}{RT \ln(P / P_0)_d} + t \dots\dots\dots AIV.16$$

- Donde
- $r_p$  es el radio medio de poro.
  - $\sigma$  es la tensión superficial
  - $V_{mol}$  es volumen molar de la fase condensada.
  - $R$  es la constante universal de los gases
  - $T$  es la temperatura de medición
  - $P/P_0$  es la presión relativa
  - $\theta$  es el ángulo de contacto entre la fase condensada y la superficie del sólido.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Las ecuaciones anteriores se pueden simplificar un poco, considerando  $\theta = 0$ . Esta aproximación generalmente se acepta cuando se aplica al proceso de desorción, ecuación AIV.16, pero hay gran polémica si se puede emplear el en lado de adsorción.

Para una geometría de poro simétrica, los cálculos de la distribución de tamaño de poro se realizan asumiendo cierta geometría en específico, entonces, la contribución al área superficial de los poros de varios tamaños puede calcularse de la distribución de radios de poro, mediante la ecuación AIV.17. La distribución de radios de poro se calcula con las ecuaciones AIV.15 y AIV.16 a partir de los cambios en el volumen en el proceso de adsorción o desorción que se toman de la isoterma [93].

$$\sum \Delta V_r = f[V_r] \dots\dots\dots AIV.17$$

Varios programas de computacionales realizan la gran cantidad de cálculos requeridos en este proceso.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS

- [1]. Crompton T. R.; *Battery Reference Book*; Plenum Press; 1990 1/3—65, 2/14—21, 3/1—3, 9/3—15, 18/3—11, 19/3—18, 20/3—5, 21/3, 22/3, 23/3—4, 24/3—12.
- [2]. C. L. Mantell; *Batteries and energy systems*; McGraw—Hill book company, 1970, 1—25, 33—53, 107—109, 155—175.
- [3]. Jürgen O. Besenhard; *Handbook of battery materials*; Wiley-VCH, 1—8, 15—17, 31—57, 70—72, 85—86, 195—206, 231—243, 293—302, 314—316, 323—336, 339—379, 383—426, 447—451.
- [4]. Colin A. Vincent; *Lithium Batteries: a 50-years perspective, 1959--2009*; Solid States Ionics, No134; 2000, p159—167.
- [5]. Christian Julien, Gholam-Abbas Nazri; *Solid State Batteries: Materials design and optimization*; Kluwer Academic Publishers, 1994; 3—31, 124—136, 370—388, 473—492, 514—521, 608.
- [6]. T. Iwahori, I. Mitsuishi, S. Shiraga, N. Nakajima, H. Momose, Y. Osaki, S. Taniguchi, H. Awata, T. Ono, K. Takeuchi; *Development of lithium-ion and lithium polymer batteries for electric vehicle and home-use load leveling system application*; Electrochimica Acta; No45; 2000, 1509—1512.
- [7]. D. Berndt; *Maintenance-Free Batteries*; 2<sup>nd</sup> Ed; Research Studies press; 1997, p3—18.
- [8]. Fritz Beck and Paul Rüetschi; *Rechargeable batteries with aqueous electrolytes*; Electrochimica Acta; No.45; 2000; p2467—2482.
- [9]. Saúl Olguin, Feliciano Montoya, Erasmo Flores, *Fundamentos de Electroquímica*; Instituto Politécnico Nacional; 1988; p90-91
- [10]. T. Takamura and Y. Sato; *Battery Handbook for users; The Institute of electronics information and communication Engineers*; 1988, p15—20.
- [11]. H. S. Nalwa; *Handbook of advanced electronic and photonic materials devices. Vol 10: Light-emitting diodes, Lithium Batteries and polymer devices*; Academic Press, 2001, p100—103, p142—154, p175—180.
- [12]. Shin-ichi, Tobishima, Katsuya Hayashi, Yasue Remoto and Jun-ichi Yamaky; *Multi-component nonaqueous electrolytes for rechargeable lithium cell*; Electrochimica Acta Vol 43, No 8; 1998, P925—932.
- [13]. Rand D. A. J, Woods R. Dell R. M; *Batteries for electric vehicles*; Research Studies Press LTD, 1998; cp 1.
- [14]. G Pistoia; *Lithium Batteries: New materials, developments and perspectives*; Elsevier; 1994, 1—49, 137—165, 239—280, 297—315.
- [15]. [http://www.cooperet.com/products\\_supercapacitors.asp](http://www.cooperet.com/products_supercapacitors.asp)
- [16]. R. M. Dell; *Batteries fifty years of material development*; Solid State Ionics; No. 134; 2000; p139—158
- [17]. M. Armand; *Materials for advanced materials*; D. W. Murphy, J. Broadhead and B. Steele eds; Plenum Press; 1980; 145—150
- [18]. T. Ohzuku and A. Veda; *Intercalation compound for lithium batteries*; Journal electrochemical society, 1994; No 141; p2972.
- [19]. W. Weppner and, A. Huggins; *Lithium electrodes*; Annual Review Science, 1978; No8 p269.

- [20]. C. Chakkaravarthy, P. Periasamy, S. Jegannathan, K. I. Vasu; *Alloying electrodes*; Journal Power Sources; 1991; No.35; p31—35.
- [21]. H. Koshina, N. Eda, A. Morita; *Extended Abstracts of 30th Battery symposium en Japan*, 1995, p11—23.
- [22]. K. Kordesch, C. Faistauer, J. Diel-Ibad; *RAM batteries for consumer applications and the proper selection of charger*; 8th International Battery symposiums, 1993; p88—119.
- [23]. M. Stanley Hong Li, Xuejie Huang, Liqian Chen; *Anodes based on oxide materials for lithium rechargeable batteries*; Solid State Ionics; No 123; 1999; p189—197.
- [24]. Bruno Scrosati; *Recent advances in lithium ion battery materials*; Electrochimica Acta, No 45; 2000, p2461—2466.
- [25]. R. H. Friend and A. D. Yoffe; *Advanced physics*; Kluwer Academic Publishers; 1987; p3—17.
- [26]. K. Kinoshita; *Carbon electrochemical and Physicochemical properties*; Wiley, 1987; p54
- [27]. M. Mohamedi, Seo-Jae Lee, D. Takahashi, M. Nishizawa, T. Itoh and I. Uchida; *Amorphous tin oxide films: preparation and characterization as an anode active material for lithium ion batteries*; Electrochimica Acta, No. 46, 2001, p1161—1168.
- [28]. Buchmann I; *A handbook on rechargeable Batteries for Non-Engineers*; Cadex Electronics Inc., 2001; [www.buchmann.ca](http://www.buchmann.ca).
- [29]. Edward Buiel, J. R. Dahn; *Li-Insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries*; Electrochimica Acta; No45, 1999, 121—130.
- [30]. H. Huang, E. M. Keider, M. J. G. Jak, J. Schoonman; *Influences of dynamic compaction on lithium intercalation into graphite anode*; Solid State Ionics; No.139; 2001, 67—74.
- [31]. Mc.Nichol B. D. Rand D. A. J; *Power Sources for electric vehicles*; Elsevier, 1984, cp 1 y 2.
- [32]. V. Bianchi, S. Bach, C. Belhomme, J. Farcy, J. P. Pereira—Ramos, D. Caurant, N. Baffier, P. Willmann; *Electrochemical Investigation of the Li insertion—extraction, reactions as a function of lithium deficiency in  $Li_{1-x}Ni_xO_2$* ; Electrochimica Acta; No46; 2001; p999—1011.
- [33]. J. S. Sakamoto, C. K. Huang, S. Surampudi, M. Smart, J. Wolfenstine; *The effect of particle size on  $SnO$  performance in lithium-ion cells*; Materials Letters; 33; 1998, p327—329.
- [34]. Mercedes Martos, Julián Morales, L. Sánchez; *Cation-deficient  $Mo_xSn_xO_2$  as anodes for lithium-ion batteries*; Electrochimica Acta; No46; 2000; p83—89.
- [35]. R. Dedyèvre, J. Olivier-Fourcade, J. C. Jumas, S. Denis, P. Lavelle, J. L. Tirado; *Electrochemical and  $^{119}Sn$  Mössbauer study of sulfospinel as anode materials for lithium-ion batteries*; Electrochemical Acta; No 46; 2000; p127—135
- [36]. Martin Winter; Jürgen O. Besenhard; *Electrochemical lithiation of tin and tin based intermetallics and composites*; Electrochimica Acta, No45, 1999, p31—50.

- [37]. S. S. Sandhu; j: P Fellner; *Thermodynamic equations for a model lithium-ion cell*; *Electrochimica Acta*, No45; 1999; p969—976.
- [38]. P. G. Harrison; *Compounds of tin: general trends*; Chapman and Hall; 1989, 1—23.
- [39]. P. G. Harrison, *Chemistry of tin*; University of Nottingham; 1989, 43—65.
- [40]. Wadden R.A; *Tin oxide Powder*; Reade advanced editorial; 1997, 12—25.
- [41]. J. D. Donalson and S. M Grimes; *The inorganic chemistry of tin*, Chapman and Hall; 1989, 118—142.
- [42]. *The mineral Cassiterite*; Methyst Galleries, Inc; 1986; 1—3.
- [43]. <http://www.mse.arizona.edu/classes/mse222/1999/rutile/strucgra.htm>
- [44]. Lawrence H. Van Vlack; *Materiales para ingeniería*; Compañía editorial continental, 1993; p115.
- [45]. Kittel Charles; *Introducción a la física del estado sólido*; Reverté, 1993; 191, 272.
- [46]. J. P. Pereira-Ramos, N. Baffier and G. Pistoia; Elsevier, 1994, 281—315.
- [47]. Donald R. Askeland; *Ciencia e ingeniería de los materiales*; Internacional Thomson; 1998, p65—67, 651—653.
- [48]. X. Bokhimi, A. Morales, M Aguilar, J. A. Toledo-Antotio, F. Pedraza; *Local order in titania polymorphs*; *International journal of Hydrogen energy*; 26, 2001, p1279—1287.
- [49]. David F. Cox, Teresa B. Fryberger and Steve Semancik; *Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub>(110)-1X1 surface*; *Physical Review B*; Vol38, No3; 1998; p2072—2083.
- [50]. P. G. Harrison; *Tin (IV) oxide: Surface chemistry catalysis and gas sensing*, Chapman and Hall; 1989, 396—419.
- [51]. Y. Fujiki and Y. Suzuki; *Japanese association mineralogy*, 1973, No. 68; 277-279.
- [52]. P. G. Harrison and A. Guest; *SnO<sub>2</sub> stoichiometry surface*; *Journl Chemistry Society*; 1984, No. 80; 134.
- [53]. K. Hirajima, T. Sasaki and K. Hijikata; *Defect electronics states: SnO<sub>2</sub>*; 1983; No. 8; 17—23.
- [54]. C. A. Vincent; *Precursor oxidation state control of film stoichiometry of tin oxide thin films*; 1997; No. 119, 515—537.
- [55]. Limin Qi, Jiming Ma, Hu Ming Changei and Zhenguo Zhao; *Synthesis and characterization of mesostructured tin oxide with crystalline walls*; *Langmuir*, 1988; No 14, 2579—2581.
- [56]. M. Meyer, G. Onida, A. Ponchel, L. Reining; *Electronic Structure of Stannous Oxide*; *Computational Material Science*; No 10; 1998; p219—324.
- [57]. S. J. Blunden, P.A. Kusack and R. Hill; *The industrial uses of tin Chemical*; *Royal Society of Chemistry*; 1985; 10—11.
- [58]. C. J. Evans; *Glass; Industrial Chemistry*, 1984; No 389; 392—410
- [59]. C. J. Evans; *Industrial uses of Tin Chemicals*; 1988; Chapman and Hall; 421—450.
- [60]. G. B. Shau; *Properties and uses of inorganic Tin chemicals*; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3<sup>rd</sup> edn, Vol 23; 1983; 42.
- [61]. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; *Surface area and pore structure of catalysts*; *Catalisis today*, No41; 1998; p207—219.

- [62]. J. Wallinga, W. M. Arnoldbik, A. M. Vredenberg, R. E. I. Schropp, and F. van der Weg; *Reduction of tin Oxide by Hydrogen Radicals*, Journal Physical Chemistry B; No.102; 1998; p6219—6224.
- [63]. A. Al-koud, T. Wen, A. Gilmore, V. Kaydanov, T. R. Ohno, C. A. Wolden, L. Feng, J. Xi; *Atmospheric pressure chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub>: Processing and properties*; NCPV Photovoltaics Program Review, 1999, p212—217.
- [64]. Zhihong Jin, Huan-Jun Zhou, Zhang-Li Jin, Robert F. Savinell, Chung-Chiu Liu; *Application of nanocrystalline Porous tin oxide thin film for CO sensing*; Sensors and actuators B chemical; No52; 1998, p188—194.
- [65]. T. E. Rusch and D. S. Raden; *Plastics compounding*, 1980; No 3; 61—71.
- [66]. Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, and Z. L. Wang; *Tin Oxide Nanowires, Nanoribbons, and Nanotubes*; Journal Physical Chemistry B; No.106; 2002, p1274—1279.
- [67]. Rom W. M.; *Environmental and occupational Medicine*; 1992; Little Brown and company; 2nd ed.; 302—319.
- [68]. Occupational Safety and Health Administration (OSHA); *Guideline of tin oxide*; Computerized Information System; Washington D.C.
- [69]. National Institute Occupational Safety Health; *Registry of toxics effects of chemical substances: tin oxide*; Departmental of Health and Human Services; 1992, 94—116.
- [70]. D. N. Srivastava, S. Chappel, O. Palchik, A. Zaban, and A. Gedanken; *Sonochemical Synthesis of Mesoporous Tin Oxide*; Langmuir; No18; 2002; p4160—4164.
- [71]. Leo. R. B. Santos, Sandra Pulchinelli, Celso V. Santilli; *Preparation of SnO<sub>2</sub> Supported membranes with ultrafine pores*; Journal of membrane Science; No 127; 1997; p77-86.
- [72]. C. V. Santilli S. H. Pulcinelli, A. F. Craievich; *Porosity evolution in SnO<sub>2</sub> Xerogels during sintering under isothermal conditions*; Physical Review B 51, 19985; p8801.
- [73]. Joshua Robbins, Tyrone Vincent, Colin A. Wolden; *Plasma-enhanced Chemical Vapor deposition of Tin Oxide Thin Films*.
- [74]. Ki Chang Song, Yong Kang; *Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method*; Materials Letters, No42; 2000; p283—289.
- [75]. D. Guyomard; *Catalyst preparation, how they are made*; McGraw-Hill, 1990; p95—105
- [76]. Theodore L. Brown, H. Eugene Lemay, Jr; *Química, la Ciencia Central*; Prentice may; 1987; p336—365.
- [77]. G. W. Scherer, *Theory of drying*; Journal A. Ceramics Society; No 73; 1990; p73.
- [78]. Donald E. Sands; *Introducción a la cristalografía*; Reverté, 1993; p13—25, 48—53, 83—109.
- [79]. [http://em-outreach.sdsc.edu/web\\_course/toecontents.html](http://em-outreach.sdsc.edu/web_course/toecontents.html)
- [80]. Cetto, Ana María; *La luz: en la naturaleza y en el laboratorio*; Fondo de Cultura Económica; XI reimpresión; año 2000; Colección: La Ciencia desde México.

- [81]. H. P. Klug, I. E. Alexander; *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and amorphous materials*; Wiley, 1974, p660—665.
- [82]. Jaime Santoyo Salazar; Tesis: *Síntesis y caracterización de circonia estabilizada con alúmina ( $ZrO_2/Al_2O_3$ ) para emplearla como elemento sensor de deformaciones y desplazamientos*; 2001; p62.
- [83]. A. Baiker; *X-ray diffraction, temperature programmed desorption and reduction thermogravimetry and differential thermoanalysis*; *International chemical Engineering*; Vol 25, No1, 1985; p30—33.
- [84]. L. Fuentes; *Introducción al método Rietveld*; Centro de investigación de métodos avanzados, S. C.; 2000, p40—53, 54—66.
- [85]. R. A. Young, ed.; *The rietveld Method*; International Union of Crystallography Oxford University Press; 1993; p1—13, 28—36.
- [86]. Electronic Britannic Encyclopaedia 2001.
- [87]. Meisel, T y K. Seybold; *Técnicas modernas de análisis térmico*; Reverté; 1984; p747—757.
- [88]. W. W. Wendlandt; *Thermal Methods of analysis*; Ed. Wiley, 1974; p102—112.
- [89]. R.S. Drago, C.E. Webster, and J.M. McGilvray; *Gas adsorption*; *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; p124, 530—538.
- [90]. A. Baiker; *Experimental methods for the characterization of catalysis. I Gas adsorption methods, pycnometry and porosimetry*; *International Chemical Engineering* Vol 25, No1; p 16—23
- [91]. Gregg, S. S. and Sing, K. S. W.; *Adsorption surface area and porosity*; Academic Press, 1967; p3—18.
- [92]. E. P. Barret, J. G. Joyner and P. P. Halenda; *The determination of pore volume and area distribution in porous substances. I. Computation from Nitrogen Isotherms*; *Journal of Colloid Interface Science*; Vol. 26, No.45; 1951; p373.
- [93]. S. J. Gregg and K. S. W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*; Academic Press; 1982; cl. 4.
- [94]. S. H. Pulcinelli, C. V. Santilli, J. P. Jolivet and E. Tronc; *Morphological Characterization of aqueous tin oxyhydroxide gel*; *Journal of Non-Crystalline Solids*; No. 170; 1990; p21.