



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Estabilidad térmica del metasilicato
de litio (Li_2SiO_3) consolidado en
forma de pastilla

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A

LORENA MARTÍNEZ DE LA CRUZ



México D.F.

2008



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: JESÚS GONZÁLEZ PÉREZ

Vocal: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

Secretario: HERIBERTO PFEIFFER PEREA

1er. Suplente: MARGARITA CHÁVEZ MARTÍNEZ

2do. Suplente: MARIA CRISTINA TORRES LOMELÍ

Lugar de Realización de Tesis: Instituto de Investigaciones en Materiales

Asesor: DR. HERIBERTO PFEIFFER PEREA

Sustentante: LORENA MARTÍNEZ DE LA CRUZ

A MI ABUELITA, MARÍA.

“La mayoría de los seres humanos llevamos una existencia tranquila y anónima, mientras transitamos por este mundo. Lo más probable es que no haya desfiles ni monumentos en nuestro honor. Pero no por eso disminuye la importancia de la huella que podemos dejar, pues hay muchísima gente esperando a que alguien como nosotros aparezca en su vida, gente que tendrá en buena estima nuestra compasión y nuestro estímulo, y que está necesitada de nuestros talentos particulares. Son personas que tendrán una existencia más feliz, sólo porque nos tomamos el tiempo para compartir con ellas lo que tenemos para dar. Con demasiada frecuencia subestimamos el poder de una caricia, una sonrisa, una palabra amable, un oído atento, un elogio sincero y de las más sencillas muestras de interés.”

A mis padres Esperanza De La Cruz Flores y Guillermo Martínez Vilchis, por su gran amor y fortaleza. Por darme la oportunidad de crecer y volar.

“Tus brazos siempre se abren cuando necesito un abrazo. Tu corazón sabe comprender cuándo necesito una amiga. Tus ojos sensibles se endurecen cuando necesito una lección. Tu fuerza y tu amor me han dirigido por la vida y me han dado las alas que necesitaba para volar. “

A mis hermanos Rosalina, Isabel, Guillermo, Ismael y Esperanza. Porque cada uno de ustedes me ha enseñado lo que significa compartir, crecer, amar, escuchar... y muchas muchas cosas más. Gracias.

Doy gracias a Dios por haberme dado la oportunidad de vivir y crecer en esta hermosa familia. Los quiero mucho.

“Se perdona tanto como se ama.”

A la familia Cortina Moncada porque ustedes forman parte de este logro. Gracias por todo lo brindado y preocuparse por mí. Luisote y Susan los quiero mucho.

A mis amigos Juan R. Mújica, Daniel Garrido, Dulce Solano, Judith Salazar y a cada uno de mis compañeros de laboratorio en donde rescato la amistad formada con Luis Palacios y Tatiana Ávalos.

Y especialmente a Miguel Ángel Tapía Rodríguez (*PINKI*). Por haber cambiado la dirección de mi camino y querer compartirlo. Gracias.

“Quizás Dios quiera que conozcas mucha gente equivocada antes de que conozcas a la persona adecuada, para que cuando al fin la conozcas sepas estar agradecido.”

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme sus puertas y orgullosamente formar parte de ella.

A la Facultad de Química por brindarme una formación profesional de calidad en donde la ciencia no es más que muchas repuestas fáciles a preguntas difíciles.

Agradezco al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea por su apoyo incondicional. Además de ser pieza importante en la elaboración del presente trabajo, así como, el abrir una puerta más en mi vida profesional.

A Leticia Baños López por su apoyo técnico.

El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Autónoma de México, bajo la dirección del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Además de contar con el apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CONACYT-SEP-C01-46522. Agradezco el apoyo tanto como las facilidades otorgadas.

ÍNDICE

RESUMEN	1
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	2
1.1 ¿Qué es un material cerámico?	2
1.2 Aplicación de los materiales cerámicos	3
1.3 Aplicación de los materiales cerámicos de litio	6
1.4 Estructura química de los silicatos	8
1.5 Estabilidad térmica de los materiales cerámicos de litio	11
1.6 Hipótesis	18
1.7 Objetivos	19
1.7.1 Objetivo general	19
1.7.2 Objetivos particulares	19
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	20
2.1 Síntesis de Li_2SiO_3 por el método de coprecipitación	20
2.2 Tratamiento térmico de las pastillas de Li_2SiO_3	22
2.3 Caracterización	24
2.3.1 Difracción de rayos X	25
2.3.2 Microscopia electrónica de barrido	28

CAPÍTULO III. RESULTADOS	32
3.1 Síntesis de Li_2SiO_3	32
3.1.1 Difracción de rayos X	32
3.2 Tratamiento térmico de las pastillas de Li_2SiO_3	34
3.3 Caracterización de las pastillas de Li_2SiO_3 por medio de la técnica de difracción de rayos X	34
3.4 Caracterización de las pastillas de Li_2SiO_3 por medio de la técnica de microscopia electrónica de barrido	46
3.4.1 Caracterización de las pastillas de Li_2SiO_3 por medio de electrones retrodispersos	56
3.5 Análisis de resultados	58
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	61
REFERENCIAS	63

R E S U M E N

Ante la problemática ambiental de nuestro país, el desarrollo de nuevas alternativas para el control de la contaminación del aire es de vital importancia. En años recientes se han publicado diversos trabajos en los que se proponen cerámicos de litio como posibles captores de CO₂. Estos estudios proponen una reacción de quimisorción del CO₂ a altas temperaturas. Todos estos trabajos están aún en una etapa inicial de ciencia básica. Por lo tanto, dentro de los estudios ha realizar para poder utilizar estos materiales a nivel industrial, hay que caracterizarlos dentro de diversos aspectos como son la estabilidad térmica, la estabilidad química y la resistencia mecánica.

En base a lo anterior, este proyecto de tesis pretende estudiar la estabilidad térmica del metasilicato de litio (Li₂SiO₃) consolidado en forma de pastilla. Teniendo como referencia un estudio previo realizado sobre este mismo material cerámico pero en forma de polvo.

El presente proyecto de tesis se divide en cuatro capítulos. Inicialmente, en el primer capítulo se muestra un panorama general acerca de lo que es un material cerámico, sus usos y aplicaciones. Específicamente, se describen a los silicatos de litio. Finalmente, basado en esto se propone una hipótesis y objetivos del mismo. En el segundo capítulo se presenta el método de síntesis del metasilicato de litio (Li₂SiO₃), el procedimiento con que se llevo a cabo el tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos, así como, las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas y el fundamento de cada una de estas.

En el tercer capítulo se presentan los resultados y su análisis realizado de la síntesis de Li₂SiO₃, así como su caracterización y el comportamiento que presento durante los diferentes tratamientos térmicos. Finalmente, en el cuarto capítulo se presenta las conclusiones de trabajo de tesis.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En esta sección se muestra un panorama general acerca de lo que es un material cerámico, sus usos y aplicaciones. Específicamente, se describen a los silicatos de litio. Finalmente, basado en esto se propone una hipótesis y objetivos a cubrir en el presente trabajo de tesis.

1.1 ¿QUÉ ES UN MATERIAL CERÁMICO?

Los materiales cerámicos son productos inorgánicos, esencialmente no metálicos, policristalinos y frágiles. Formados químicamente por compuestos como óxidos, nitruros o carburos, entre otros, y que debido a su naturaleza poseen estructuras, formaciones y propiedades características¹.

Su importancia se basa en; su abundancia (debido a que los elementos que constituyen estos materiales cerámicos son los más abundantes en la corteza terrestre, siendo el silicio el elemento más predominante con un 47%), su naturaleza y sus propiedades físicas y mecánicas, las cuales son diferentes a la de los metales. Dentro de sus propiedades características encontramos su higroscopia y su resistencia a elevadas temperaturas.

Las propiedades mecánicas que poseen se ven alteradas en gran medida porque estos materiales tienden a ser porosos; los poros y otras imperfecciones microscópicas como concentraciones de tensión, reducen el límite de resistencia mecánica.

¹ Carter C. B., Norton M. G. *Ceramics Materials. Science and Engineering*. Springer, 2007.

Estos materiales realmente muestran deformación plástica. Sin embargo, debido a la estructura rígida de los materiales cristalinos, hay muy pocos sistemas disponibles para dislocaciones, y por lo tanto, se deforman muy despacio. Con los materiales no cristalinos (vidriosos), el flujo viscoso es la fuente dominante de deformación plástica, y esta es muy lenta.

En general, la mayoría de los cerámicos tienen baja conductividad térmica originada por sus fuertes enlaces iónico-covalentes y son buenos aislantes térmicos. Debido a que se caracterizan por su alta resistencia al calentamiento, soportan la acción de ambientes a altas y bajas temperaturas, así como, ambientes líquidos y gaseosos².

Las propiedades térmicas de un material dependen de las interacciones entre la radiación o la energía y la estructura y ordenamiento atómicos. Como consecuencia, muchas características pueden ser alteradas para proporcionar cambios en el color o la transparencia del material. Sin embargo, puesto que la estructura atómica no se modifica fácilmente, algunas propiedades del material son fijas, incluyendo muchos fenómenos de emisión, los coeficientes de dilatación térmica y las capacidades térmicas³.

1.2 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS

Las diversas aplicaciones de los materiales cerámicos dependen de su composición química y sus complejas estructuras cristalinas, que determinan sus propiedades. En las tablas 1.2.1 y 1.2.2, se en listan algunas de ellas; así como, también las diversas aplicaciones de dichos materiales. Como se puede observar, los materiales cerámicos tienen un amplio campo de aplicación.

² Smith, W.F., Hashemi, J. *Foundations of Materials Science and Engineering*. 4th ed. McGraw-Hill, 2006.

³ Askeland, D.R. *The Science of Engineering Materials*. 5th ed. Thompson Engineering, 2005.

Propiedad	Ejemplo	Aplicación
<i>Eléctrica</i>	$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	Componentes conductivos en resistores
	Dopado con ZrO_2	Electrolitos sólidos en pilas de combustible
	SiC	Elementos de hornos para resistencia al calor
	YBaCuO_7	Dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUIDS)
	SnO_2	Electrodos para hornos eléctricos de fusión de vidrio
	Li_2CoO_2 , Li_2NiO_2	Electrodos en baterías ión-litio
<i>Dieléctrica</i>	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Aislante de bujía
	$\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ (PZT)	Microbombas
	SiO_2	Horno de ladrillos
	$(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$	Memorias dinámicas de acceso directo (DRAMs)
<i>Magnética</i>	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Cintas para grabar
	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	Imanes permanentes en altavoces
	$\text{Y}_{2.66}\text{Gd}_{0.34}\text{Fe}_{4.22}\text{Al}_{0.68}\text{Mn}_{0.09}\text{O}_{12}$	Radars desfasadores

Tabla1.2.1. Propiedades y aplicaciones de los materiales cerámicos^{3,4,5}.

⁴ Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th ed. Wiley, 2007.

⁵ Schaeffer, J.P., Saxena, A., Antolovich, S.D., Sanders, T.H., Jr., and Warner, S.B. *The Science and Design of Engineering Materials*. 2nd ed. McGraw-Hill, 2000.

Propiedad	Ejemplo	Aplicación
Óptica	Dopado con SiO ₂ α-Al ₂ O ₃ Dopado con ZrSiO ₄ Dopado (Zn,Cd)S Pb _{1-x} La _x (Zr _z Ti _{1-z}) _{1-x/4} O ₃ (PLZT)	Fibras ópticas Sobres transparentes en lámparas de calle Colores cerámicos Pantallas fluorescentes para microscopios electrónicos Películas delgadas de interruptores ópticos
Mecánica	TiN SiC Diamante Si ₃ N ₄ Al ₂ O ₃	Revestimientos Abrasivos para pulido Herramientas de cortado Componentes de motor Implantes de cadera
Térmica	SiO ₂ Al ₂ O ₃ y AlN Vidrio Pyrex	Azulejos aislantes en el trasbordador espacial Paquetes para circuitos integrados Para uso de laboratorio y utensilios de cocina
Captoreadores de gases contaminantes	Li ₂ ZrO ₃ MgO Li ₆ Zr ₂ O ₇ Na ₂ ZrO ₃ Li ₄ SiO ₄ Li ₂ SiO ₃	En industrias (refinación de combustibles)

Tabla 1.2.2. Propiedades y aplicaciones de los materiales cerámicos ^{2,6}.

⁶ Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 6th ed. Prentice Hall, 2004.

1.3 APLICACIÓN DE LOS MATERIALES CERÁMICOS DE LITIO

En la últimas décadas las aplicaciones que se le dan a los materiales cerámicos han sido muy diversas, ente los cuales se han reportado trabajos sobre la aplicación de materiales cerámicos como posibles captores de CO₂ a altas temperaturas. El primero de estos trabajos fue publicado en 1998 por Nakagawa y Ohashi⁷. En este trabajo se utilizó metazirconato de litio (Li₂ZrO₃) como un material absorbente de CO₂ en un intervalo de temperaturas de 450 a 550 °C.

A partir de la publicación del trabajo de Nakagawa y Ohashi, otras opciones han sido estudiadas como materiales con capacidad de captura de CO₂, tal como el óxido de magnesio⁶ (MgO), el cual tiene un intervalo de aplicación alrededor de los 300 °C. También se ha reportado la aplicación de algunos otros cerámicos de litio y sodio como lo son; el zirconato de litio (Li₆Zr₂O₇)⁸, el zirconato de sodio (Na₂ZrO₃)⁹ y el silicato de litio (Li₄SiO₄)¹⁰.

Todo este proceso se realiza a temperaturas mayores a los 400°C, por lo que es suma importancia caracterizar dichos materiales cerámicos en cuanto a la estabilidad que presentan a altas temperaturas. El intervalo de temperatura a la cual se lleva a cabo la absorción del CO₂ en estos materiales representa una ventaja para algunos procesos, en los cuales los gases generados por combustión rebasan los 300 °C y la aplicación de procesos convencionales de separación de CO₂, como la utilización de membranas poliméricas, pierden su aplicación.

⁷ Nakagawa K. and Ohashi T. J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 13344.

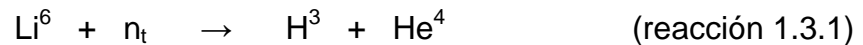
⁸ Pfeiffer H., Bosch P. Chem. Mater. 17 (2005) 1704.

⁹ Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H. and Bosch P. Chem. Mater. 19 (2007) 922.

¹⁰ Xiong R., Ida J. I. and Lin Y.S. Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4377.

Otra rama tecnológica, en donde los cerámicos de litio son usados son las baterías de ión litio, las cuales se usan en computadores portátiles, teléfonos móviles, cámaras digitales, y en un futuro cercano, probablemente se usarán en vehículos a propulsión eléctrica. Las principales ventajas de estas baterías son su alta potencia, extenso ciclo de vida y carecer de efecto memoria¹¹.

Finalmente, en años recientes, se ha observado que los cerámicos de litio son la mejor opción para producir tritio. El tritio se produce bombardeando el isótopo de litio (Li^6) con neutrones térmicos (n_t), como se muestra en la reacción 1.3.1.



Esta propiedad determina la posible aplicación de un material productor de tritio dentro de los reactores de fusión. Además, el material productor ideal debe ser muy estable bajo condiciones mecánicas, térmicas y químicas, debido a las condiciones extremas presentes en el núcleo del reactor de fusión.

Consecuentemente, la caracterización de la estabilidad térmica de dichos materiales es muy importante. Diferentes cerámicos de litio han sido estudiados para la producción de tritio, tales como: el titanato de litio (Li_2TiO_3)¹², zirconatos de litio (Li_2ZrO_3 y Li_8ZrO_6)¹³, silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3)¹⁴, y el metaaluminato de litio (LiAlO_2)¹⁵, entre otros.

En cada una de estas aplicaciones, conocer la estabilidad térmica del cerámico es de vital importancia, para así determinar su factibilidad de uso según el caso.

¹¹ Schalkwijk, W.A., Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2002.

¹² Johnson, C.E., Noda, K. and Roux, N., *J. Nucl. Mater.* 263 (1998), 140–148.

¹³ Johnson, C.E., *J. Nucl. Mater.* 270 (1999), 212–220.

¹⁴ Taddia, M., Modesti, P. and Albertazzi, A., *J. Nucl. Mater.* 336 (2005), 173–176.

¹⁵ Thompson, J., Cope, R. *The Effect of Precursor Preparation on the Formation Kinetics of Lithium Aluminate*. The American Ceramic Soc. 1990.

1.4 ESTRUCTURA QUÍMICA DE LOS SILICATOS

Los silicatos son el grupo de minerales de mayor abundancia, pues constituyen más del 75% de la corteza terrestre, además es el grupo de más importancia geológica por ser petrogénicos, es decir, los minerales que forman las rocas.

Todos los silicatos están compuestos por silicio y oxígeno. Estos elementos pueden estar acompañados de otros entre los que destacan litio, aluminio, hierro, magnesio o calcio.

Químicamente los silicatos son sales del ácido metasilícico (H_2SiO_3). Los silicatos, así como los aluminosilicatos, son la base de numerosos minerales que tienen al tetraedro de silicio-oxígeno (un átomo de silicio coordinado tetraédricamente a átomos de oxígeno) como su estructura básica fig. 1.4.1.

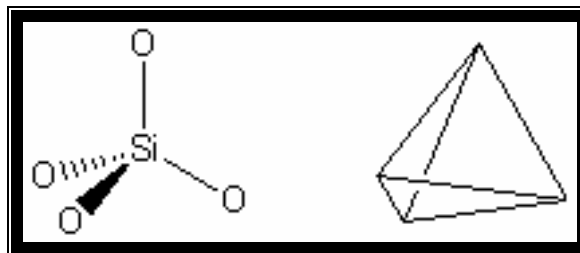


Fig.1.4.1. Estructura del ortosilicato, SiO_4^{4-} ; en la figura de la derecha se omiten los átomos.

En general, los silicatos forman materiales basados en la repetición de la unidad tetraédrica SiO_4^{4-} , la cual al conjugarse con otras unidades similares pueden producir diferentes silicatos (Figura 1.4.2). Además, la unidad SiO_4^{4-} o cualquier otra de las unidades, tiene cargas negativas que generalmente son compensadas por la presencia de iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, así como de otros metales.

Dentro de la estructura tetraédrica del SiO_4^{4-} los átomos de oxígeno pueden compartirse entre dos de estas unidades, es decir, se comparte uno de los vértices del tetraedro. Por ejemplo, el disilicato tiene como fórmula $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{6-}$ y, en general, los silicatos tiene como fórmula $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$.

En la figura (1.4.2) se muestran las diferentes estructuras de los silicatos, en donde se presentan unidades estructurales (SiO_4^{4-}) con ordenamiento de largo alcance, es decir, formando estructuras cristalinas¹⁶.

Número de oxígenos compartidos	Unidad estructural	Compensación de carga	Fórmula estructural
0		$\begin{array}{r} \text{Si} + 4 \\ 0 \quad \quad - 8 \\ \hline \quad \quad - 4 \end{array}$	$[\text{SiO}_4]^{4-}$
1		$\begin{array}{r} \text{Si} + 8 \\ 0 \quad \quad - 14 \\ \hline \quad \quad - 6 \end{array}$	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_7]^{3-}$
2		$\begin{array}{r} \text{Si} + 4 \\ 0 \quad \quad - 6 \\ \hline \quad \quad - 2 \end{array}$	$[\text{SiO}_3]^{2-}$
$2\frac{1}{2}$		$\begin{array}{r} \text{Si} + 16 \\ 0 \quad \quad - 22 \\ \hline \quad \quad - 6 \end{array}$	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-} \leftrightarrow [\text{SiO}_{11}]^{3-}$
3		$\begin{array}{r} \text{Si} + 8 \\ 0 \quad \quad - 10 \\ \hline \quad \quad - 2 \end{array}$	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{2-} \leftrightarrow [\text{SiO}_3]^{-1}$
4	red tridimensional	$\begin{array}{r} \text{Si} + 4 \\ 0 \quad \quad - 4 \\ \hline \quad \quad 0 \end{array}$	$[\text{SiO}_2]^0$

Fig.1.4.2. Estructuras de los silicatos¹⁷.

¹⁶ Brostow, W. *Science of materials*. Robert E. Krieger Publishing Company. 1985.

¹⁷ Azaroff, L. V. *Introduction to solids*. Mc Graw-Hill, 1960

En el caso de que todos los átomos de oxígeno estén compartidos, y por tanto la carga está neutralizada, se tiene una red tridimensional denominada sílice o dióxido de silicio (SiO_2).

Cabe mencionar, que el enlace entre las unidades estructural de SiO_4^{4-} pueden ser con ordenamiento de corto alcance (aleatorio) formando estructuras de tipo amorfo o vítreas, como se muestra en la fig. 1.4.3.

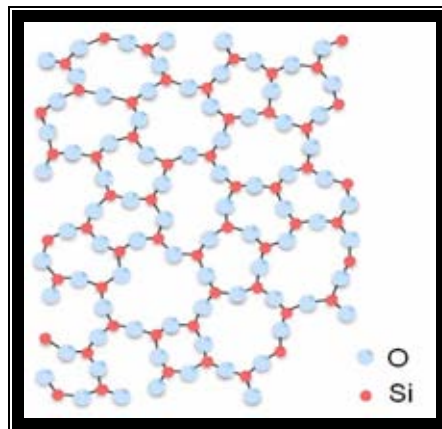


Fig.1.4.3. Estructura de silicio.

Dentro los diversos silicatos, se encuentran los materiales cerámicos formados por litio, entre los cuales se pueden mencionar al Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 y $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, entre otros.

1.5 ESTABILIDAD TÉRMICA DE LOS MATERIALES CERÁMICOS DE LITIO

Se han publicado trabajos de investigación en donde se ha estudiado la estabilidad térmica de diferentes cerámicos de litio ^{18,19}. Uno de estos trabajos fue hecho sobre el metazirconato de litio (Li_2ZrO_3)¹⁸ en forma de pastilla.

El objetivo de este trabajo consistía en estudiar detalladamente la estabilidad térmica del Li_2ZrO_3 . Una fase de Li_2ZrO_3 metastable tetragonal fue sintetizada a bajas temperaturas, que se recrystaliza en una estructura monoclinica cuando la temperatura es aumentada por arriba de los 800 °C.

El tratamiento térmico al que fueron sujetas las pastillas de Li_2ZrO_3 fue a diferentes temperaturas y tiempos como se muestra en la tabla 1.5.1:

Temperatura (° C)	Tiempo (minutos)						
500	240						
600	240						
700	240						
800	240						
900	3	5	10	20	30	40	60
	120	180	240	300	360	420	
1000	240						
1100	420					2880	

Tabla 1.5.1. Proceso térmico de las pastillas de Li_2ZrO_3 ¹⁸.

¹⁸ Pfeiffer, H., Knowles, K. M., *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2433–2443.

¹⁹ Cruz, D., Bulbulian, S., Lima, E., Pfeiffer, H., *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 909–916.

El tratamiento térmico a 900 °C mostró que las pastillas de Li_2ZrO_3 eran estables a esta temperatura durante 3 horas. Para tratamientos térmicos más largos a 900 °C, el Li_2ZrO_3 perdió por sublimación litio de la superficie de las pastillas en forma de óxido de litio (Li_2O), descomponiéndose a ZrO_2 , como se observa en la reacción 1.5.1. Un comportamiento similar, pero más rápido, de descomposición fue encontrado a temperaturas más altas.



Las pastillas tratadas térmicamente a 1400 °C durante 48 horas produjeron una capa de ZrO_2 de 170 μm de espesor sobre la superficie de las pastillas. Estableciendo la pérdida de óxido de litio del Li_2ZrO_3 en términos de un modelo controlado por difusión. La energía de activación para esta descomposición de Li_2ZrO_3 a ZrO_2 , se estimó de 210 kJ/mol.

En la fig. 1.5.1, se muestran las micrografías generadas al calcinar las pastillas de Li_2ZrO_3 , por un tiempo de 420 minutos a diferentes temperaturas. La superficie de la muestra calcinada a 1100 °C por 420 minutos llegó a ser notablemente más rugosa (fig. 1.5.1.B), con formas poliédricas, al analizarla por XRD se encontró que contenían 60 % de ZrO_2 , en la región de la superficie. En cambio la pastilla calcinada a 900 °C (fig. 1.5.1.A), presenta forma poliédricas pero con una textura lisa y bordes redondos.

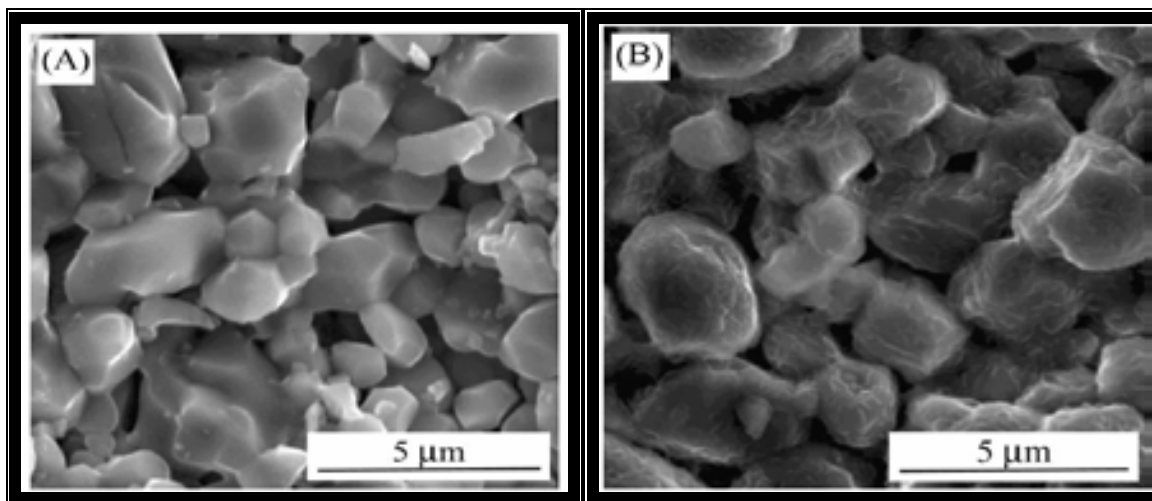


Fig. 1.5.1. Micrografías de las pastillas de Li_2ZrO_3 después del tratamiento térmico durante 420 min a diferentes temperaturas. (A) Pastilla de Li_2ZrO_3 después del tratamiento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ y (B) Pastilla de Li_2ZrO_3 después del tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ¹⁸.

En la fig. 1.5.2, se muestran las micrografías originadas por microscopía electrónica de barrido de la sección transversal de la pastilla de Li_2ZrO_3 , después del tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas. En las tres imágenes se puede apreciar la formación de poros debido a la sublimación del Li_2O , en la superficie presentan una morfología con textura rugosa y de forma poliédrica con bordes redondos.

El litio no puede ser detectado por difracción de rayos X, debido a su bajo número atómico, por esto se analiza la pastilla de Li_2ZrO_3 por microscopía electrónica de barrido utilizando electrones retrodispersos (ver sección 2.3.2); se puede observar la formación de dos fases correspondientes al Li_2ZrO_3 y al ZrO_2 . De la misma forma se perciben estas fases por medio de electrones secundarios los cuales se aprecian en las figuras. 1.5.2 (B) y 1.5.2 (C).

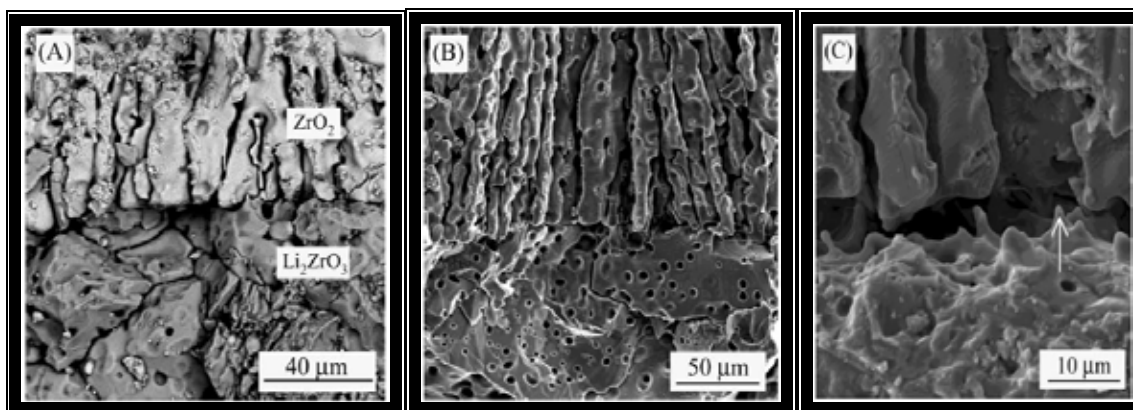


Fig. 1.5.2. Micrografías de la sección transversal de la pastilla de Li_2ZrO_3 después del tratamiento térmico a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas. (A) Imagen generada por electrones retrodispersados en la interface entre Li_2ZrO_3 y la superficie de ZrO_2 . (B) Imagen generada por electrones secundarios en la región transversal de la pastilla. (C) Imagen originada por medio de electrones secundarios donde se muestra la interface $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-ZrO}_2$ ¹⁸.

Además, de este trabajo también se tiene reportado otro trabajo de investigación en el que se estudio a los silicatos de litio térmicamente en forma de polvos. El trabajo se titula, “El análisis cinético y la estabilidad térmica de los silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3)”¹⁹.

Este trabajo intenta estudiar, más a profundidad, la estabilidad térmica del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) y ortosilicato de litio (Li_4SiO_4) en forma de polvos. Los cambios en la estructura y la composición de Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 , debido a tratamientos térmicos, fueron analizados para obtener información cinética y estructural sobre sus procesos de descomposición térmicos.

El Li_2SiO_3 presenta una estructura cristalina ortorrómbica²⁰, con un $a=0.9392\text{ nm}$, $b=0.5397\text{ nm}$, $c=0.4660\text{ nm}$, mientras Li_4SiO_4 muestra una estructura monoclinica²¹ con un $a=0.5297\text{ nm}$, $b=0.6101\text{ nm}$, $c=0.5150\text{ nm}$ y $\beta=90.25^\circ$.

²⁰ Hesse K., *Acta Cryst. B* 33 (1977) 901–902.

²¹ McMurdie H.F., *Powder Diffr.* 1 (1986) 334–339.

Además, en el diagrama de fases de $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ indica que el Li_4SiO_4 y el Li_2SiO_3 comienzan a fundirse a temperaturas ligeramente más altas que $1000\text{ }^\circ\text{C}$, como se puede observar en la fig. 1.5.3; dicho diagrama ofrece información termodinámica, pero no cinética, por lo que el trabajo realizado por Cruz y colaboradores¹⁸ se enfoca en la parte cinética, de estos materiales en forma de polvo.

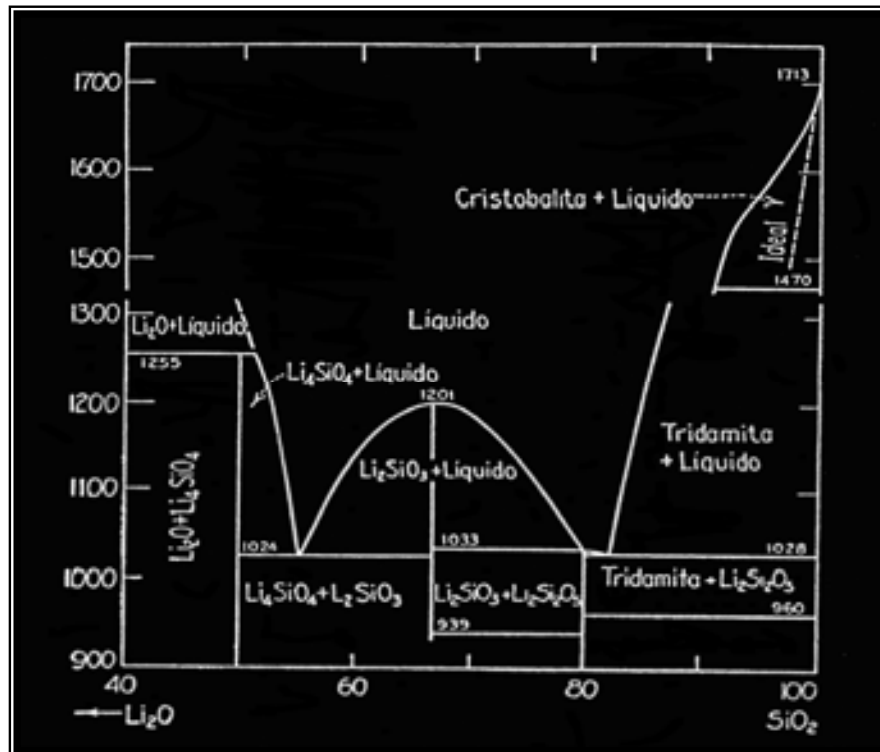


Fig. 1.5.3. Diagrama de fases sistema $\text{LiO}_2-\text{SiO}_2$ ²².

Al llevar a cabo el análisis cinético del proceso térmico Cruz y colaboradores¹⁹ obtuvieron difractogramas representativos de cada parte del tratamiento térmico que sufrieron los polvos de Li_2SiO_3 , obteniendo la figura 1.5.4, en el cual se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras de Li_2SiO_3 antes de cualquier tratamiento térmico coinciden con el JCPDS²³ (archivo No. 29-0829), en el cual el plano (111) produce el pico más intenso a 26.97° .

²² Levin E., Robbins C. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, 1979.

²³ De sus siglas en inglés Joint Committee of Powder Diffraction Standard.

Por otra parte, después del tratamiento térmico a 1100°C, la intensidad de este pico decrece de 100% a 72%. Aquí el pico (200) a 18.87°, es el más intenso. El segundo patrón coincide con el JCPDS (archivo No. 29-0828), el cual también corresponde al Li_2SiO_3 . Ambos archivos del JCPDS reportan el mismo grupo espacial ($\text{Cmc}2_1$), y los parámetros de la celda son aproximadamente el mismo. Por lo tanto, las diferencias entre las dos estructuras son solo debidas a un tratamiento térmico que puede producir un efecto de orientación preferencial (existe una texturización debido a la orientación no aleatoria de los cristales), sobre el material.

De hecho este efecto fue dramáticamente favorecido a altas temperaturas (1200 a 1400 °C), como se muestra en la figura 1.5.4. En ambos casos, el pico (111) ha prácticamente desaparecido y solo los picos (200) y (020) son detectables.

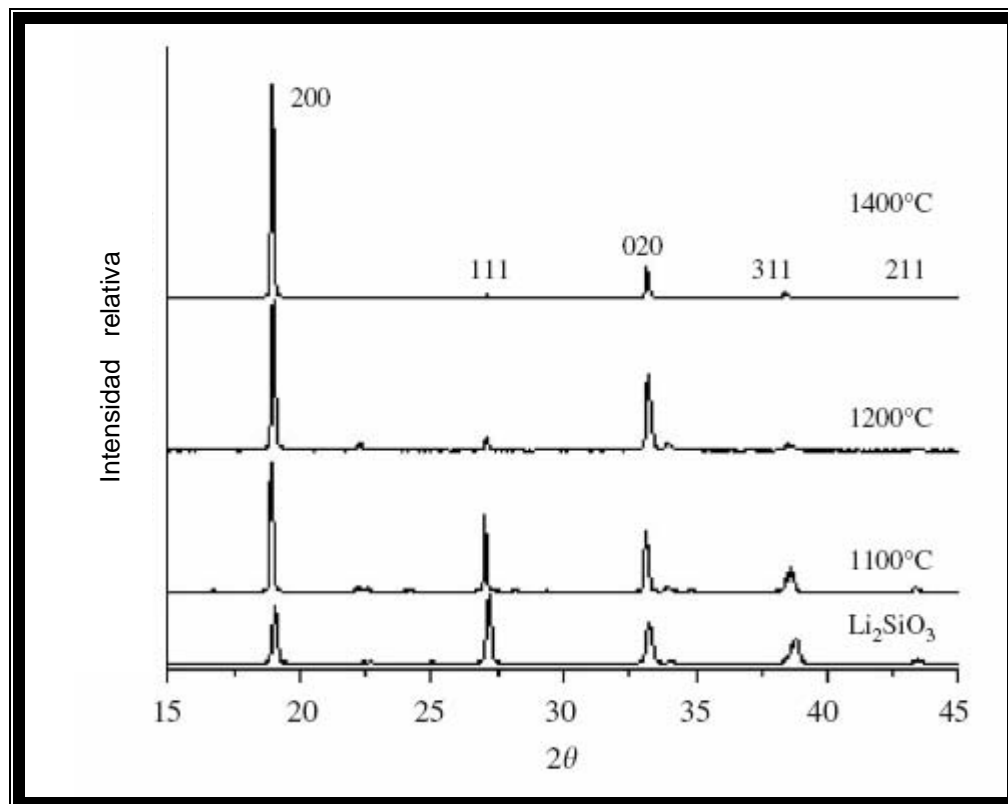


Fig. 1.5.4. Difractogramas de los polvos de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a diferentes temperaturas durante 2 horas¹⁹.

La muestra tratada térmicamente a 1400°C por 4h fue analizada por microscopía electrónica de barrido (Fig. 1.5.5). Este estudio mostró la formación de filamentos, donde su longitud varió de unos cuantos micrones hasta cientos de ellos.

Por lo tanto los resultados de la caracterización por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido confirmaron que el tratamiento térmico esta promoviendo la unión de varias cadenas de Li_2SiO_3 , resultando en la formación de una orientación preferencial.

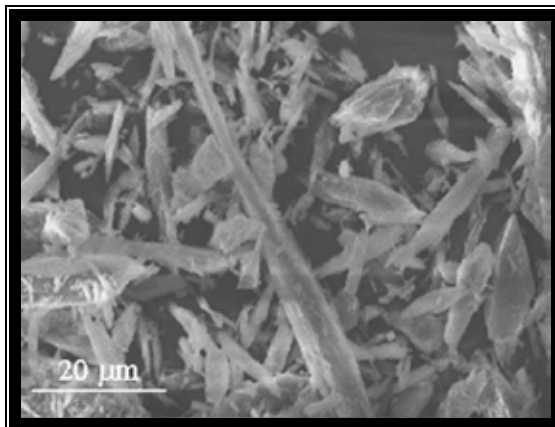


Fig. 1.5.5. Micrografía de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a 1400 °C por 4 horas¹⁹.

La estructura del $(\text{SiO}_3)^{2-}$ silicato es lineal, como una cadena producida por “n” número de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedros unidos por dos átomos de oxígeno entre ellos (ver fig. 1.4.2). Así varias de estas cadenas de Li_2SiO_3 deben de estar unidas, produciendo los filamentos. Dentro de las conclusiones de dicha investigación se menciona que el Li_2SiO_3 presenta un nivel de estabilidad térmica muy alta. Este material no se descompuso, y sólo presento una orientación preferencial por la unión de varios $(\text{SiO}_3)^{2-}$ en forma de cadenas.

1.6 HIPÓTESIS

Se conoce que la estabilidad térmica del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) en forma de polvo es alta a temperaturas entre 900 y 1200 °C, donde el material no se descompone solo presenta la generación de una orientación preferencial en sus cristales.

Se esperaría que si ahora el material estuviera consolidado en forma de pastilla y se llevara a cabo el tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos, este material no sufriera orientación preferencial debido a efectos estéricos y de presión en el interior del material. Sin embargo, el incremento de presión interna, podría favorecer la sublimación del litio, con la subsecuente descomposición térmica del Li_2SiO_3 .

Por lo que, la estabilidad térmica de los materiales puede cambiar si este esta en forma de polvo o consolidado, debido a efectos como la presión de vapor generada en los puntos triples e interfaces.

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 OBJETIVO GENERAL

En el presente trabajo de tesis se planea estudiar el efecto térmico del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) consolidado en forma de pastillas. Para ello, se plantea sintetizar el Li_2SiO_3 , elaborar pastillas del mismo y realizar un estudio de su composición y morfología a diferentes temperaturas y tiempos de calcinación.

1.7.2 OBJETIVOS PARTICULARES

1. Sintetizar el Li_2SiO_3 por el método de coprecipitación
2. Elaborar pastillas de Li_2SiO_3 para estudios térmicos.
3. Calcinar las pastillas de Li_2SiO_3 a diferentes temperaturas y tiempos.
4. Caracterizar las pastillas Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

A continuación se presenta el método de síntesis del metasilicato de litio (Li_2SiO_3), el procedimiento con que se llevo a cabo el tratamiento térmico a diferentes temperaturas y tiempos, así como, las diferentes técnicas de caracterización que fueron utilizadas y el fundamento de cada una de estas.

2.1 SÍNTESIS DE Li_2SiO_3 POR EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN

El método de coprecipitación es una técnica que consiste en la precipitación simultánea de dos o más sustancias solubles. La coprecipitación puede ocurrir por medio de varios mecanismos como formación de soluciones sólidas o inclusión, adsorción superficial y oclusión.

La preparación de materiales por este método se realiza solubilizando los reactivos en un medio acuoso u orgánico con agitación. Posteriormente, la solución se calienta para evaporar el disolvente y producir el precipitado. Usando este método, es posible lograr un alto grado de homogenización, además de un pequeño tamaño de partícula y un aumento en la velocidad de reacción²⁴.

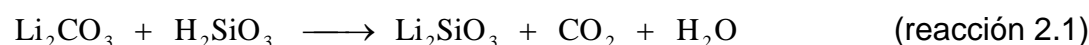
Para la realización de la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos (tabla 2.1.1.):

²⁴ West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons, 1984.

REACTIVO	FÓRMULA	MARCA	PUREZA
Ácido silícico	H ₂ SiO ₃	JT BAKER	87.3 ²⁵ %
Carbonato de litio	Li ₂ CO ₃	SIGMA-ALDRICH	99 %

Tabla 2.1.1. Relación de reactivos para la síntesis de Li₂SiO₃.

La siguiente reacción es la esperada al utilizar estos reactivos:



A continuación se presenta el balance estequiométrico que representa la síntesis de el Li₂SiO₃ :

Reacción		Li ₂ CO ₃	+	H ₂ SiO ₃	→	Li ₂ SiO ₃	+	CO ₂	+	H ₂ O
C* _o	(g)	0.9151		0.9993						
C _o	(g)	0.9059		0.8744						
n _o	(mol)	0.0123		0.0112						
n _r	(mol)	0.0112		0.0112						
n _f	(mol)	0		0		0.0112		0.0112		0.0112
n _i	(mol)	0.0011		0		0.0112		0.0112		0.0112
C _i	(g)	0.0813		0		1.0076		0.4937		0.2018
C _{real}	(g)					0.8941				

Rendimiento de la reacción (%) = 88.74

Donde:

C* _o : Reactivo impuro	n _f : Moles que se forman teóricos
C _o : Reactivo puro	n _i : Moles finales teóricos
n _o : Moles iniciales	C _i : Gramos finales teóricos
n _r : Moles que reaccionan teóricos	C _{real} : Gramos reales

²⁵ Ensayo (como SiO₂). El resto corresponde a H₂O.

La parte experimental consistió en disolver el Li_2CO_3 en agua destilada con ayuda de agitación magnética, cuando esta mezcla era homogénea se agregó el y se continuo agitando entre 2 y 3 horas.

Después se evaporó el agua manteniendo la solución a una temperatura de entre 60 y 70°C evitando sobrepasar esta ultima, para evitar pérdidas de material por ebullición de la solución y consecuentemente la pérdida, por proyección explosiva de los reactivos.

Al terminar el secado se obtuvo un polvo agregado que se pulverizó en un mortero de agata. A continuación, el material pulverizado se calcina en una mufla Thermolyne Furnace modelo 48000 (fig. 2.1.1), durante 6 horas a una temperatura de 850 °C.

Cabe mencionar que se agregó un 10 % en exceso del reactivo de carbonato litio para compensar las posibles pérdidas que se podrían tener al trabajar con altas temperaturas, debido a la sublimación del litio en forma de óxido de litio (Li_2O)²⁶, esto ocurre a temperaturas igual o mayores a 700 °C.



Fig. 2.1.1 Mufla Thermolyne Furnace modelo 48000.

²⁶ Pfeiffer, H., Bosch, P. Bulbulian, S. J. Nucl. Mater. 257 (1998) 309-317.

2.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS PASTILLAS DE Li_2SiO_3

Con la ayuda de una prensa hidráulica se elaboraron pastillas de Li_2SiO_3 , utilizando una pastilladora marca Sigma-Aldrich (fig. 2.2.1). Se aplicó una presión de 5 ton/cm^2 por 1 minuto para cada pastilla. Se obtuvieron pastillas con dimensiones de 2.9 mm de diámetro por 1.25 mm de espesor y con un peso de 0.3 gramos.



Fig.2.2.1. Pastilladora marca Sigma-Aldrich. 13mm KBr.

El tratamiento térmico al que fueron sujetas las pastillas de Li_2SiO_3 fue a cuatro temperaturas diferentes en seis tiempos de calcinación; como se indica en la tabla (2.2.1):

Temperatura (° C)	Tiempo (horas)					
	4	8	12	16	24	48
900	4	8	12	16	24	48
950	4	8	12	16	24	48
1000	4	8	12	24	36	48
1020	4	8	12	24	36	48

Tabla 2.2.1. Proceso térmico.

Se escogieron esas temperaturas basados en el comportamiento que se conocía del metasilicato de litio en polvos, para poder comparar el análisis. Se eligió la temperatura máxima de 1020 °C debido a que aproximadamente a la temperatura de 1033 °C el metasilicato de litio empieza a fundirse, de acuerdo al diagrama de fases de la fig. 1.5.3.

2.3 CARACTERIZACIÓN

Una vez terminado el proceso térmico, las pastillas de Li_2SiO_3 fueron caracterizadas primero por difracción de rayos X para conocer si existía la presencia de otra fase y que comportamiento se estaba dando durante el proceso térmico.

En segundo lugar se caracterizó por microscopía electrónica de barrido. Se eligió esta técnica porque era importante conocer la topología (características de la superficie) y morfología (forma y tamaño de las partículas) en las pastillas de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico. Dichas caracterizaciones se hicieron sobre la superficie de la pastilla es decir, sobre la parte superior que recibió el tratamiento térmico y que no estuvo en contacto con la base de la mufla.

Cabe señalar que se hizo la caracterización de la sección transversal de la pastilla por medio de SEM. El corte transversal se llevó a cabo de forma vertical en la pastilla como se indica en la figura 2.3.1

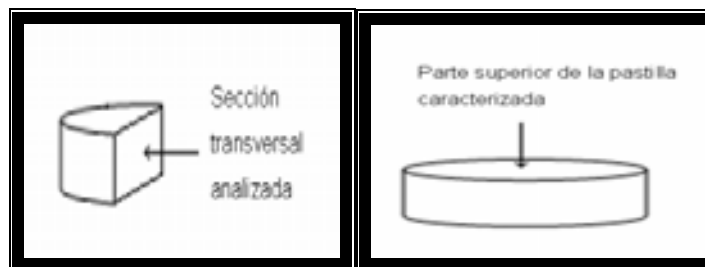


Fig.2.3.1. Corte transversal de la pastilla.

2.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los rayos X también pueden ser utilizados para explorar la estructura de la materia cristalina mediante experimentos de difracción de rayos X por ser su longitud de onda similar a la distancia entre los átomos de la red cristalina. La difracción de rayos X es una de las herramientas más útiles en el campo de la cristalografía.

La difracción de rayos X (XRD, de sus siglas en inglés)²⁷, es una técnica que consiste en hacer incidir un haz de rayos X en el compuesto sujeto a estudio. Los rayos X son una radiación electromagnética de la misma naturaleza que las ondas de radio, las ondas de microondas, los rayos infrarrojos, la luz visible, los rayos ultravioleta y los rayos gamma.

La energía de los rayos X se encuentra entre la radiación ultravioleta y los rayos gamma producidos naturalmente, ya que son producto de la desaceleración rápida de electrones muy energéticos (del orden 1000eV) al chocar con un blanco metálico. Según la mecánica clásica, una carga acelerada emite radiación electromagnética, de este modo, el choque produce un espectro continuo de rayos X (a partir de cierta longitud de onda mínima). Sin embargo experimentalmente, además de este espectro continuo, se encuentran líneas características para cada material.

La producción de rayos X se da en un tubo anódico que puede variar dependiendo de la fuente de electrones y puede ser de dos clases: tubos con filamento o tubos con gas.

²⁷ Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1967.

El tubo con filamento es un tubo de vidrio al vacío en el cual se encuentran dos electrodos en sus extremos. El cátodo es un filamento caliente de tungsteno y el ánodo es una lámina de cobre en el cual esta inmerso el blanco. El ánodo es refrigerado continuamente mediante la circulación de agua, pues la energía de los electrones al ser golpeados con el blanco, es transformada en energía térmica en un gran porcentaje.

Los electrones generados en el cátodo son enfocados hacia un punto en el blanco (que por lo general posee una inclinación de 45°) y producto de la colisión los rayos X son generados. Finalmente el tubo de rayos X posee una ventana la cual es transparente a este tipo de radiación elaborada en berilio o mica.

En el fenómeno de difracción se hace incidir un haz (de electrones, neutrones, rayos X) sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos definidos por sus índices de Miller (h,k,l) y separados una distancia d. Cada plano refleja una porción de la radiación. El haz incidente forma un ángulo θ sobre la familia de planos, entonces únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieran aditivamente (fig. 2.3.1.1). Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda (λ), representado por la ley de Bragg (ec. 2.3.1.1):

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta \quad (\text{ec. 2.3.1.1})$$

Siendo la longitud de onda de los electrones muy pequeña esta ley se satisface para ángulos θ muy pequeños, es decir rayos casi paralelos a los planos cristalinos⁴.

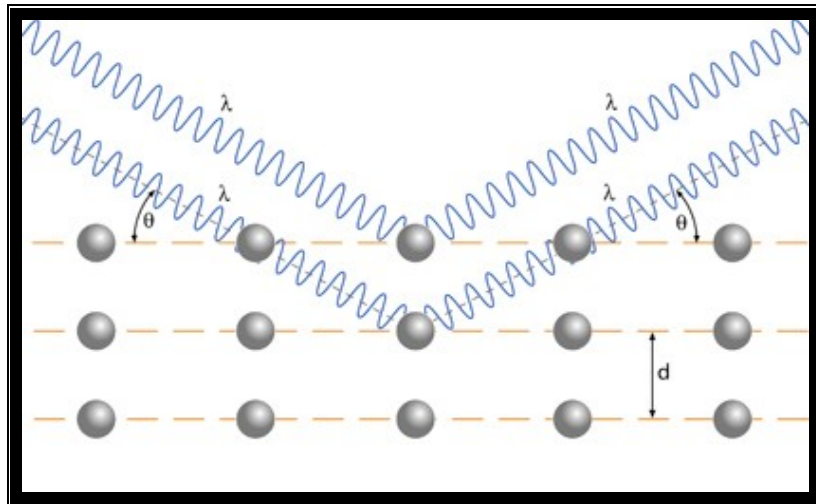


Fig. 2.3.1.1. Esquema que representa la ley de Bragg.

Para el estudio de XRD, en este trabajo se empleó un difractómetro de la marca Bruker axs, modelo Advance D8 (fig. 2.3.1.2) que se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Las condiciones de medición de XRD fueron: intervalo de medición de 15 a 60 ° en 2θ , el tamaño de paso fue de 0.016°, con un tiempo de medición para cada punto de 0.5 segundos y un tiempo total de medición de 26 minutos para cada muestra a analizar. Se utilizó este equipo con el fin de conocer la composición química de cada una de las pastillas después del tratamiento térmico. Identificación de los compuestos usando la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard).

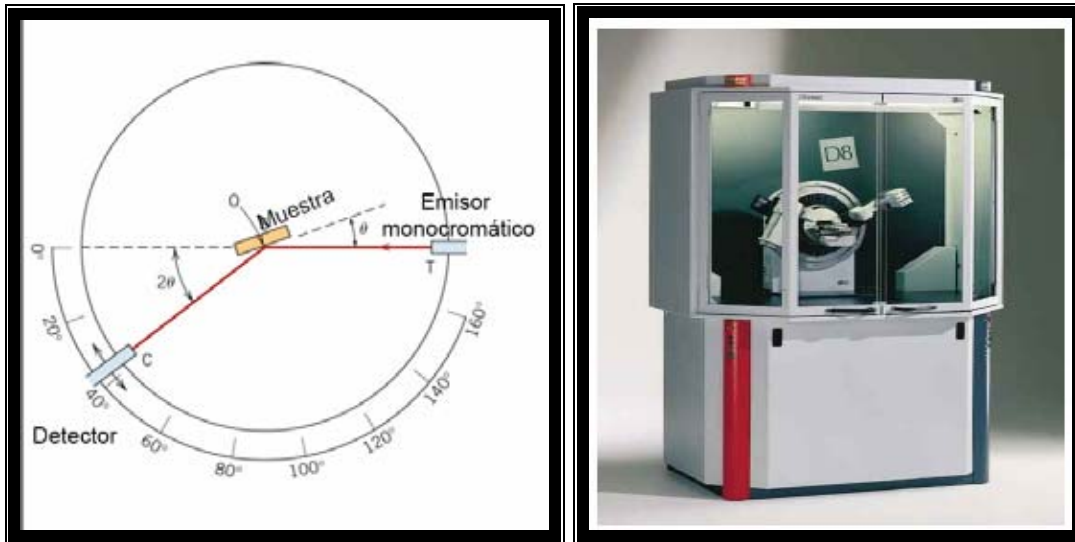


Figura 2.3.1.2. Difractor Bruker D8.

2.3.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Un microscopio electrónico es aquél que utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor.

El microscopio electrónico de barrido (SEM, de sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

La técnica consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del SEM y retirar todo el aire que se encuentra dentro de ella. De manera inmediata se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra. Los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones.

Las bobinas ubicadas bajo el arreglo de lentes dirigen al haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de tal forma que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra que se encuentra en la base de la cámara de vacío. Los electrones que golpean la muestra salen difractados hacia el detector.

Este último, capta la señal y la manda a un procesador donde se convierte en imagen²⁸ (fig. 2.3.2.1).

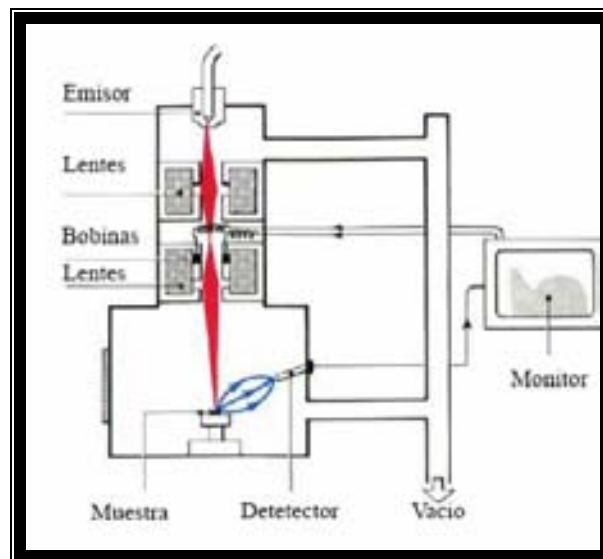


Fig 2.3.2.1. Diagrama de un equipo de SEM.

²⁸ Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin E. *Scanning Electrón Microscopy and X-ray Microanálisis*. Plenum, 1981.

Por lo que la muestra, es explorada por un haz de electrones finamente focalizado y la señal de intensidad de los electrones retrodispersos es traducida a imagen. La interacción de los electrones primarios del haz con el cuerpo sólido puede definirse a través de procesos de dispersión elásticos e inelásticos, los cuales procuran diferentes informaciones sobre la materia expuesta al haz.

Como procesos de dispersión elásticos se entiende aquellos en los que el electrón conserva su energía. Si el haz de electrones da contra el objeto, entonces una parte de los electrones es dispersada en los átomos del mismo.

Los electrones dispersos abandonan nuevamente el objeto y pueden ser medidos como electrones retrodispersados. Debido a que el coeficiente de retrodispersión (número de los electrones retrodispersos), depende del número atómico del material del objeto, pueden ser utilizados para el análisis de dicho material.

La dispersión elástica esta condicionada a la periodicidad del cristal. Por causa de la naturaleza de onda de los electrones se da, de manera análoga a la difracción de rayos X en cristales, también una difracción de las ondas del electrón en el objeto, si éste muestra una estructura periódica. Esto lleva a una intensificación o a una debilitación de señal de los electrones retrodispersos a determinados ángulos entre el haz de electrones y el objeto. Tales efectos de canalización condicionados por la rejilla del cuerpo sólido, pueden utilizarse para la determinación de orientaciones cristalinas, pero también para la investigación de defectos en zonas cercanas a la superficie.

La dispersión inelástica, o sea la dispersión del electrón en condiciones de entrega de energía al copartícipe de dispersión, lleva a una gran cantidad de señales secundarias. Por medio de la dispersión inelástica en la envoltura de electrones de los átomos del objeto, se da lugar a la liberación de una gran cantidad de electrones secundarios.

Los electrones secundarios de baja energía (0-50 eV), solo pueden abandonar el objeto si son generados en una capa muy delgada por debajo de la superficie. De ahí, que ellos ofrezcan la mejor resolución lateral y sean predominantemente utilizados para la reproducción de la superficie de un objeto²⁹.

Para el estudio de SEM, en este trabajo se empleó un microscopio de la marca Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440 (fig. 2.13) que se encuentra en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. Donde el objetivo era analizar el tamaño de partícula y morfología de las muestras obtenidas durante el tratamiento térmico. Para asegurar la conductividad en nuestras pastillas se tuvieron que recubrir de oro, para poder ser analizadas en el SEM.



Fig. 2.3.2.2. Microscopio Electrónico de Barrido. Leica-Cambridge modelo Stereoscan 440.

²⁹ Zehe, A., Thomas, A. *Tecnología epitaxial de silicio*. Intercon Verlagsgruppe. 2000.

CAPÍTULO III**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En esta sección se presentan los resultados y el análisis realizado de la síntesis de Li_2SiO_3 , así como su caracterización y el comportamiento que presentó durante los diferentes tratamientos térmicos.

3.1 SÍNTESIS DEL Li_2SiO_3 **3.1.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

El polvo de Li_2SiO_3 que se obtuvo en la síntesis por coprecipitación se caracterizó por XRD, antes de llevar a cabo la formación de las pastillas para confirmar que se tenía el producto deseado.

Como se puede observar en la fig.3.1.1, se tiene el difractograma de la muestra. El patrón de difracción obtenido, concordó con la tarjeta 30-0766 de la base de datos JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards), el cual corresponde al Li_2SiO_3 .

Además, se puede observar la presencia de la fase ortosilicato de litio (Li_4SiO_4), la cual se encuentra presente por un exceso de litio que contribuye a su formación, la cual luego se ve contrarrestada durante el tratamiento térmico, debido a que a temperaturas mayores de 700 °C el litio se sublima, y la presencia de esta fase va disminuyendo, hasta desaparecer.

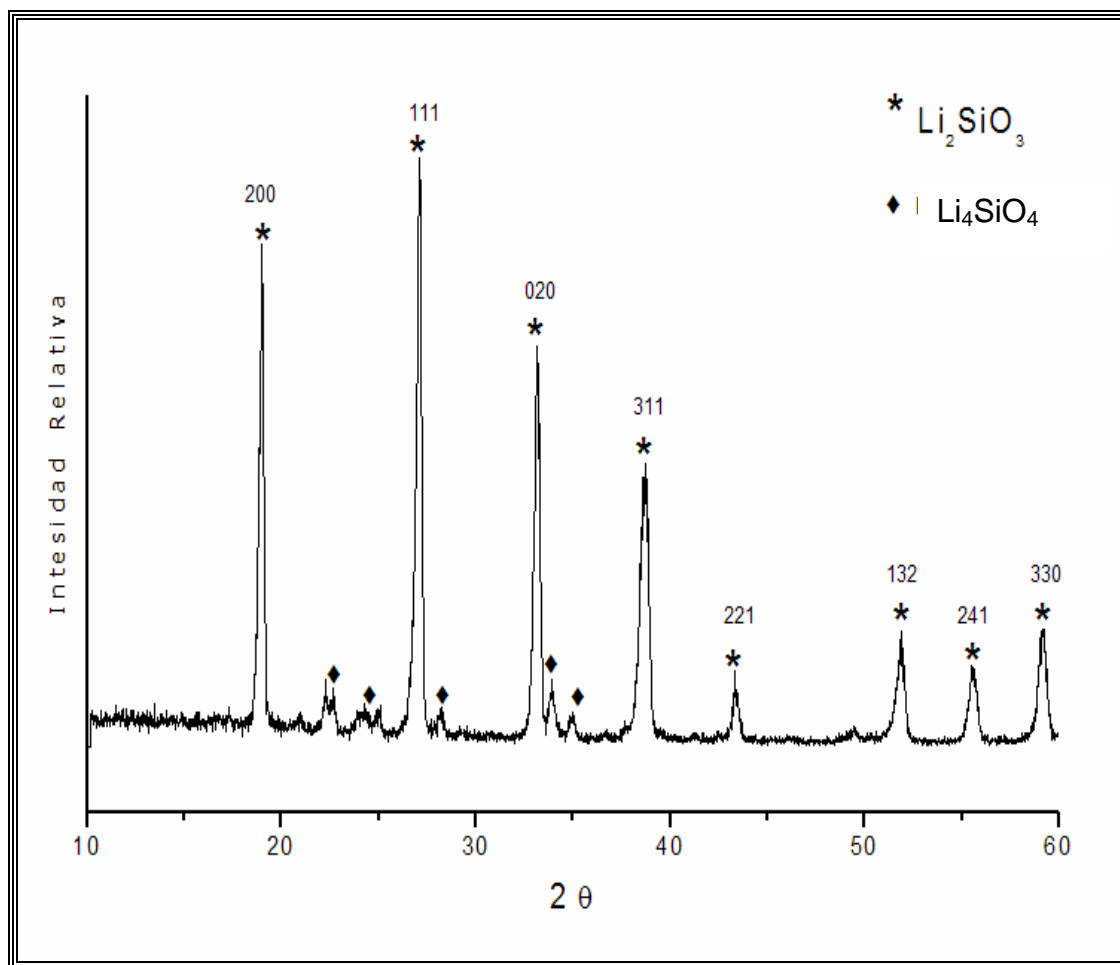


Figura 3.1.1 Difractograma de la muestra de la síntesis de Li_2SiO_3 .

Por el método de coprecipitación, se pudo obtener el Li_2SiO_3 , por lo que este mismo método se utilizó para producir el Li_2SiO_3 en cantidades mayores; y así preparar las pastillas para realizar los estudios de estabilidad térmica a diferentes temperaturas y tiempos.

3.2 TRATAMIENTO TÉRMICO DE LAS PASTILLAS DE Li_2SiO_3

Una vez obtenidas las pastillas con dimensiones uniformes se prosiguió a caracterizarlas térmicamente de acuerdo a las temperaturas y tiempos establecidos (ver tabla 2.2.1).

Cabe mencionar que solo se llevó el análisis hasta la temperatura de 1020 °C, debido a que se realizó una prueba a 1050 °C pero a las cuatro horas la muestra se funde, debido a que aproximadamente a la temperatura de 1033 °C presenta cambio de fase, por lo que se decidió hacerlo hasta 1020 °C.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS DE Li_2SiO_3 POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Para tener una base en nuestro análisis se caracterizó una pastilla de Li_2SiO_3 , sin tratamiento térmico, el difractograma obtenido se muestra en la fig.3.3.1.

Se puede observar, comparando la fig.3.1.1 con la fig. 3.3.1, un cambio notorio en cuanto a la intensidad de los picos debido a que durante el prensado el esfuerzo mecánico (presión de 5 ton/cm²) produce cambios en la orientación de los cristales, originando una orientación preferencial sobre la superficie de la pastilla viéndose principalmente afectados la intensidad de los picos correspondientes a los planos (111) y (200), los cuales representan el 100 y 50 % respectivamente en la muestra antes del prensado y al llevarse a cabo este pasan de 100 al 50 % y de 50 al 5 % aproximadamente. En este caso el pico (311) fue el que presentó mayor intensidad, por lo que se puede asumir un cierto ordenamiento de los cristales de Li_2SiO_3 sobre esta dirección al ser prensado el material.

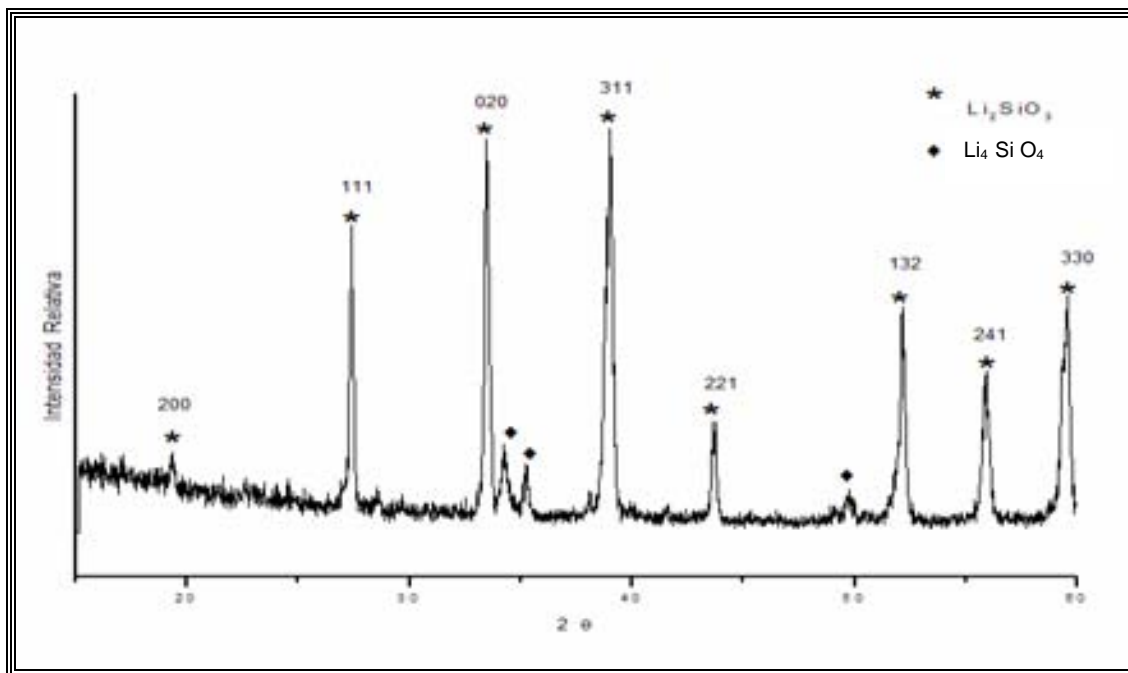


Figura 3.3.1. Difractograma de la pastilla de Li_2SiO_3 sin ningún tratamiento térmico.

Para conocer lo que sucedía en la superficie de la pastilla al llevarse a cabo el tratamiento térmico se caracterizó por medio de la técnica XRD, para conocer si existía otra fase o había cambios en la estructura del material.

Se fue caracterizando cada pastilla tratada térmicamente obteniendo una serie de difractogramas lo cuales arrojaron datos que son importantes, el más rescatable es el de que no se forma otra fase en las pastillas así que solo se ve una orientación preferencial. Como se explica en las siguientes secciones.

A continuación se muestran los difractogramas de cada una de las temperaturas a las que fueron tratadas las pastillas y los tiempos establecidos.

En las figuras 3.3.2 y 3.3.3, se puede observar el comportamiento que presentaron las pastillas de Li_2SiO_3 , al ser tratadas a una temperatura de 900 y 950 °C

respectivamente. En ambos casos, al comparar la tendencia de los picos estos no presentan alguna diferencia notoria, que indique que algo está ocurriendo por lo que no representa que a esta temperatura haya cambios significativos en las pastillas de Li_2SiO_3 .

Cabe señalar que el único cambio significativo presente en las figuras 3.3.2 y 3.3.3, fue la desaparición de la fase de Li_4SiO_4 , debido a una homogenización del cerámico y a la sublimación del exceso de litio. Se puede observar que esto ocurre desde las cuatro horas por lo que en caso de existir sublimación del litio por parte del Li_2SiO_3 se podría observar a tiempos más largos, lo cual no ocurre.

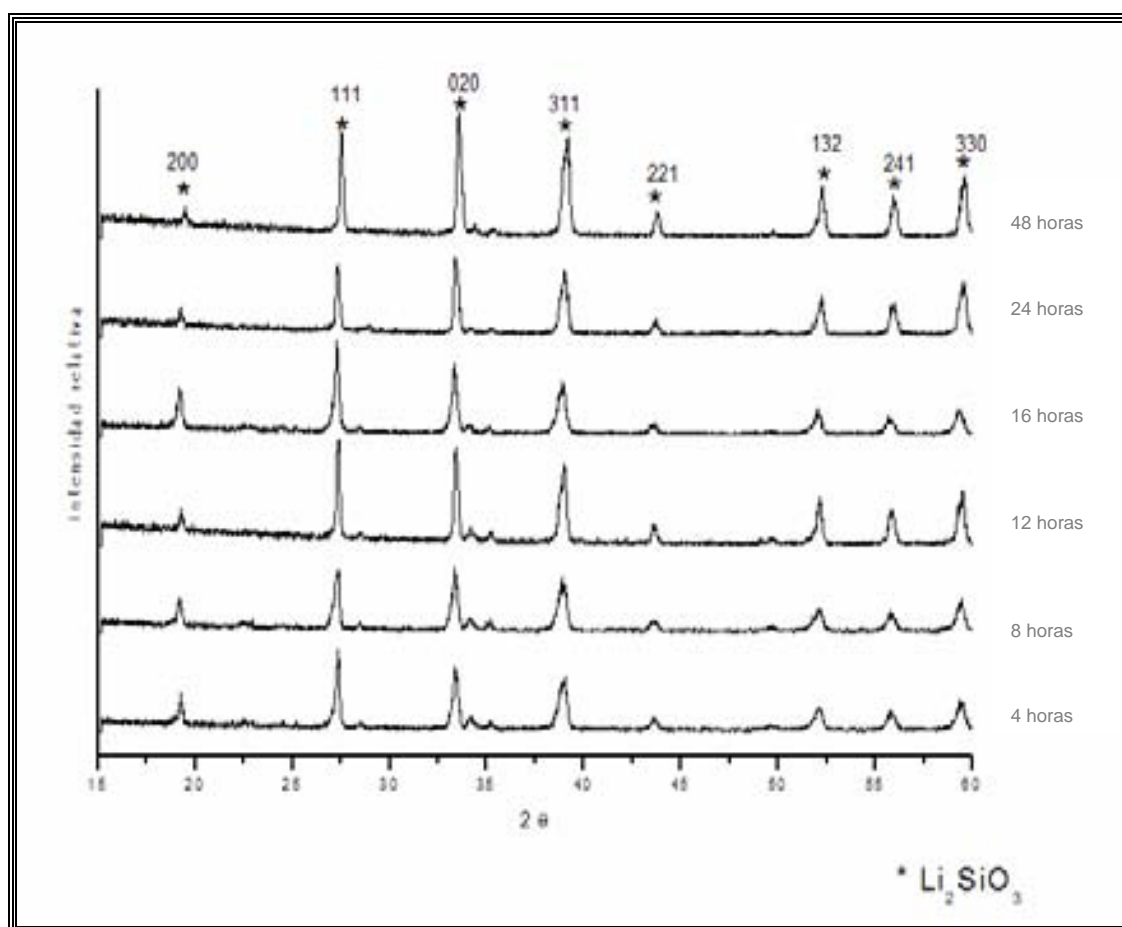


Figura 3.3.2. Diffractogramas de las pastillas de Li_2SiO_3 sujetas a tratamiento térmico de 900 °C a diferentes tiempos.

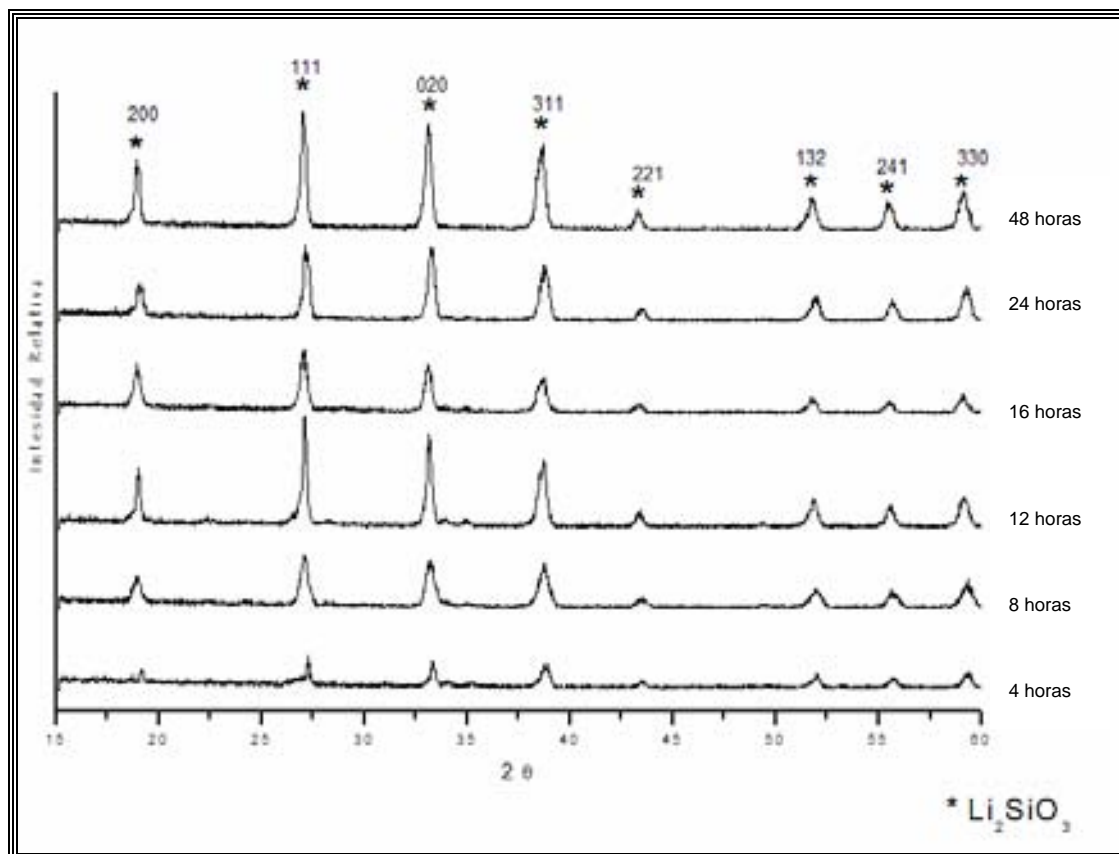


Figura 3.3.3. Difractogramas de las pastillas de Li_2SiO_3 sujetas a tratamiento térmico de $950\text{ }^\circ\text{C}$ a diferentes tiempos.

En la figura 3.3.4, se presentan los difractogramas de las pastillas de Li_2SiO_3 , al ser tratadas a una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Se puede observar en primer plano la obtención de picos dobles o triples, esto se debe a que durante el tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, las pastillas se deformaron físicamente, obteniéndose una superficie cóncava, lo cual originaba que durante la caracterización en el difractómetro los rayos X emitieran más señales originando los picos dobles o triples. De igual forma estos difractogramas se utilizaron para determinar cambios estructurales y/o de composición.

Al comparar la tendencia de los picos se observa que la intensidad que presenta el pico (330) aumenta conforme se incrementa el tiempo del tratamiento térmico estos representan cambios entre la orientación preferencial con respecto a algunos planos, lo cual indica que existe cambios en la superficie o en el interior de la pastilla.

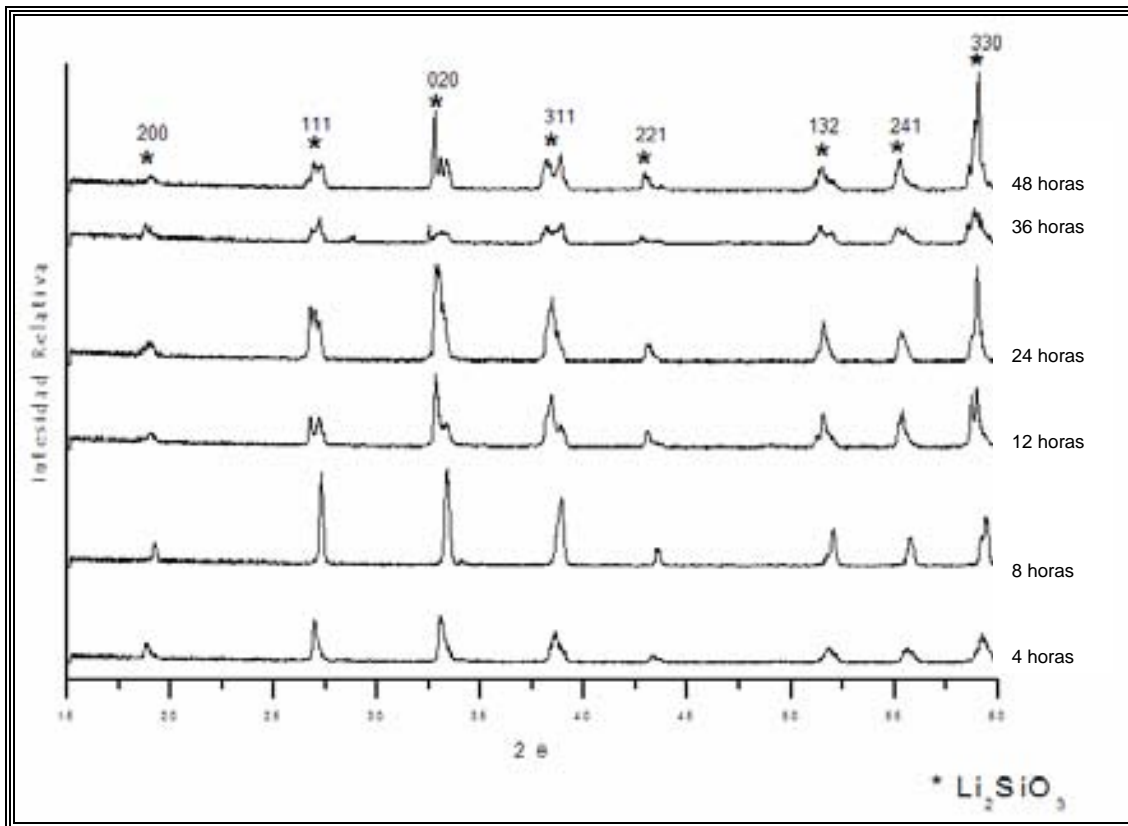


Figura 3.3.4. Difractogramas de las pastillas de Li_2SiO_3 sujetas a tratamiento térmico de 1000 °C a diferentes tiempos.

En la figura 3.3.5, se puede observar el comportamiento que presentaron las pastillas de Li_2SiO_3 , al ser tratadas a una temperatura de 1020 °C, el cual es muy similar al observado a 1000 °C. Al comparar la tendencia de los picos estos representan cambios en la orientación preferencial, los planos (111), (020) y (311) disminuyen la intensidad de sus picos, sin embargo, el pico (330) aumenta su intensidad, conforme aumenta la duración del tratamiento térmico.

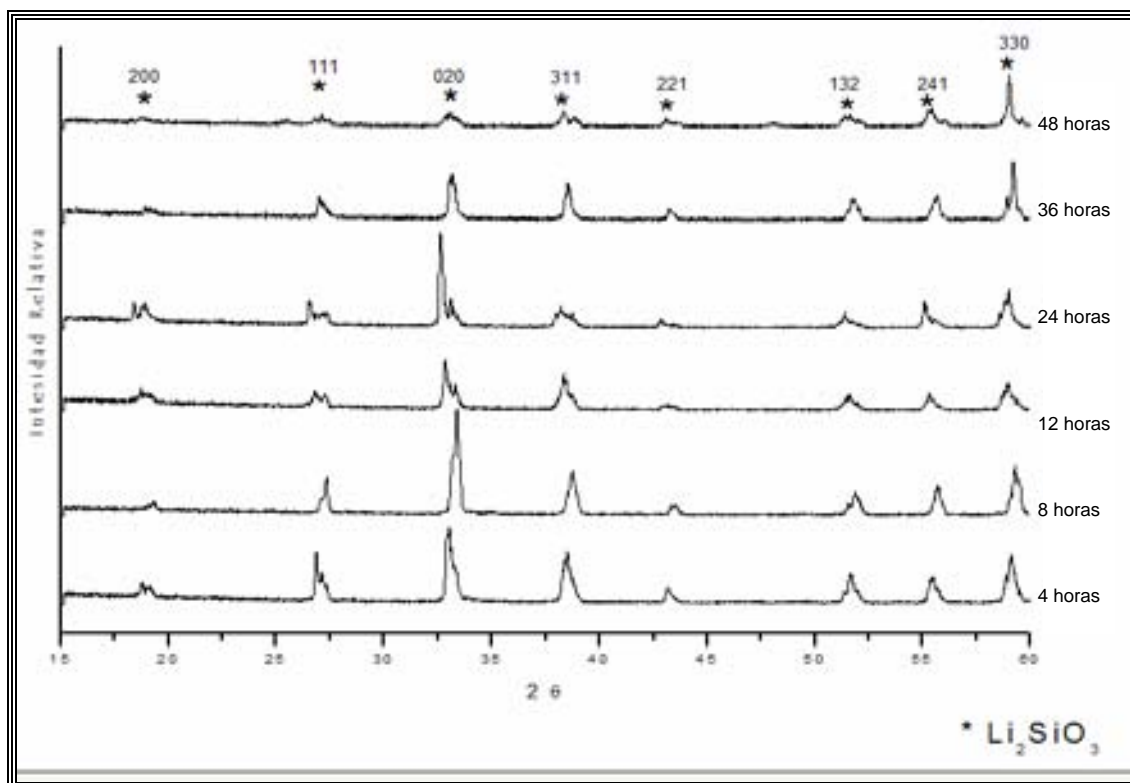


Figura 3.3.5. Difractogramas de las pastillas de Li_2SiO_3 sujetas a tratamiento térmico de 1020°C a diferentes tiempos.

Para tratar de establecer una tendencia del crecimiento y disminución entre las intensidades de los picos, y con ello determinar si existe algún crecimiento preferencial, se hizo una relación entre el plano (111), el cual corresponde al 100 % en el difractograma del Li_2SiO_3 (ver fig. 3.1.1), con respecto a los planos (200), (020) y (330), en donde se observan cambios notorios en los difractogramas antes presentados.

El comportamiento que se tuvo entre estos tres planos en relación al tiempo de calcinación se presenta en las figuras 3.3.6, 3.3.7 y 3.3.8.

En la fig. 3.3.6, se presenta la relación que la intensidad del pico (111) respecto a la intensidad del pico (200) durante el tratamiento térmico. Se puede observar que las variaciones que sufren la relación de las intensidades de dichos planos se mueven en un intervalo de 1 a 4 unidades. En este caso, no se puede establecer ningún tipo de tendencia o relación entre las intensidades de estos picos.

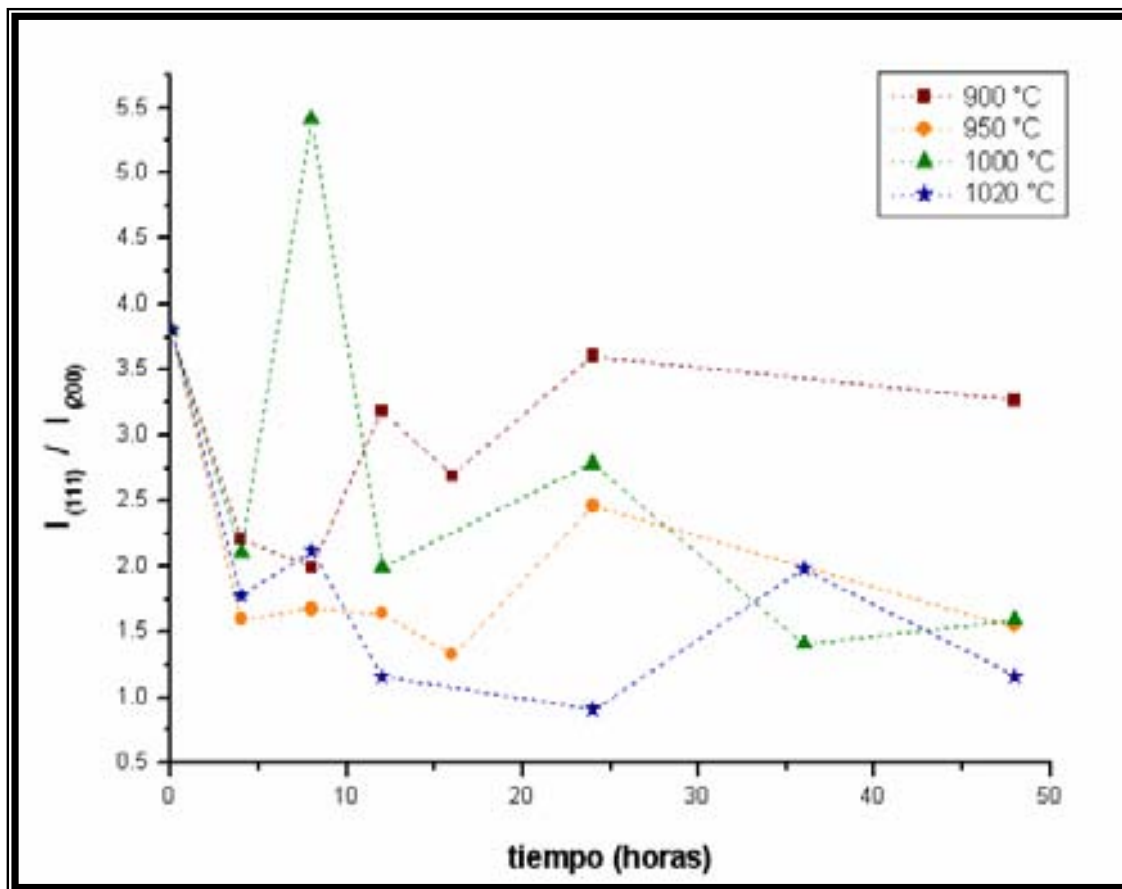


Fig. 3.3.6. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (200) en función del tiempo.

En la fig. 3.3.7, se presenta la relación entre las intensidades del pico (111) respecto al pico (020) en función del tiempo de calcinación. Se puede observar que la relación entre los planos a las diferentes temperaturas del tratamiento térmico se da en un intervalo de tan solo 0.5 unidades y la relación entre estos dos planos no sufre cambios notorios durante el tiempo de calcinación a las diferentes temperaturas. Por lo tanto, se puede decir que, las variaciones en las intensidades de estos dos picos se mantienen constantes.

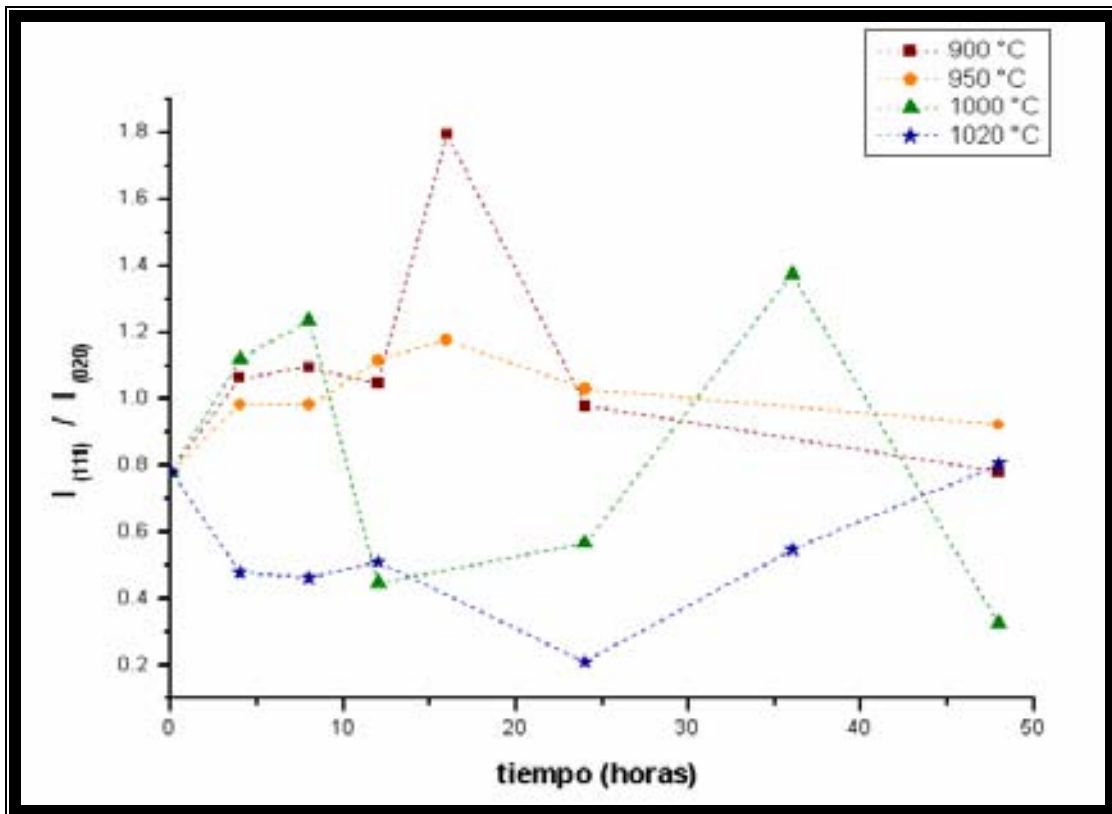


Fig. 3.3.7. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (020) en función del tiempo.

En la fig. 3.3.8, se puede ver la relación que guarda la intensidad del pico (111) respecto a la intensidad del pico (330).

A las temperaturas de 900 y 950 °C se puede observar que la relación entre los planos aumenta, esto debido que la intensidad del pico (111) a estas temperaturas, es mayor a la intensidad que presenta el pico (330) durante el tratamiento térmico. Sin embargo, a las temperaturas de 1000 y 1020 °C, la relación entre los planos presenta una tendencia decreciente que se acentúa con el tiempo de calcinación. Esto se debe a que durante el tratamiento térmico la intensidad del pico (330) siempre fue mucho mayor a la del pico (111). Por lo tanto, el plano (330) se ve favorecido, en su crecimiento, a temperaturas igual o mayores a 1000 °C.

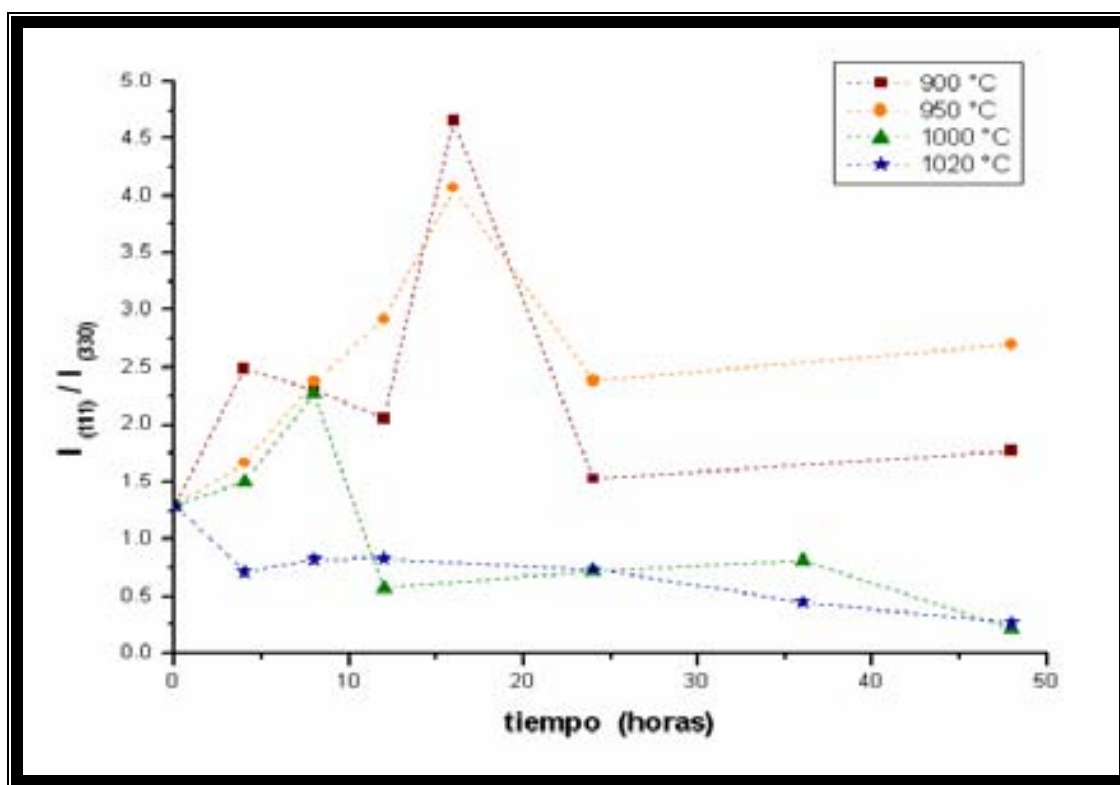


Fig. 3.3.8. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (330) en función del tiempo.

De la misma manera se hizo el análisis de la tendencia que presentaba la relación entre los picos (111), (020), (200) y (330) con respecto a la temperatura de calcinación.

En la fig. 3.3.9 se observa que la tendencia en la relación que presenta la intensidad del pico (111) con respecto al pico (200) es de forma decreciente en función de la temperatura. Esto representa que la intensidad del pico (200) respecto al pico (111), fue mayor durante las diferentes temperaturas del tratamiento térmico.

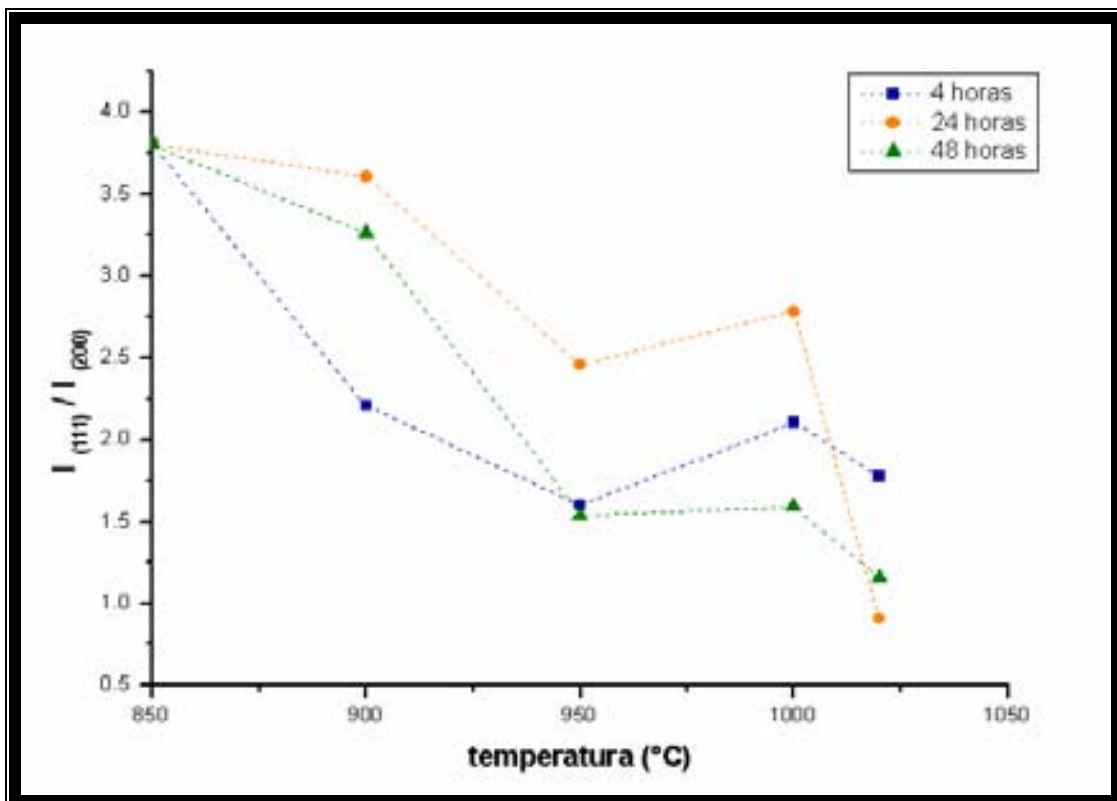


Fig. 3.3.9. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (200) en función de la temperatura.

En la fig. 3.3.10, se tiene la relación de las intensidades de los picos (111) y (020), la cual presenta una tendencia decreciente en función de la temperatura. Es decir, la intensidad del pico (111) con respecto a la del pico (020) es mayor a temperaturas de 900 y 950 °C. Pero después de los 1000 °C, la intensidad del pico (111) disminuye con respecto a la del pico (020). Por lo que se requiere de temperaturas altas para que haya cambios en la relación de las intensidades de dichos picos.

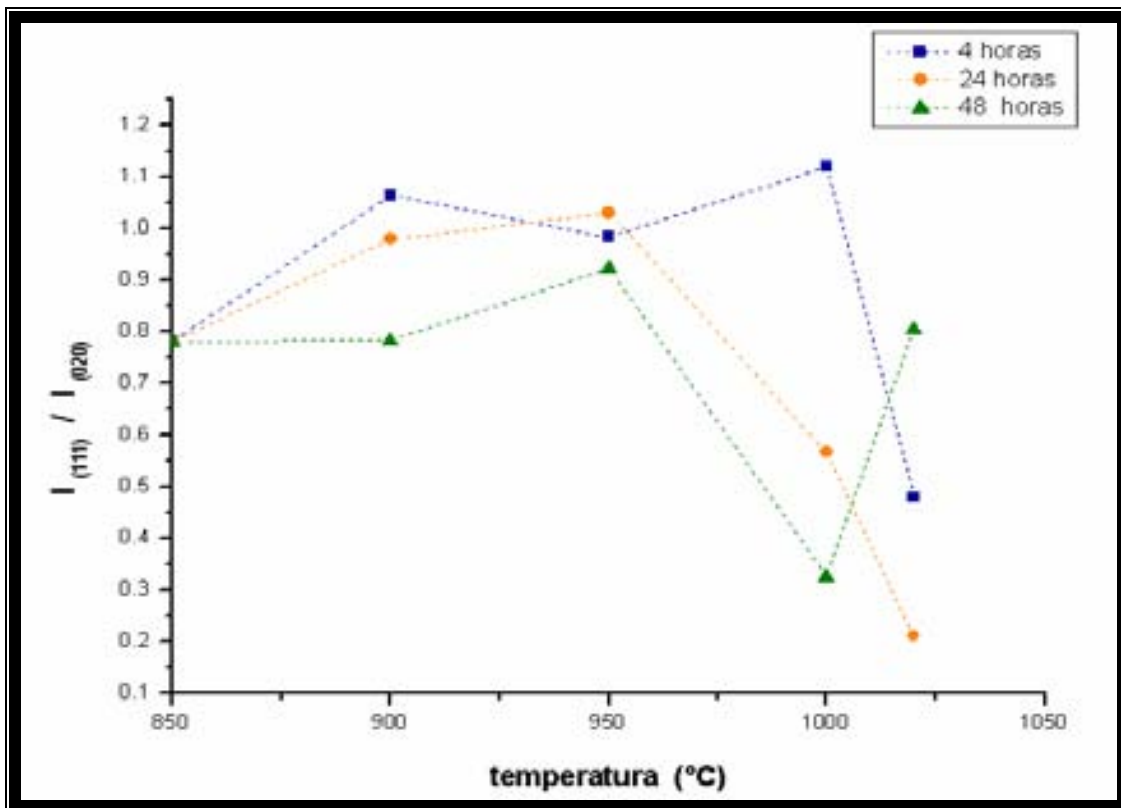


Fig. 3.3.10. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (020) en función de la temperatura.

En la fig. 3.3.11, se presenta la relación entre la intensidad del pico (111) con la intensidad del pico (330) en función de la temperatura. Se muestra una tendencia decreciente, la cual indica que la intensidad del pico (330) aumenta conforme la

temperatura de calcinación es mayor, esto se puede observar en los difractogramas presentados.

Se puede apreciar que a la temperatura de 1000 y 1020 °C presentan una tendencia decreciente, debido a que la intensidad del pico (330) mostró una tendencia creciente a estas temperaturas de calcinación.

Se puede observar que a la temperatura de 900 °C, la intensidad del pico (111) fue mayor, pero después de los 950 °C la relación de los plano sufre un cambio, disminuyendo la relación de las intensidades lo que indica que a temperaturas mayores de los 950 °C, la intensidad del pico (330) es mucho mayor respecto a la intensidad del pico (111). Por lo que ha temperaturas altas la intensidad del pico (330) se ve favorecida, indicando un crecimiento preferencial en esta dirección.

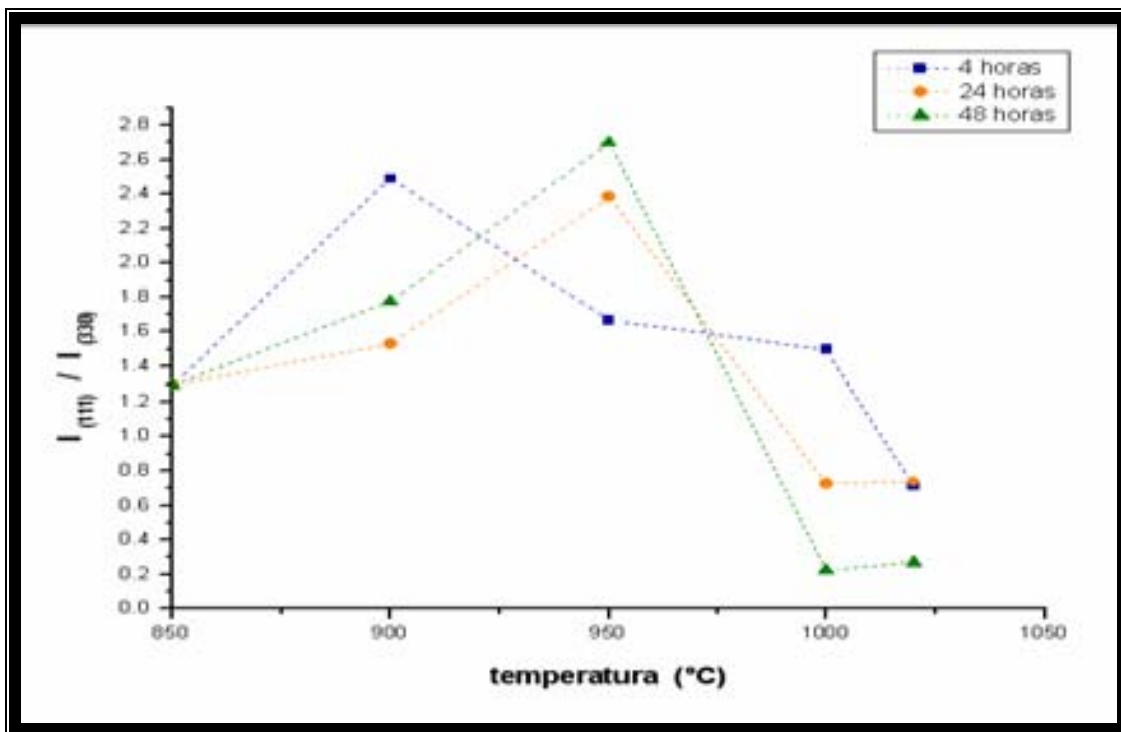


Fig. 3.3.11. Relación entre la intensidad del pico (111) respecto al pico (330) en función de la temperatura.

Después, de caracterizar por XRD las pastillas de Li_2SiO_3 , se observa que hay un aumento notorio en la intensidad del pico (330) con respecto al pico (111), presentando una tendencia decreciente a temperaturas mayores a los 1000 °C. Por lo que, se supone que hay un crecimiento en los cristales de Li_2SiO_3 , con orientación preferencial en este plano. Para saber si estas modificaciones estructurales, generan cambios morfológicos, se caracterizaron las pastillas de Li_2SiO_3 por microscopía electrónica de barrido.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS DE Li_2SiO_3 POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio de microscopía electrónica de barrido se realizó sólo a las muestras que eran representativas en el proceso térmico, para conocer como se estaba reflejando el tratamiento térmico en la morfología de la superficie de las pastillas de Li_2SiO_3 .

Como se puede observar en la fig. 3.4.1, se presenta la micrografía originada por SEM, de la pastilla de Li_2SiO_3 sin tratamiento térmico, la cual presenta partículas de forma poliédrica, textura lisa con bordes redondos y rectos en algunos casos, con dos tamaños promedio de partícula de 4.7 y 1.5 μm .

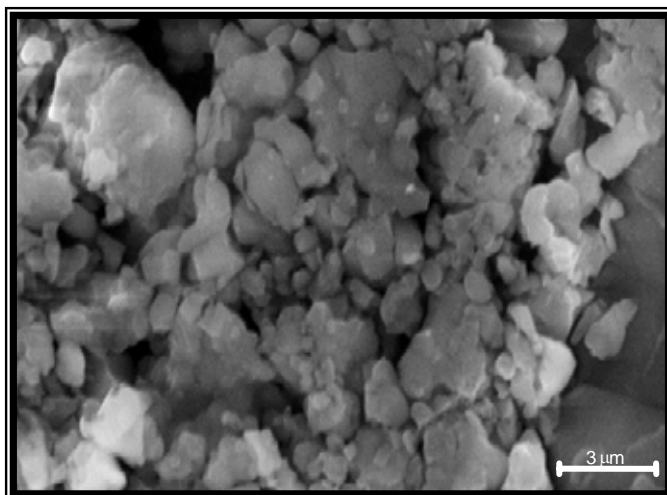
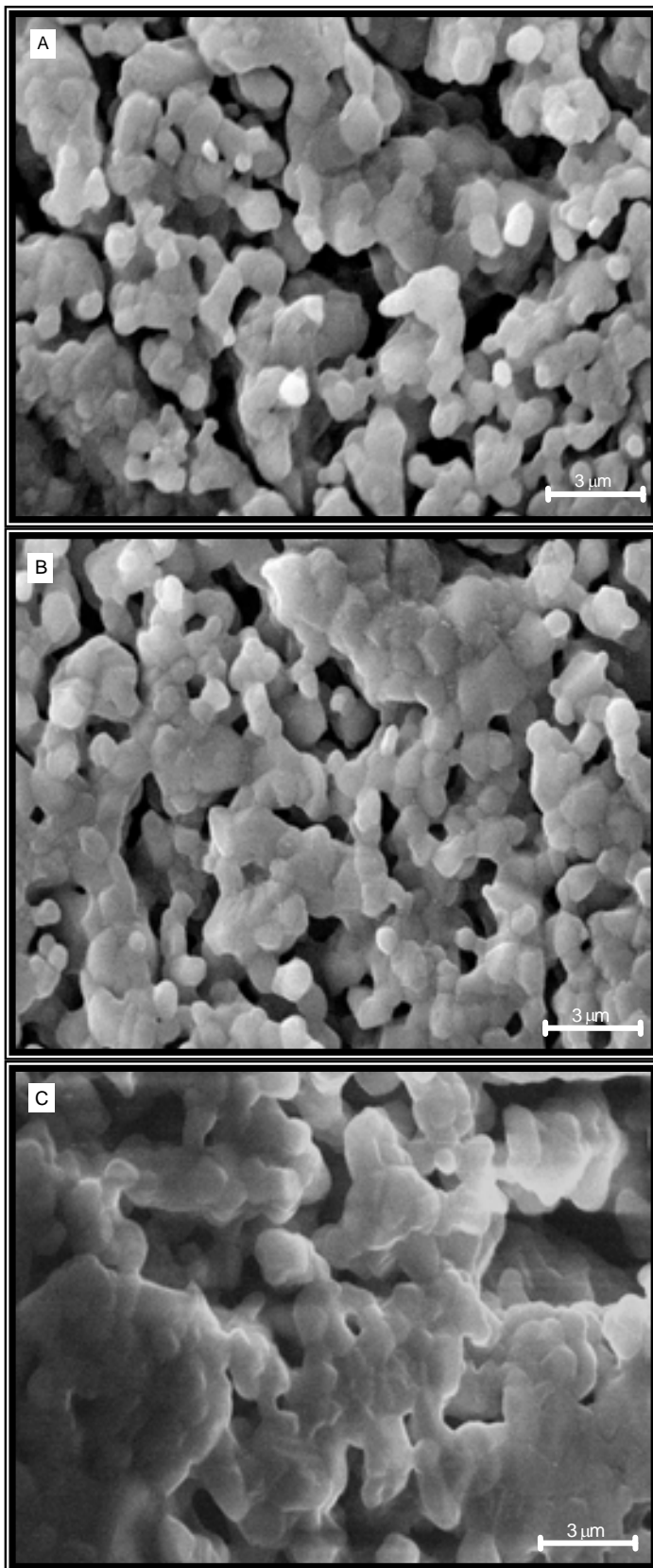


Fig.3.4.1. Micrografía de la pastilla de Li_2SiO_3 , sin ningún tratamiento térmico.

En la fig. 3.4.2, se muestran las micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a una temperatura de 900 °C. Se puede observar como el grado de sinterización aumenta con el tiempo. Es decir, se unen partículas formando aglomerados y esto es más evidente en función del tiempo.

Al comparar la fig. 3.4.2, con la fig. 3.4.1, se observa una homogeneidad que se caracteriza por la sinterización que se lleva a cabo gracias a la temperatura a la cual se esta calcinando la pastilla. Por lo que el tamaño de partícula decrece con respecto al que se tenía en la pastilla antes del tratamiento térmico además de la forma y textura de la superficie de la pastilla también se ve modificada.



En la fig. 3.4.2(A), se observa cierto grado de sinterización lo cual provoca que se conforme en su mayoría por aglomerados de partículas las cuales tienen formas poliédricas y algunas esféricas, de textura lisa con bordes redondos y un tamaño promedio de 0.9 μm .

En la fig. 3.4.2(B), el grado de sinterización es tal que se puede observar que se conforma por aglomerados de partículas de forma poliédrica, textura lisa donde aún se definen lo que fueron fronteras de grano, con un tamaño promedio de 1.2 μm .

En la fig. 3.4.2(C), la sinterización es tal que no se observan más allá de los aglomerados de partículas con forma poliédrica, bordes redondos y textura lisa, con un tamaño promedio de 1.8 μm .

En las figuras 3.4.3 y 3.4.4, se muestran las micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a una temperatura de 950 $^\circ\text{C}$.

Fig.3.4.2. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de 900 $^\circ\text{C}$ por 4 (A), 24 (B) y 48 (C) horas.

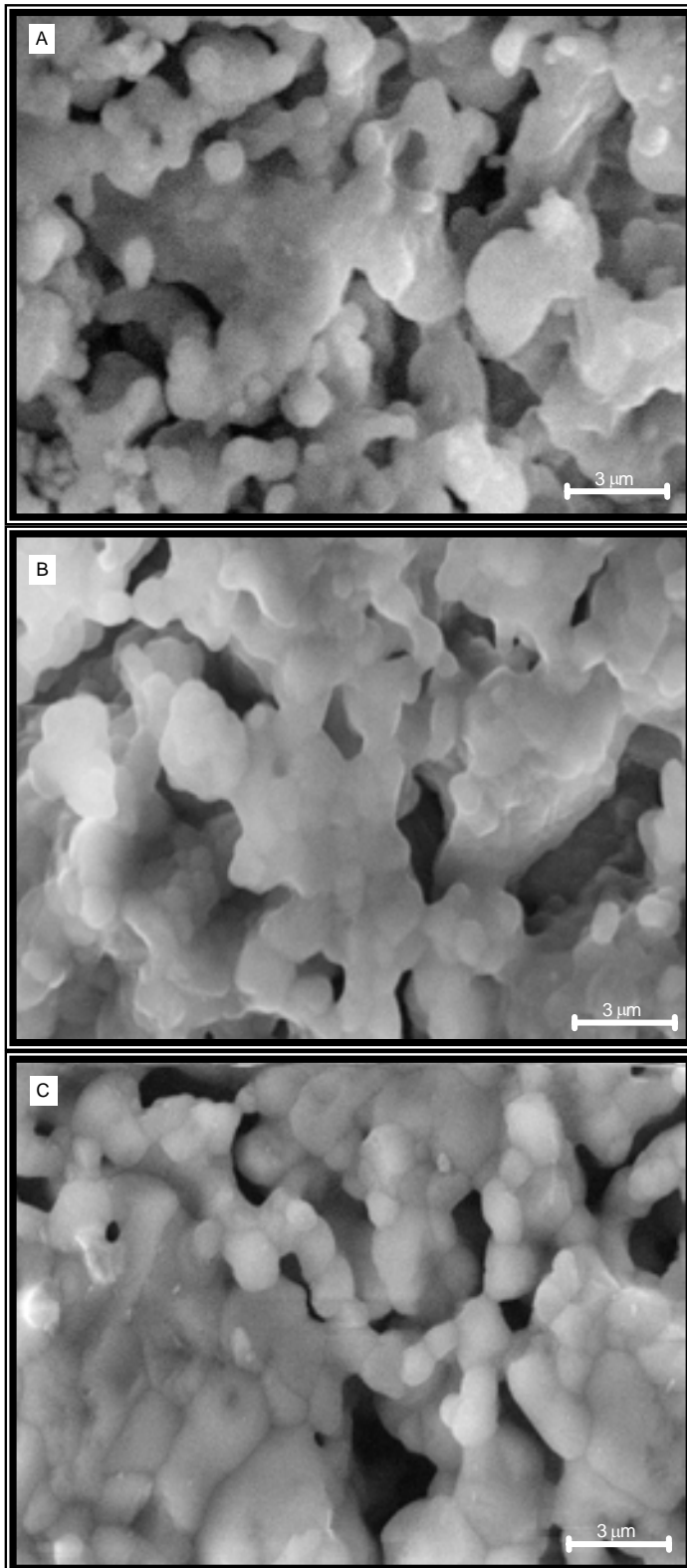


Fig.3.4.3. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de 950 °C por 4 (A), 8 (B) y 12 (C) horas.

Se puede observar que la sinterización en general es más evidente provocando una aparente densificación y un tamaño de partícula mayor en comparación con los resultados a 900 °C.

En la fig. 3.4.3(A), se observa que cada vez es mayor el grado de sinterización, haciendo que la pastilla sea más densa sigue habiendo formas poliédricas de bordes redondos y lisas.

En la fig. 3.4.3(B), los aglomerados de partículas son más densos, poliédricos y lisos, con un tamaño promedio de 0.9 μm . Los macroporos generados por la sinterización son más notorios con forme aumenta el tiempo y la temperatura de calcinación.

En la fig.3.4.3(C), se puede ver con mayor claridad como se conformaron los aglomerados de partículas ya que se ven claramente las fronteras de grano, donde se pueden observar formas poliédricas y lisas, con un tamaño promedio de 1.4 μm .

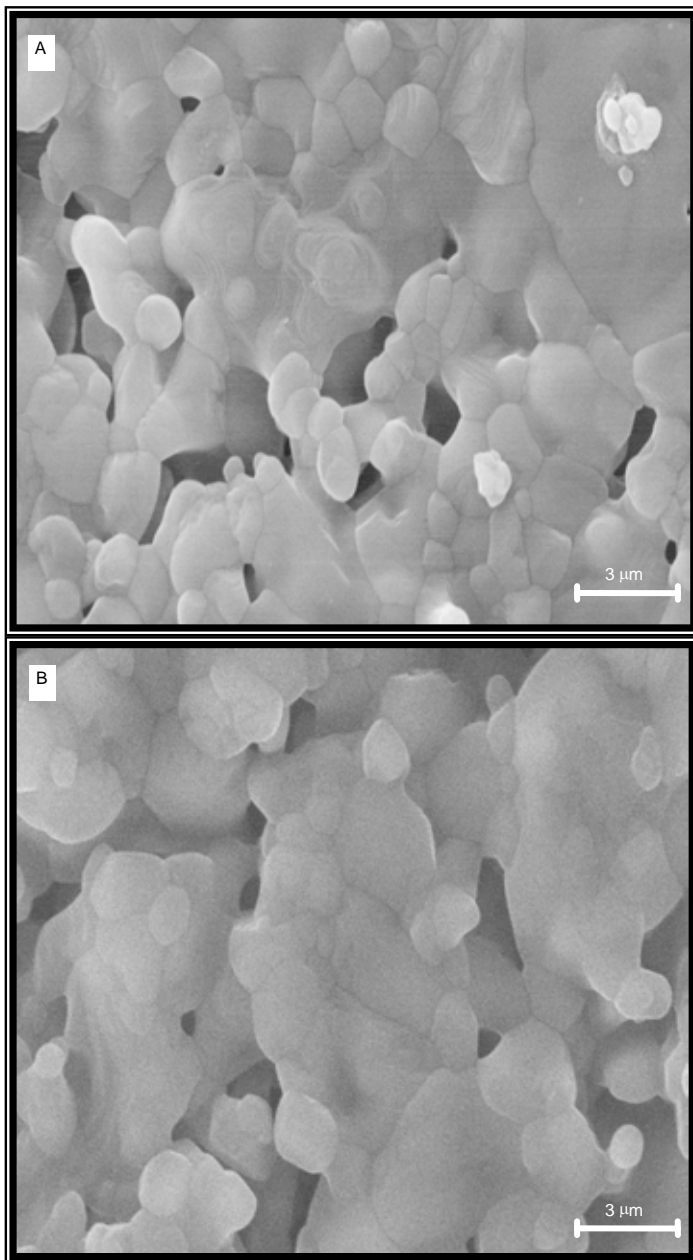


Fig.3.4.4. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de 950 °C por 24 (A) y 48 (B) horas.

Formando aglomerados con un tamaño promedio de 4.2 μm . La formación de poros es más notoria con un tamaño promedio de 0.5 y 3.2 μm .

En la fig. 3.4.4(A), se puede observar claramente el proceso de sinterización que se llevó a cabo en la estructura de la pastilla, a 950 °C el grado de sinterización es mayor con respecto a las muestras calcinadas a 900 °C. Las partículas aglomeradas son poliédricas, bordes redondos y lisos con un tamaño promedio de 1.9 μm .

En la fig. 3.4.4(B), los aglomerados son más densos, poliédricos y lisos, con un tamaño promedio de 1.5 μm . Formando aglomerados con un tamaño promedio de 8.5 μm .

Se aprecian más los macroporos generados por la sinterización según aumenta el tiempo y temperatura de calcinación, con un tamaño promedio de 0.7 y 2.5 μm .

En la fig.3.4.5, se muestran las micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a una temperatura de 1000 °C. Al comparar estas imágenes con respecto a las de 950 °C, se puede observar una clara diferencia debido a que desde las 4 horas ya se tiene una pastilla más densa y con una

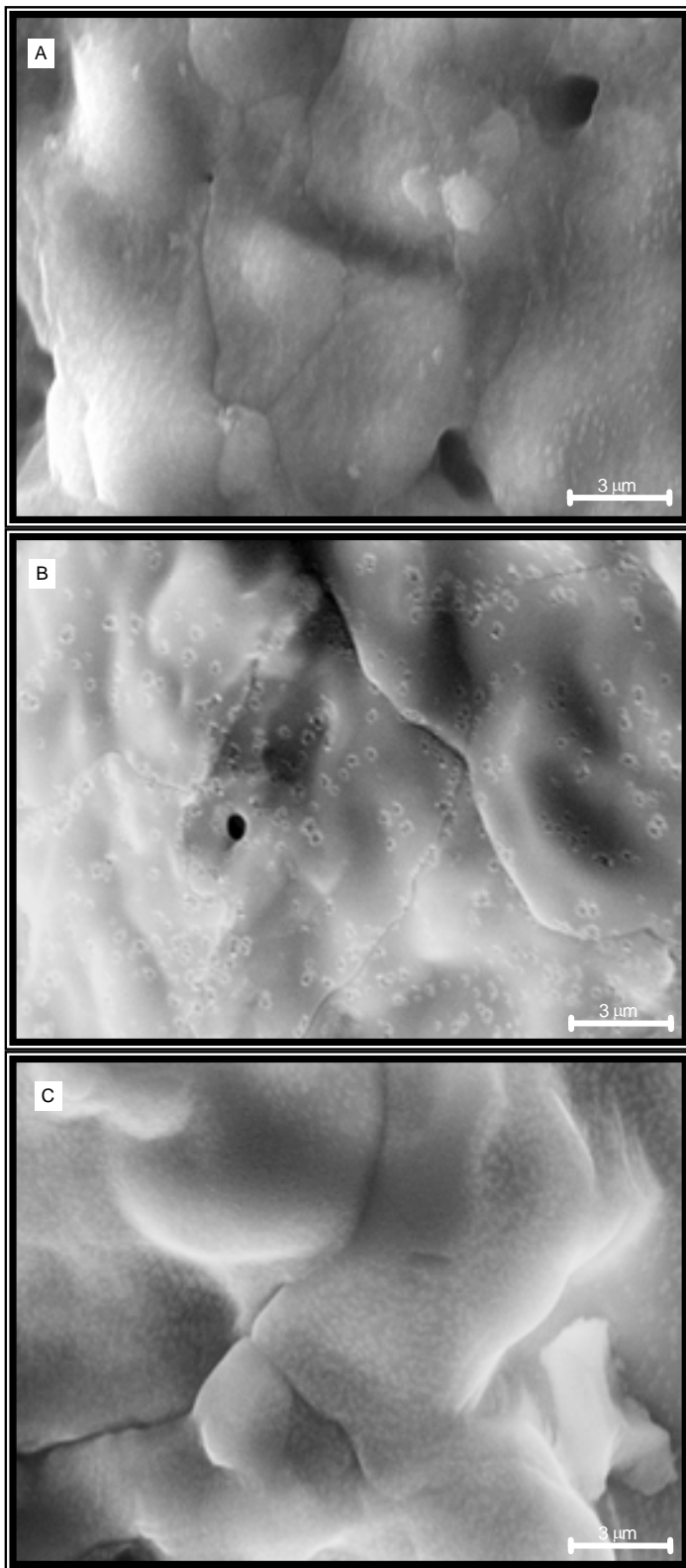
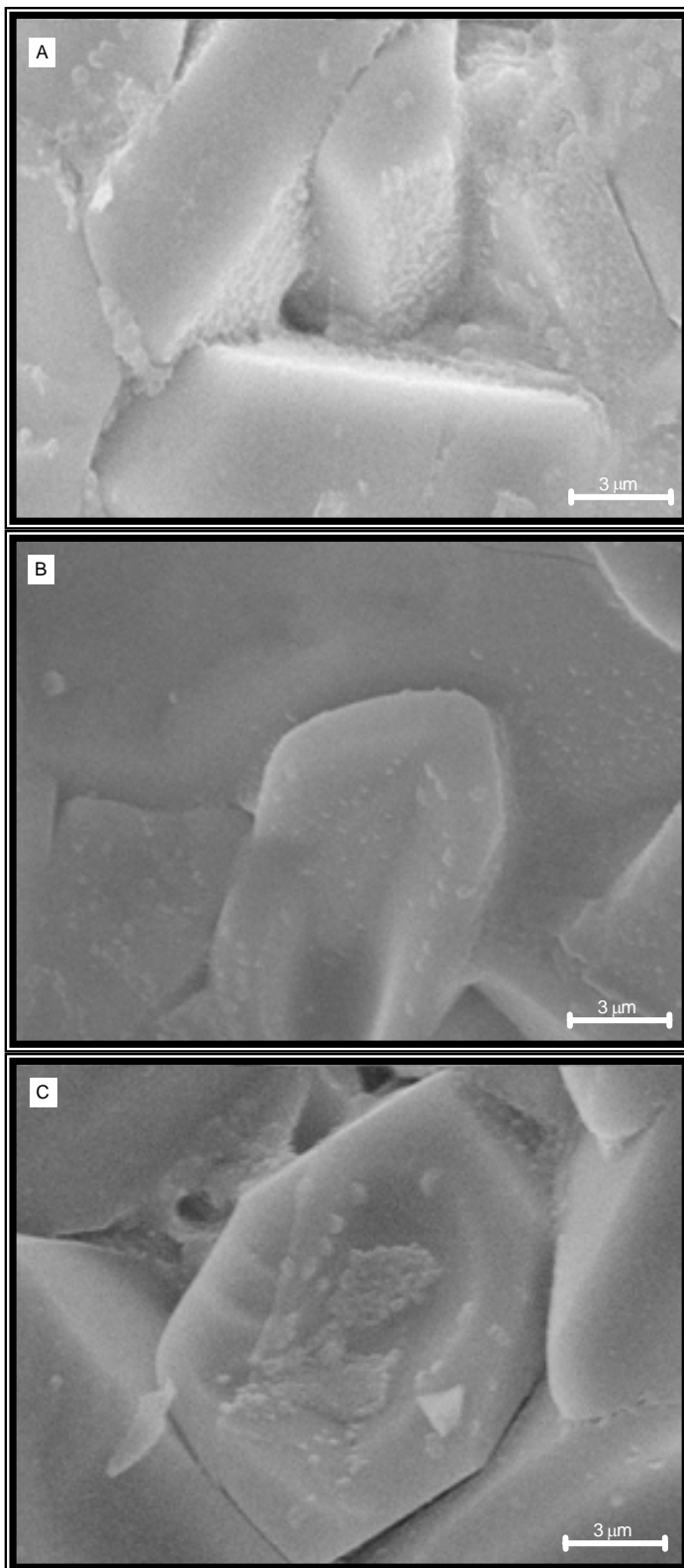


Fig.3.4.5. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de 1000 °C por 4 (A), 24 (B) y 48 (C) horas.

sinterización casi completa, lo cual no sucede a la temperatura de 950 °C.

En la fig. 3.4.5(A), la superficie de la pastilla es densa con imperfecciones en la superficie lo cual origina una textura corrugada, con una sinterización total, en donde todavía se puede apreciar lo que fueron fronteras de grano.

En la fig. 3.4.5(B), el poro que se observa tiene aproximadamente un diámetro de 0.8 μm . Además, se pueden ver fracturas e imperfecciones formadas en la superficie debido al tratamiento térmico. En la fig. 3.4.5(C), aún cuando la pastilla es densa todavía se alcanzan a percibir lo que fueron fronteras de grano, las cuales están delineadas a lo largo de la superficie. Cabe señalar que, las imperfecciones formadas en las superficie de las pastillas tratadas a 1000 °C, se puede deber a la sublimación de litio, la cual es mínima, por lo que no se detecta por XRD, la formación de alguna una fase secundaria.



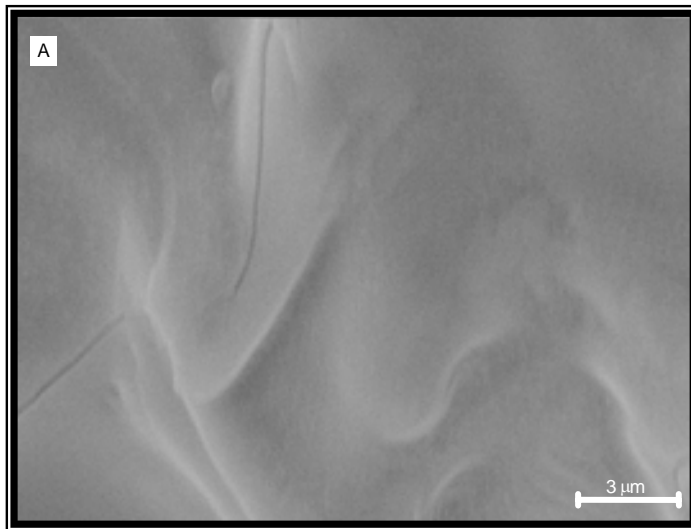
En las figuras 3.4.6 y 3.4.7, se muestran las micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 después del tratamiento térmico a una temperatura de $1020\text{ }^\circ\text{C}$, las cuales se encuentran mucho más densas con respecto a las que se tienen a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

En la fig. 3.4.6(A), se puede observar que al llevarse al cabo la sinterización origina estructuras de forma laminares y densas las cuales tienen bordes rectos, textura lisa en la superficie pero de forma lateral se aprecia una textura corrugada.

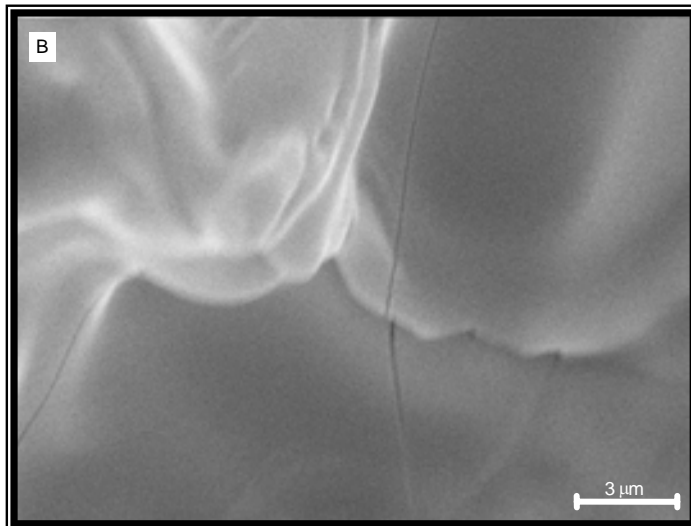
En la fig. 3.4.6(B), se ven todavía límites de frontera de grano, forma poliédrica con partículas muy densas.

En la fig. 3.4.6(C), se puede apreciar formas poliédricas de textura lisa y un poco corrugada con un tamaño aproximado de $15\text{ }\mu\text{m}$.

Fig.3.4.6. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de $1020\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 (A), 8 (B) y 12 (C) horas.



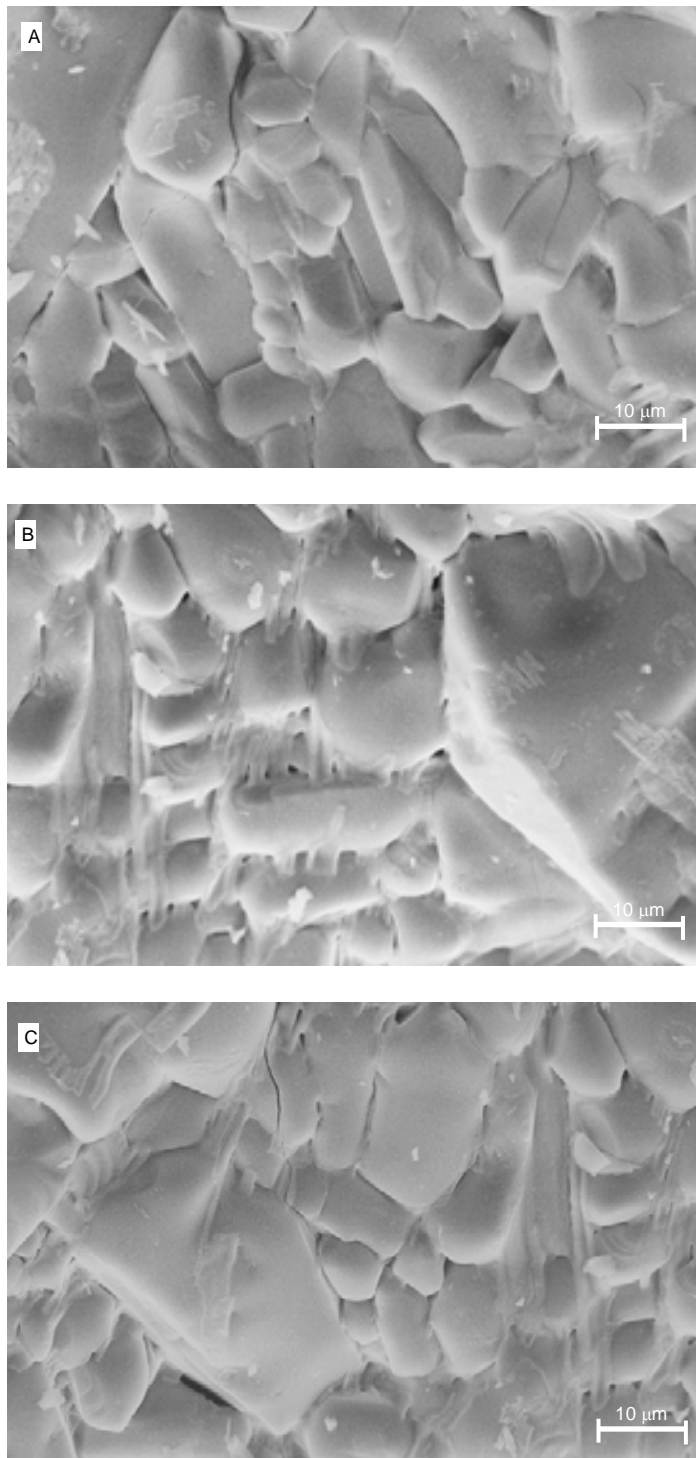
Se puede observar tanto en la fig. 3.4.7(A) como en la fig. 3.4.7(B), que la superficie de la pastilla esta completamente densa con una textura lisa, existen fracturas que se atribuyen a la sinterización que se llevo a cabo previamente y la cual origino obtener estructuras completamente sinterizadas al tratar térmicamente a las pastillas a la temperatura de 1020 °C.



Cabe mencionar que a temperaturas mayores de 1033 °C, estas pastillas se derriten por lo cual concuerda con la morfología que se tiene a temperaturas cercanas a esta temperatura.

Fig.3.4.7. Micrografías de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de 1020 °C por 24 (A) y 48 (B) horas.

Para conocer que estaba sucediendo en el interior y en el volumen de la pastilla de Li_2SiO_3 durante el tratamiento térmico, se caracterizó la sección transversal de la pastilla por medio de SEM a las muestras de 48 horas a 1000 y 1020 °C.



En la fig. 3.4.8, se puede observar como la estructura del área transversal de la pastilla es diferente a la que presenta en su superficie.

En el área transversal, se puede observar formas poliédricas y sin sinterizarse completamente como sucede en la superficie.

Algo que vale la pena mencionar es que las partículas si presentan sinterización ya que al parecer se están formando estructuras que interconectan las partículas, como si fueran consecuencia de un derretimiento parcial del material.

Fig.3.4.8. Micrografías del área transversal de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas.

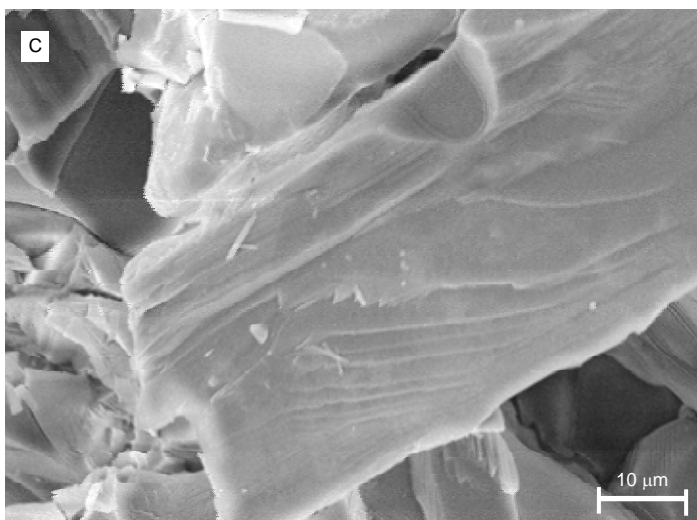
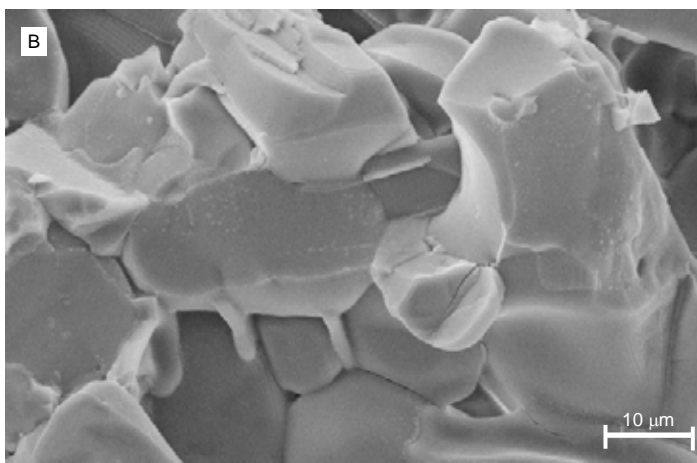
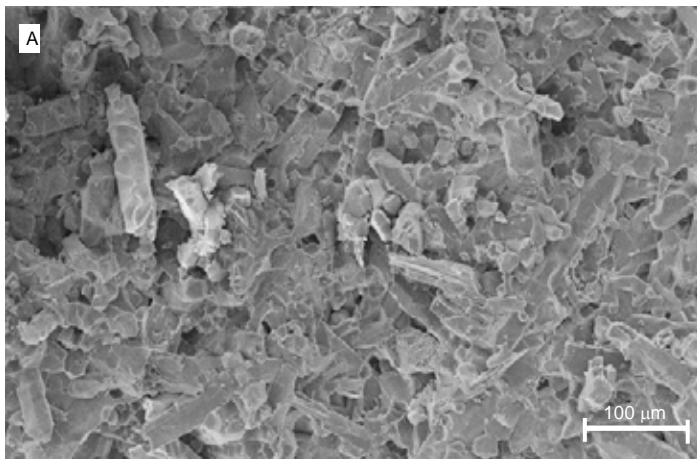


Fig.3.4.9. Micrografías del área transversal de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico de $1020\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas.

En la fig. 3.4.9, se presenta la morfología que se tiene en la parte transversal de la pastilla después del tratamiento térmico de $1020\text{ }^\circ\text{C}$ por 48 horas. Se puede observar que se tienen formas poliédricas, llevándose a cabo la formación de filamentos o estructuras alargadas debido a una orientación preferencial en los cristales de la pastilla con un tamaño de hasta $150\text{ }\mu\text{m}$.

En la fig. 3.4.9(C), se puede apreciar la forma del filamento formado con un ancho de $37.5\text{ }\mu\text{m}$, se caracteriza por presentar una textura corrugada y en algunos casos lisas, los bordes son redondos o rectos.

Por lo que con esto podemos justificar el comportamiento que se observó en los difractogramas ya que el cambio en las intensidades de los picos reflejaba una orientación preferencial en el crecimiento de los cristales de las pastillas de Li_2SiO_3 y esto se puede corroborar con los resultados de SEM.

3.4.1 ***CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTILLAS DE Li_2SiO_3 POR MEDIO DE ELECTRONES RETRODISPERSOS***

Otro tipo de análisis que se llevó a cabo dentro de la caracterización por SEM, fue el análisis por electrones retrodispersos, el cual indica si existe otra fase en el material, ya que estos electrones tienen mayor interacción con la muestra debido a que penetran a mayor profundidad e interactúan con el interior de la misma.

Como se observa en la fig. 3.4.10, se tiene la imagen de SEM de electrones retrodispersos de la pastilla sin tratamiento térmico la cual sirve de referencia para conocer si hay cambios de fases durante el proceso térmico a diferentes temperaturas.

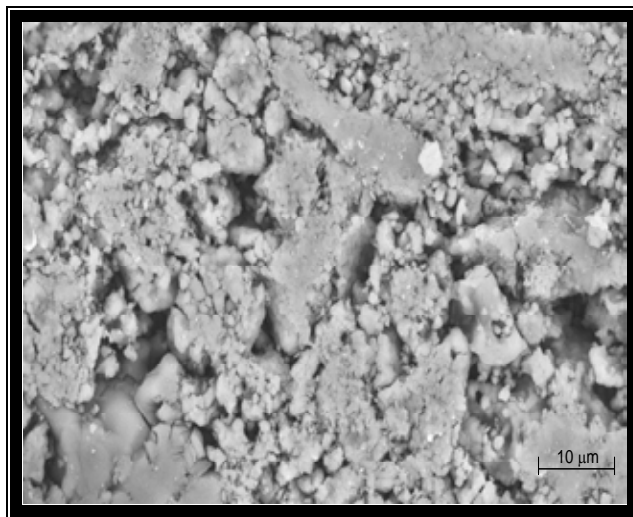


Fig.3.4.10. Micrografía de electrones retrodispersos de la pastilla de Li_2SiO_3 , sin tratamiento térmico.

En la fig. 3.4.11, se puede observar que las muestras después de los diferentes tratamientos térmicos presentan alta homogeneidad, ya que no se observa la formación de fases secundarias, ni siquiera a nivel micrométrico, fases que podrían no ser detectadas por XRD.

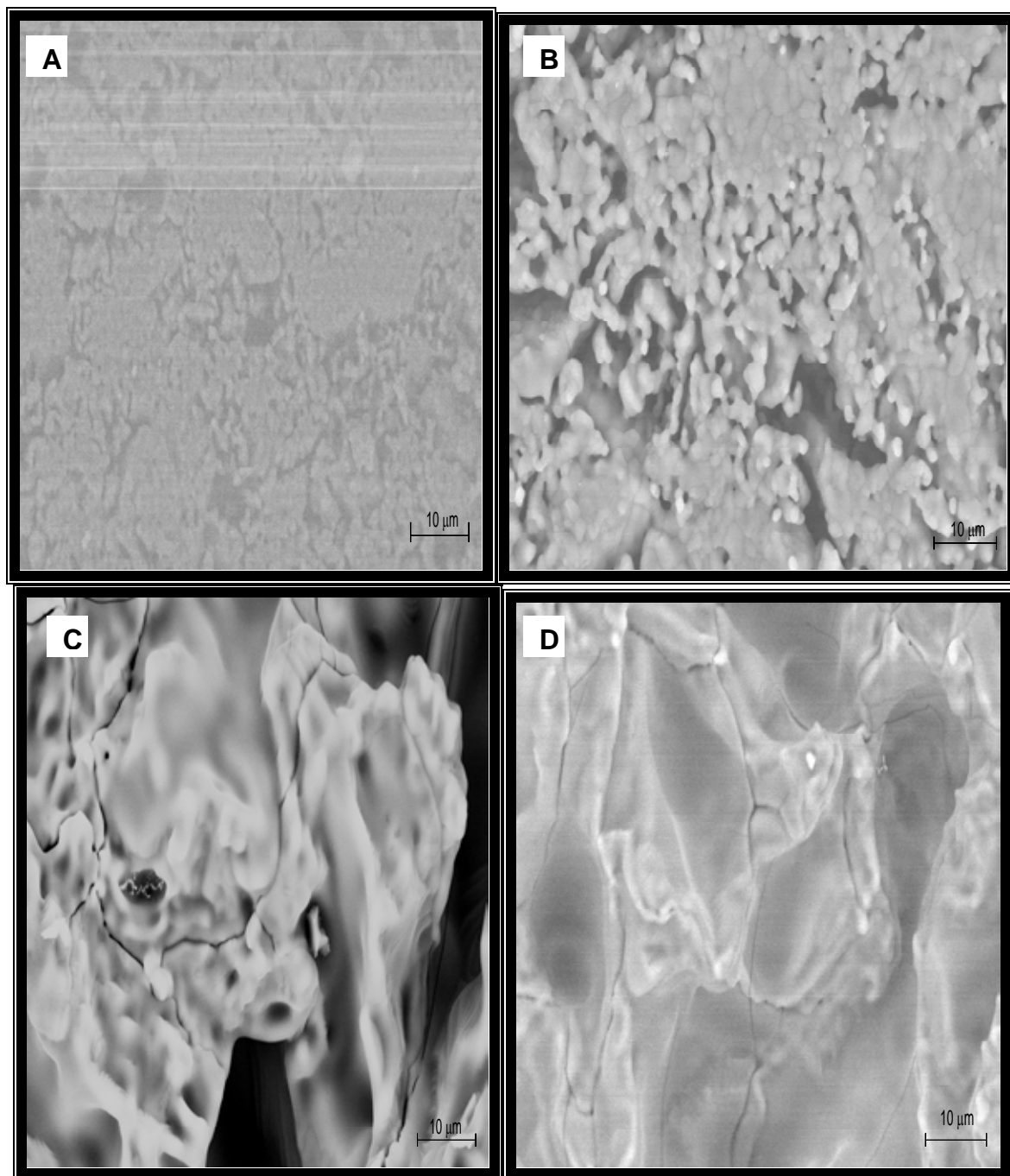


Fig.3.4.11. Micrografías de electrones retrodispersos de las pastillas de Li_2SiO_3 , con tratamiento térmico por 48 horas a 900 °C (A), 950 °C (B), 1000 °C (C) y 1020 °C (D).

3.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Recapitulando los resultados obtenidos en la parte experimental, se puede analizar lo siguiente:

Al llevar a cabo el tratamiento térmico a los diferentes tiempos y temperaturas, las pastillas de Li_2SiO_3 , mostraron que la composición química es estable, pero se generó sinterización de las partículas. Durante la caracterización de las pastillas de Li_2SiO_3 , por medio de la técnica de XRD, se obtuvo que la intensidad del pico (330) era mayor que la intensidad del pico (111) a temperaturas mayores a 1000 °C, lo cual era generado por un crecimiento en los cristales de Li_2SiO_3 , es decir, existió una orientación preferencial hacia el plano (330).

Al caracterizar las pastillas de Li_2SiO_3 , por medio de SEM, se observó un cambio en la morfología de las mismas. En la superficie ocurrió la sinterización y consecuentemente la densificación de la pastilla llegando a ser una pastilla completamente sinterizada con una superficie densa, observándose que presentaba una textura corrugada y en algunos casos lisas. Por el contrario, en el volumen de las pastillas la sinterización se produjo en menor grado. Sin embargo, fue posible apreciar el crecimiento en forma preferencial con la consecuente formación de estructuras alargadas en forma de filamentos o cilindros. Estos resultados están de acuerdo a lo observado previamente mediante XRD. Además, tanto por XRD como por SEM, no se observó la formación de otras fases en las pastillas de Li_2SiO_3 confirmando su alta estabilidad térmica.

Comparando los resultados obtenidos con los que se presentan en el artículo “El análisis cinético y la estabilidad térmica de los silicatos de litio (Li_4SiO_4 y Li_2SiO_3)¹⁹”, en ambos casos se dio lugar a una orientación preferencial originando la formación de filamentos.

Sin embargo, en el análisis del Li_2SiO_3 en forma de polvo se generó la orientación preferencial en el plano (200), mientras que en el presente estudio del Li_2SiO_3 , en forma de pastilla, se generó la orientación preferencial en el plano (330). Esto se puede observar en la fig. 3.5.1, la cual presenta gráficamente la estructura del Li_2SiO_3 .

Se distinguen la localización de los planos (200) y (330), en los cuales se está dando la orientación preferencial, debido a que en la caracterización por XRD, estos planos mostraron un aumento de intensidad en función de la temperatura.

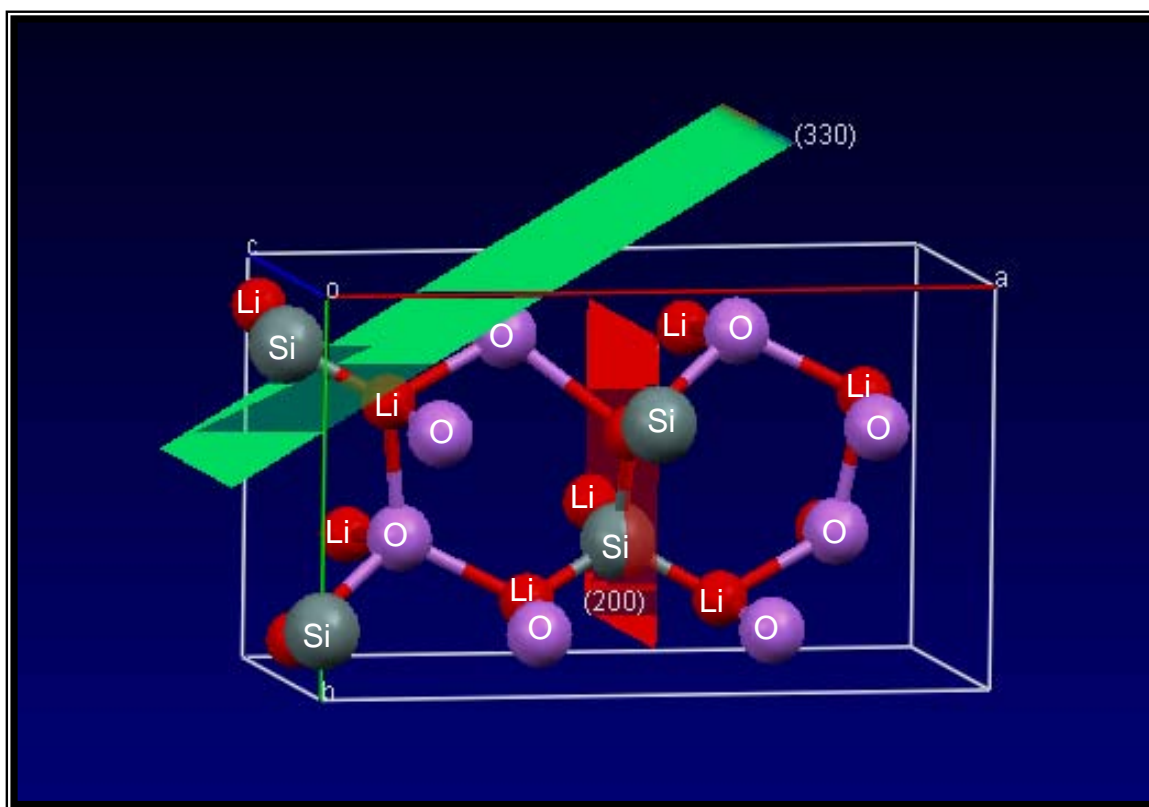
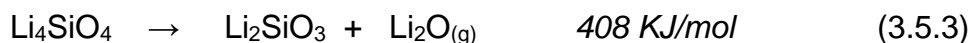


Fig. 3.5.1. Estructura del Li_2SiO_3 , donde se muestran los planos (200) y (330).

El análisis del Li_2SiO_3 en forma de pastilla también presentó una alta estabilidad térmica, a pesar de que se generan diferentes presiones de vapor en la pastilla, las cuales no perjudican la estabilidad de la pastilla.

Al comparar los resultados respecto a los obtenidos en el trabajo en donde se hizo el análisis del metazirconato de litio (Li_2ZrO_3)¹⁸ en forma de pastilla, se obtuvo que las pastillas de Li_2ZrO_3 se descomponen a altas temperaturas debido a la sublimación de litio, obteniéndose la formación de otra fase correspondiente al ZrO_2 .

La diferencia en la estabilidad térmica entre las pastillas de Li_2ZrO_3 y Li_2SiO_3 , se debe a que para descomponer al Li_2ZrO_3 se necesita de menos energía que para el Li_2SiO_3 . Debido a que la energía de activación para Li_2ZrO_3 en el proceso de descomposición (3.5.2) corresponde a 210 KJ/mol¹⁸. Mientras que la energía de activación para Li_4SiO_4 en el proceso de descomposición (3.5.3) corresponde a 408 KJ/mol¹⁹. Es decir, se necesitan 408 KJ/mol para obtener el Li_2SiO_3 a partir de la descomposición del Li_4SiO_4 , por lo que para descomponer térmicamente el Li_2SiO_3 se necesita de una mayor energía.



Esta gran diferencia energética en los procesos de descomposición térmica pueden ser generados por el mayor carácter covalente de los enlaces del Li_2SiO_3 , en comparación con el Li_2ZrO_3 , que por las características del zirconio presenta un mayor carácter iónico en sus enlaces.

CAPÍTULO IV**C O N C L U S I O N E S**

Se logró sintetizar Li_2SiO_3 por el método de coprecipitación. Después se elaboraron pastillas de Li_2SiO_3 , las cuales presentan una orientación preferencial en sus cristales debido al prensado. Estas se calcinaron a diferentes temperaturas y tiempos caracterizándolas por medio de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Al estudiar el efecto térmico del metasilicato de litio (Li_2SiO_3) consolidado en forma de pastilla, se concluye que presenta una estabilidad térmica entre 900 y 1020 °C, ya que el material no se descompuso solo presentó la generación de una orientación preferencial en sus cristales. El ordenamiento que se llevó a cabo fue presentado en el plano (330), y únicamente se generó a temperaturas iguales o mayores de 1000 °C.

Cabe señalar que, los efectos estéricos y el incremento de presión interna en las pastillas, no favorecieron la sublimación del litio ya que no se presentó una descomposición térmica del Li_2SiO_3 .

La estabilidad térmica de la pastilla Li_2SiO_3 , en comparación con la del Li_2ZrO_3 , es mayor debido a que la energía de activación que se requiere para la descomposición térmica del Li_2SiO_3 es mucho mayor que la necesaria para descomponer el Li_2ZrO_3 .

Se concluye que el Li_2SiO_3 muestra una estabilidad química pero con sinterización de las partículas, ya sea en forma de polvo o pastilla. Lo que vuelve a esta material de gran interés en las aplicaciones como: captor de CO_2 , en baterías de ion-litio o en reactores de fusión, ya que la estabilidad térmica en dichas aplicaciones juega un papel muy importante.

REFERENCIAS

- 1 Carter C. B., Norton M. G. *Ceramics Materials. Science and Engineering*. Springer, 2007.
- 2 Smith, W.F., Hashemi, J. *Foundations of Materials Science and Engineering*. 4th ed. McGraw-Hill, 2006.
- 3 Askeland, D.R. *The Science of Engineering Materials*. 5th ed. Thompson Engineering, 2005.
- 4 Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th ed. Wiley, 2007.
- 5 Schaeffer, J.P., Saxena, A., Antolovich, S.D., Sanders, T.H., Jr., and Warner, S.B. *The Science and Design of Engineering Materials*. 2nd ed. McGraw-Hill, 2000.
- 6 Shackelford, J.F. *Introduction to Materials Science for Engineers*. 6th ed. Prentice Hall, 2004.
- 7 Nakagawa K. and Ohashi T. J. *Electrochem. Soc.* 145 (1998) 13344.
- 8 Pfeiffer H., Bosch P. *Chem. Mater.* 17 (2005) 1704.
- 9 Pfeiffer H., Vazquez C., Lara V. H. and Bosch P. *Chem. Mater.* 19 (2007) 922.
- 10 Xiong R., Ida J. I. and Lin Y.S. *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 4377.

-
- 11 Schalkwijk, W.A., Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*. Kluwer Academic/Plenum Publishers. 2002.
 - 12 Johnson, C.E., Noda, K. and Roux, N., *J. Nucl. Mater.* 263 (1998), 140–148.
 - 13 Johnson, C.E., *J. Nucl. Mater.* 270 (1999), 212–220.
 - 14 Taddia, M., Modesti, P. and Albertazzi, A., *J. Nucl. Mater.* 336 (2005), 173–176.
 - 15 Thompson, J., Cope, R. *The Effect of Precursor Preparation on the Formation Kinetics of Lithium Aluminate*. The American Ceramic Soc. 1990.
 - 16 Brostow, W. *Science of materials*. Robert E. Krieger Publishing Company. 1985.
 - 17 Azaroff, L. V. *Introduction to solids*. Mc Graw-Hill, 1960
 - 18 Pfeiffer, H., Knowles, K. M., *J. Europ. Ceram. Soc.* 24 (2004) 2433–2443.
 - 19 Cruz, D., Bulbulian, S., Lima, E., Pfeiffer, H., *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 909–916.
 - 20 Hesse K., *Acta Cryst. B* 33 (1977) 901–902.
 - 21 McMurdie H.F., *Powder Diffr.* 1 (1986) 334–339.
 - 22 Levin E., Robbins C. *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, 1979.
- West, A. R. *Solid State Chemistry and its Applications*. John Wiley & Sons,
24 1984.
-

- 26 Pfeiffer, H., Bosch, P. Bulbulian, S. J. Nucl. Mater. 257 (1998) 309-317.
- 27 Cullity B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1967.
- 28 Goldstein J.I., Newbury D.E., Echlin P., Joy D.C., Fiori C. and Lifshin E.,. *Scanning Electrón Microscopy and X-ray Microanálisis*. Plenum, 1981.
- 29 Zehe, A., Thomas, A. *Tecnología epitaxial de silicio*. Intercon Verlagsgruppe. 2000.