



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**ESTUDIO DEL SISTEMA
(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2±d}, x = 0.1 – 0.8, d = 0.1**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRA EN CIENCIA E
INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

BLANCA ESTELA SALAS ADAME

Tutor: Dra. Elizabeth Chavira Martínez

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.

AGRADECIMIENTOS

- ☑ A tooooda mi familia.



- ☑ A la Dra Elizabeth Chavira por su asesoría y ayuda en la realización de este trabajo.
- ☑ A la Dra. Marilu Chávez y el Dr. Lauro Bucio, por su tiempo y dedicación para resolver dudas; por darle forma a esta investigación.
- ☑ A los miembros del jurado: Dr. Enrique Camarillo, Dr. Enrique Ruiz Trejo, Dr. Heriberto Pfeiffer y Dr. Raúl Escamilla, por el tiempo empleado en la revisión de este escrito y las sugerencias para mejorarlo.
- ☑ Al CONACYT por la beca otorgada durante los estudios de maestría.



- ☑ A mis amigos del IIM (en orden alfabético ☺): Alma, Héctor, Jim y Martín.
- ☑ A mis compañeros de laboratorio: Selene, Araceli, Edgar, César y Guillermo.
- ☑ A mis hermanos de la Facultad de Química, por ser y estar a pesar del tiempo y la distancia.



- ☑ A Leticia Baños, Omar Novelo, Lázaro Huerta, José Ocotlán Flores, Roberto Sato y Esteban Fregoso por su ayuda en la obtención de resultados experimentales.



- ☑ Pero por sobre todo, a Dios, por darme siempre una segunda oportunidad.

Índice

ÍNDICE	1
RESUMEN	3
ANTECEDENTES	4
El compuesto $LiCoO_2$	5
OBJETIVOS	8
FUNDAMENTOS TEÓRICOS	9
Materiales cerámicos	9
Síntesis por reacción en estado sólido	9
Soluciones sólidas	11
Tipos de soluciones sólidas	11
<i>Soluciones sólidas sustitucionales</i>	12
<i>Soluciones sólidas intersticiales</i>	12
Métodos experimentales para estudiar las soluciones sólidas	13
<i>Ley de Vegard</i>	14
Análisis térmicos	14
<i>Termogravimetría</i>	15
<i>Análisis térmico diferencial y calorimetría diferencial de barrido</i>	17
Difracción de Rayos-X	20
<i>Generación de Rayos-X</i>	20
<i>Ley de Bragg</i>	20
<i>Cristales</i>	21
<i>Índices de Miller</i>	22
<i>Métodos experimentales de difracción de Rayos-X</i>	23
Microscopía electrónica	23
<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	24
<i>Espectroscopía de dispersión de energía</i>	25
Espectroscopía electrónica	26
<i>Espectroscopía infrarroja</i>	26
<i>Espectroscopía Raman</i>	27
PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	29
Reactivos utilizados	29
Síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2+d}$ $x = 0.0 - 0.8$, $d = 0.1$	29
Análisis térmicos	31
<i>Termogravimetría</i>	31
<i>Análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	32
Análisis de difracción de Rayos-X	32
Microscopía electrónica	32
<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	32
<i>Espectroscopía de dispersión de energía</i>	33

Espectroscopía electrónica	33
<i>Espectroscopía de Infrarrojo (IR)</i>	33
<i>Espectroscopía Raman</i>	33
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34
Síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$ ($x = 0.0 - 0.8$, $d = 0.1$)	34
Análisis térmicos	35
Difracción de Rayos-X	40
Síntesis con alta temperatura	46
Parámetros de red	49
Análisis térmicos de las muestras sintetizadas a alta temperatura	54
Microscopía electrónica	58
<i>SEM, EDX</i>	58
<i>Muestras sintetizadas alta temperatura</i>	58
<i>Muestras sintetizadas baja temperatura</i>	65
Espectroscopía electrónica	70
<i>Infrarrojo</i>	70
<i>Espectroscopía Raman</i>	81
CONCLUSIONES	94
<i>Trabajo a futuro</i>	95
APÉNDICES	96
<i>Apéndice A</i>	96
<i>Apéndice B</i>	98
<i>Apéndice C</i>	99
<i>Apéndice D</i>	101
<i>Apéndice E</i>	106
<i>Apéndice F</i>	107
<i>Apéndice G</i>	107
BIBLIOGRAFÍA	108

Resumen

El compuesto $LiCoO_2$ actualmente es considerado como el material de referencia en las baterías de ión litio, ya que fue usado como material catódico desde la comercialización del primer producto que usó baterías de litio. Este sólido presenta la estructura tipo $\alpha-NaFeO_2$, donde diferentes capas de Li y Co se alternan en sitios octaédricos rodeados de átomos de oxígeno [1]. Estas características ponen al compuesto $LiCoO_2$ en una posición privilegiada respecto a otros materiales catódicos, como por ejemplo $LiNiO_2$ y $LiMn_2O_4$, en baterías de litio.

Los problemas principales que se observan en el desempeño de las baterías de litio (basadas en óxidos de metales de transición) surgen de la caída de su capacidad, derivada de cambios morfológicos y estructurales irreversibles en el material catódico durante los ciclos consecutivos de carga-descarga. Una forma efectiva de mejorar el comportamiento de carga-descarga de dicho material es haciendo que su estructura sea mucho más flexible, a través de la modificación estructural del sólido por medio de la inserción de ciertos átomos o bien, de la modificación en las condiciones de preparación [2].

En la revisión bibliográfica realizada, hasta el momento no se han encontrado referencias al sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1$, razón por la cual es de gran interés su estudio.

Este trabajo presenta la síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1$ por medio de reacción química en estado sólido. Previo a la síntesis, se llevaron a cabo análisis térmicos para verificar el comportamiento de pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y cambios termodinámicos asociados también a cambios en la temperatura (DSC y DTA).

Con base en la información obtenida por medio de los análisis térmicos, se plantearon dos rutas de síntesis: a) alta temperatura y b) baja temperatura, ambas sin atmósfera oxidante o reductora. La formación de la estructura cristalina fue monitoreada por medio de difracción de Rayos-X.

Se observó que el ión sodio se pudo solubilizar en la estructura cristalina del $LiCoO_2$ ya que hubo un indicio de cambio en sus parámetros de red, así como corrimiento en las bandas de absorción de los espectros IR y Raman; sin embargo, no se obtuvieron las fases puras (excepto para $x = 0.0$) debido posiblemente a la volatilización de los iones alcalinos (Li^+ y Na^+) y/o al cambio en el estado de oxidación del ión cobalto. Para valores de x mayores a 0.4, se obtuvo mezcla de compuestos, i.e, mezcla de $LiCoO_2$ con Co_3O_4 (reactivo de partida) y otros compuestos de sodio cobalto ($\beta-Na_{0.6}CoO_2$, $NaCo(CO)_4$ y $NaCo_2O_4$).

Las muestras con $x = 0.0, 0.2, 0.25$ y 0.3 fueron analizadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), observando que la temperatura es un factor muy importante para la morfología de los granos; espectroscopía de dispersión de energía (EDS), comprobando la composición de las fases presentes en las muestras; así como espectroscopía infrarroja (IR) y Raman, las cuales corroboraron los resultados obtenidos por las otras técnicas de análisis utilizadas.

Estos resultados nos indican que el ión sodio se logró introducir en el compuesto $LiCoO_2$, sin alterar su sistema cristalino, aunque no se cuantificó la cantidad de Na^+ que el sistema aceptó.

El desglose de toda esta información se encuentra organizado en varios capítulos. En *Fundamentos Teóricos* se da una breve introducción a los conceptos y técnicas utilizadas durante el desarrollo de este proyecto. En el capítulo de *Procedimiento Experimental* se indica la estrategia utilizada para seleccionar las composiciones a sintetizar, así como la metodología de síntesis y caracterización de las muestras.

En el apartado de *Resultados y Discusión* se presentan los resultados experimentales obtenidos así como su interpretación y comparación con la literatura existente. Finalmente, se presentan las conclusiones, con base en los resultados experimentales obtenidos.

Antecedentes

Dentro de las necesidades actuales del ser humano, se encuentra la generación y el uso eficiente de energía. Los requerimientos energéticos van en aumento cada día, por lo que es necesario tener fuentes alternas de energía, ecológicamente compatibles, así como sistemas de alta eficiencia.

Una forma de almacenar energía es por medio de baterías o pilas, que consisten en celdas electroquímicas que generan corriente eléctrica a través de un proceso químico. Hay dos tipos de baterías en función de su tiempo de vida:

- ❖ Primarias o desechables y
- ❖ Secundarias o recargables.

Las primarias solo pueden ser usadas una sola vez debido a que están basadas en una reacción química irreversible; las secundarias se pueden recargar ya que la reacción química involucrada es reversible^a.

El inicio en la investigación de las baterías secundarias de litio fue en las décadas de 1960 y 1970, debido a una crisis energética y al creciente interés de fuentes de energía portátiles. Sin embargo, no hubo un avance significativo hasta el inicio de 1990, cuando se introdujeron las pilas de ión Litio (*Lithium-ion batteries* en inglés), las cuales han sido un hallazgo tecnológico en el ámbito de las baterías. Su desarrollo ha sido muy rápido debido a que presenta grandes ventajas sobre otras baterías recargables, por ejemplo, alto voltaje de salida (en promedio), ligeras, alta densidad de energía, excelente ciclo de vida (más de 1000 ciclos)^b, baja autodescarga (menos del 5% por mes) y la ausencia de contaminantes ambientales, tales como plomo y cadmio.

Las pilas de litio son usadas actualmente en diversos dispositivos electrónicos, como cámaras de video, computadoras portátiles (laptops) y teléfonos celulares. Sin embargo, se necesitan desarrollos tecnológicos para aplicaciones con una demanda energética mayor, como pilas más grandes para vehículos eléctricos.

El mercado del almacenamiento de energía es muy prometedor, por lo que la competencia es muy intensa. Como resultado, ha habido mucha investigación en materiales para electrodos y se han hecho importantes mejoras en los materiales preparados en los inicios de 1990, incluyendo menor tiempo de manufactura, temperaturas de síntesis más bajas, menores costos, gran capacidad y mejores ciclos de vida.

El factor principal que determina la densidad de energía y el costo de las baterías de litio es el cátodo. Actualmente, el material catódico predominante es el $LiCoO_2$, sin embargo, el Co es un componente muy caro en comparación con el níquel, el manganeso y el vanadio [3]. Consecuentemente, hay mucho trabajo de investigación y desarrollo de nuevos materiales catódicos, entre los más notables se encuentran los compuestos $LiMn_2O_4$ [4], $LiMn_{1-x}yNi_xCo_yO_2$ [5-7], $LiNi_{1-x}MO_2$ (con $M = Co, Al$) [8,9] entre otros^c.

^a Para mayor información acerca de pilas y su clasificación, ver [10].

^b La vida de una batería es finita y se expresa como el número de ciclos que una batería puede experimentar. Un ciclo implica una descarga seguida de una carga completa.

^c Para una referencia más amplia, consultar [11].

El progreso que se ha logrado hasta el momento ha sido a través de la investigación en mejores rutas de síntesis y a la introducción de heteroátomos^d a los materiales que constituyen los electrodos, es decir, por medio de la inserción de nuevos componentes en la estructura cristalina de dichos materiales, se genera una distribución aleatoria en los átomos del cristal que producen desorden a nivel estructural. Este orden-desorden incide directamente en las propiedades de los materiales.

Por ejemplo, en el compuesto $LiNiO_2$, la introducción de heteroátomos puede estabilizar el Ni^{4+} , realza su capacidad de reversibilidad y mejora su ciclo de vida. Para la espinela $LiMn_2O_4$, los heteroátomos pueden hacer que la estructura de la espinela sea más estable y bloquea la descomposición de la solución electrolítica durante los ciclos.

En el caso del $LiCoO_2$, la introducción de heteroátomos puede disminuir su costo y mejorar su desempeño electroquímico [3].

Específicamente, la sustitución parcial de Co por otros metales en el $LiCoO_2$ se ha intentado con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas, sin embargo, el desempeño del $LiCoO_2$ sustituido aun es inaceptable para aplicaciones industriales (de alta demanda de energía). Hasta el momento, existe muy poca investigación acerca de la sustitución del metal alcalino en el $LiCoO_2$. Yang y colaboradores [12] sustituyeron el litio por calcio, obteniendo el sistema $Li_{1-2x}Ca_xCoO_2$ y encontraron que el $Li_{0.95}Ca_{0.025}CoO_2$ presentó mejor desempeño que el $LiCoO_2$ sin sustituir.

De acuerdo a estos resultados, es interesante saber el comportamiento del $LiCoO_2$ al tratar de sustituir el ión litio por otro ión de la misma familia. Este trabajo explora el sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2+d}$ ($x = 0.0 - 0.8$, $d = 0.1$), tanto la síntesis como su posterior caracterización estructural.

La inserción de un heteroátomo, en este caso, el sodio, genera un cambio estructural (cambio en los parámetros de red de la celda cristalina) y morfológico. Es muy probable que también se genere un cambio en su comportamiento electroquímico, pero esta parte de la caracterización del sistema queda fuera del alcance de este trabajo y se propone como parte del desarrollo posterior de este proyecto.

El compuesto $LiCoO_2$

El óxido de litio cobalto $LiCoO_2$ (PDF 70-2685) se ha estudiado ampliamente [1, 30-33, 35, 56-59]. Su estructura cristalina es Trigonal (Romboedral), con grupo espacial $R\bar{3}m$ (grupo espacial No. 166); sus características se resumen a continuación [56]:

Fórmula	$LiCoO_2$
Estructura cristalina	Trigonal (romboedral)
Grupo espacial	$R\bar{3}m$ (166)
α, β, γ	90 °, 90 °, 120 ° respectivamente
a (Å), b (Å)	2.8161, 2.8161
c (Å)	14.0536
Volumen (Å ³)	96.52
Densidad (g/cm ³)	5.051
Z	3

Las posiciones atómicas de dicho compuesto son las siguientes [52, 57]:

^d Dentro del contexto de química orgánica, un heteroátomo es cualquier átomo que no es carbono o hidrógeno [26]; de manera general, se le llama heteroátomo a cualquier átomo que se introduce en una estructura dada y que es diferente a los átomos que conforman el compuesto inicial. A manera de ejemplo, el compuesto $LiCoO_2$ está formado de Li , Co y O , al introducir un átomo diferente a esta estructura, por ejemplo, el ión sodio Na^+ , se habla de la introducción de un heteroátomo.

Átomo	Sitio	x	y	z
Li	3a	0.0	0.0	0.0
Co	3b	0.0	0.0	0.5
O	6c	0.0	0.0	0.2392

Tabla A.1: Posiciones atómicas del compuesto $LiCoO_2$

La siguiente figura muestra la estructura cristalina del $LiCoO_2$. Las esferas en color verde corresponden a átomos de cobalto, las esferas moradas corresponden a átomos de litio y las esferas rojas al oxígeno.

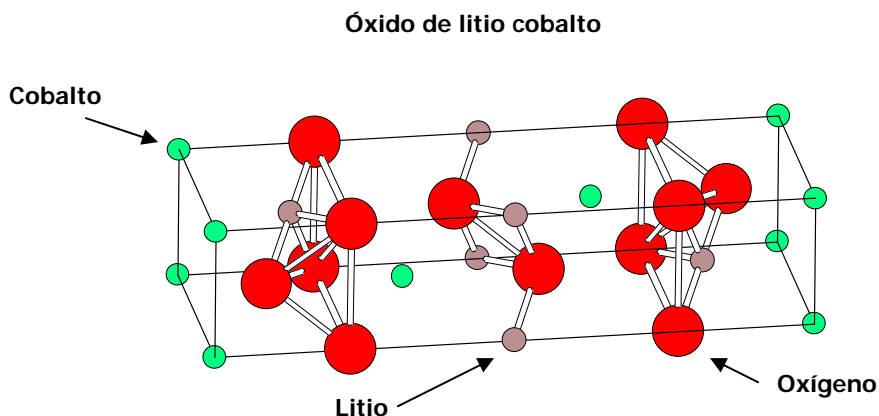


Figura A.1: Distribución geométrica del compuesto $LiCoO_2$

Cada átomo de litio se encuentra rodeado de 6 átomos de oxígeno y cada átomo de cobalto también se encuentra rodeado de 6 átomos del mismo elemento; es decir, cada uno de estos átomos (Li y Co) se encuentran en posición octaédrica, por lo que se puede hablar de un octaedro formado por LiO_6 y otro octaedro formado CoO_6 .

Las distancias $Li-O$ y $Co-O$ son 2.092 y 1.921 Å respectivamente; dichas distancias son acordes a los radios iónicos que presentan: Li^+ octaédrico 0.76 Å, Co^{3+} octaédrico, 0.545 Å y O^{2-} tri-coordinado, 1.36 Å [60].

El octaedro formado por LiO_6 es descrito por dos distancias de enlace $O-O$, a saber, $O(1)-O(2) = 2.815$ Å y $O(1)-O(3) = 3.095$ Å así como dos ángulos de enlace $O-Li-O$: $O(1)-Li-O(2) = 84.6^\circ$ y $O(1)-Li-O(3) = 95.4^\circ$.

En el caso del octaedro formado por CoO_6 , también se describe de acuerdo a las siguientes distancias y ángulos de enlace: $O(1)-O(2) = 2.815$ Å y $O(1)-O(3) = 2.616$ Å, así como los siguientes valores de ángulos de enlace: $O(1)-Co-O(2) = 94.2^\circ$ y $O(1)-Co-O(3) = 85.8^\circ$.

La distancia más pequeña de enlace $O-O$, que es de 2.62 Å sugiere que el radio del ión O^{2-} dentro de este compuesto es de 1.31 Å. Este pequeño valor es compatible con el alto carácter covalente del enlace $Co^{3+}-O$ [1].

La siguiente figura (Figura A.2) muestra la estructura octaédrica tanto del litio como del cobalto, así como la estructura idealizada del $LiCoO_2$.

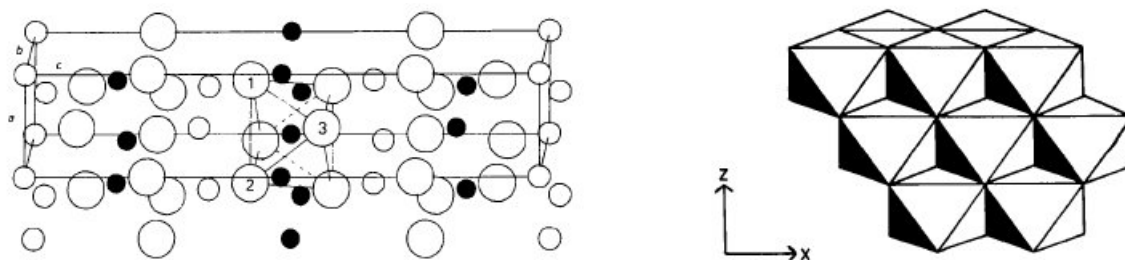


Figura A.2: Izquierda, estructura del LiCoO_2 , los círculos negros son los átomos de cobalto, los círculos pequeños blancos son átomos de litio y los círculos grandes blancos son los átomos de oxígeno. Se observa la formación de un octaedro. Derecha, estructura ideal del LiCoO_2 , los átomos de cobalto se encuentran en las hojas superiores e inferiores, los átomos del litio se encuentran en la hoja intermedia [1].

Los compuestos laminares del tipo LiMO_2 , con M siendo un elemento de la primera serie de transición, cristalizan en diferentes estructuras cristalinas, dependiendo del catión M . Por ejemplo, para $M = \text{V}$, Cr y Ni , los compuestos cristalizan en la estructura laminar de Sal de roca, mientras que para $M = \text{Ti}$, Mn y Fe , se ha encontrado que adoptan otras estructuras [57]. El compuesto LiCoO_2 tiene estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$.

Se han hecho estudios en compuestos que pueden incorporar a su estructura cristalina átomos ajenos sin modificar la configuración local o la estructura cristalográfica; entre ellos se encuentran los compuestos del tipo LiMO_2 , $M = \text{V}$, Cr , Co [57], Ni [61], Ti , Mn [62], Fe [63].

En el caso específico del compuesto LiCoO_2 , se ha sustituido Co por Fe , Ni , Mn ; estas sustituciones del tipo $\text{LiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ (por mencionar solo una) [57] al parecer facilitan la difusión del ión litio en la estructura, lo cual redundaría en un mejor desempeño como materiales catódicos en baterías de estado sólido.

Sin embargo, al parecer hasta este momento, no se han reportado las modificaciones cuando lo que se sustituye es el catión alcalino en lugar del catión del metal de transición. Si bien, parte del buen desempeño de los materiales catódicos actuales se relaciona con la alta movilidad de los iones alcalinos, entonces es interesante investigar el efecto de tener dos diferentes tipos de iones alcalinos (Li^+ y Na^+) moviéndose libremente a través del material, ya que de antemano se sabe que el ión sodio tiene una gran movilidad [64]. De aquí surge la inquietud de tratar de sintetizar una solución sólida a partir del compuesto LiCoO_2 en donde se sustituya parcialmente el litio por el sodio^e.

^e Ver apéndice A.

Objetivos

General

- ❖ Aprender el comportamiento del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2+d}$, con $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1$, frente al compuesto puro $LiCoO_2$, en relación a su síntesis y caracterización estructural.

Específicos

- ❖ Obtener el compuesto $LiCoO_2$ por medio de reacción química en estado sólido, reproduciendo lo reportado anteriormente y cambiando las condiciones de síntesis.
- ❖ Solubilizar el ión Na^+ , radio iónico: 1.02 Å, número de coordinación 6, en el compuesto $LiCoO_2$.
- ❖ Determinar el límite de solubilidad del Na^+ en la estructura del compuesto $LiCoO_2$.
- ❖ Analizar el impacto de la solubilización en la estructura cristalina del $LiCoO_2$ así como en su morfología.

Fundamentos Teóricos

MATERIALES CERÁMICOS

La *American Society for Testing Materials* (ASTM) define un material cerámico como un material que puede tener un cuerpo vítreo (en apariencia) o no; estructura cristalina o parcialmente cristalina o bien, estructura amorfa, cuyo cuerpo se produce esencialmente de sustancias inorgánicas, no metálicas; formado ya sea por medio de una masa fundida que solidifica al enfriarse o bien, por medio de la acción del calor [13].

De manera más general, se define a los cerámicos como materiales inorgánicos, no metálicos. Son compuestos formados a partir de elementos metálicos y no metálicos, tales como aluminio y oxígeno (Al_2O_3); calcio y oxígeno (CaO) así como silicio y nitrógeno (Si_3N_4) [14].

Las propiedades de los materiales cerámicos dependen del tipo de átomos que se encuentran presentes, el tipo de enlace entre los átomos y la forma en que dichos átomos se encuentran empacados en la estructura. Los dos tipos de enlace más comunes dentro de los materiales cerámicos son los enlaces covalentes y los iónicos.

Otra característica que es importante en las propiedades de un material es la microestructura, que es la estructura que se puede ver a través de un microscopio y resulta del acomodo de los átomos en pequeños arreglos llamados comúnmente "granos". Para un cerámico, la estructura puede ser totalmente cristalina, totalmente amorfa o bien, una combinación de ambas [14].

Dentro de los cerámicos, los óxidos representan uno de los grupos de materiales más estudiados. La síntesis de dichos óxidos se puede llevar a cabo por diferentes métodos de síntesis. El método elegido dependerá, en cierta forma, del tipo de muestra que se quiera obtener y la forma de la misma. Es decir, no se sintetizará de la misma forma una película delgada que un monocristal o bien, un policristal.

A continuación se describe, de manera general, el método de síntesis por reacción en estado sólido, que es ampliamente usado en la preparación de materiales policristalinos.

SÍNTESIS POR REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO.

El método más antiguo, más simple y quizá el más usado es mezclar los reactivos en polvo (policristales) y calentarlos en un horno por periodos largos. La reacción en estado sólido involucra la mezcla de los reactivos, en estado sólido. A condiciones ambientales dichos reactivos no reaccionarán, es necesario llevarlos a temperaturas muy altas durante un tiempo adecuado para que la reacción se lleve a cabo.

El método es intrínsecamente lento porque a pesar que los reactivos se encuentran bien mezclados al nivel de partículas individuales (aprox. 10^{-2} mm), a nivel atómico se encuentran de manera muy heterogénea [15].

El paso más importante para que se lleve a cabo la reacción es la difusión de las partículas. Al mezclar los reactivos y elevar la temperatura del sistema, incrementa la actividad del fenómeno de la difusión entre los reactivos presentes. Este fenómeno es más fácil visualizarlo con un ejemplo: la formación de una tercera fase (compuesto nuevo) por difusión.

Para una reacción del tipo $M_2Y_{(s)} + LY_{(s)} = M_2LY_{2(s)}$, M^{n+} y L^{2n+} son los responsables de la transferencia de masa. La interfase entre M_2Y y LY se transformará en el producto M_2LY_2 de acuerdo a la siguiente figura:

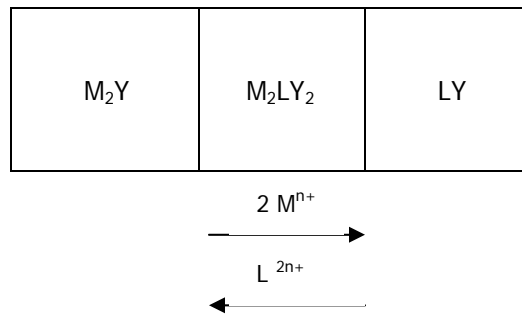


Figura 1.1: Esquema de la transferencia de masa en una reacción en estado sólido.

Las flechas indican el número de cationes que fluyen de una interfase a otra para cumplir con la electroneutralidad. Esta reacción incluye la transferencia de M y L a través de las fronteras de fase por el fenómeno de difusión [16].

Solamente a temperaturas muy altas, los iones tienen energía térmica suficiente para salir de sus sitios de red y comenzar a difundirse a través del cristal. Solamente después del tratamiento térmico, los reactivos han comenzado a reaccionar para formar M_2LY_2 en la interfase. Este es el primer paso de la reacción y se le llama nucleación, ya que se forma un núcleo de producto.

Las reacciones en estado sólido son lentas debido a la gran reorganización estructural que se lleva a cabo para formar el producto, se deben romper enlaces y también se deben formar nuevos, sin olvidar que los iones deben migrar grandes distancias, atravesando interfases.

Hay muchos factores que influyen en las reacciones en estado sólido, entre los principales se encuentra el área superficial de los reactivos sólidos. Dado que la reacción involucra el contacto entre diferentes interfases para que se lleve a cabo la nucleación y la difusión, entonces se espera que el área superficial de los sólidos tenga gran influencia en la rapidez de la reacción. El área superficial de un sólido se incrementa al disminuir el tamaño de partícula, por esto es que los reactivos involucrados en la reacción son molidos, ya sea de manera manual o por medio de un molino, previo a ponerlos a reaccionar, para lograr un tamaño de partícula adecuado.

A medida que la reacción se va dando, es más difícil que se lleve a cabo por completo, ya que los reactivos remanentes se separan cada vez más uno de otro. Debido a esto, es importante que se lleve a cabo una molienda frecuente de la mezcla que ha reaccionado parcialmente, con la finalidad de romper la interfase reactivo/producto y de obtener nuevas superficies reactivas de contacto.

Otro factor que influye para que una reacción en estado sólido se lleve a cabo es la reactividad de los sólidos. La formación del producto se facilita si dicho producto es estructuralmente similar a al menos uno de los reactivos, ya que esta similitud reduce la reorganización estructural necesaria para que se forme el producto [15, 16].

SOLUCIONES SÓLIDAS

Una solución sólida es una fase cristalina que tiene composición variable. Como en toda solución, el componente en menor proporción se le llama soluto y el de mayor proporción se le llama disolvente. Para que se hable de una solución sólida (y no sencillamente de una “mezcla homogénea”), se debe cumplir que la estructura cristalina del disolvente no debe cambiar por la adición del soluto.

Algunas mezclas forman solución sólida en todo el intervalo de composiciones (por ejemplo, Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas [17]), mientras que otras no forman solución sólida bajo ninguna condición. Esto depende de muchos factores químicos y cristalográficos. En 1935, W. Hume-Rothery desarrolló algunas sencillas reglas (producto de sus investigaciones en el área de Metalurgia) con respecto a la proporción en que un metal se podría disolver en otro metal. Estas sencillas reglas son ampliamente usadas actualmente y de manera general indican lo siguiente:

- ❖ Si el radio atómico del átomo considerado como soluto respecto al átomo considerado como disolvente es mayor al 15%, entonces se espera una baja solubilidad en dicho metal.
- ❖ Si la electronegatividad del átomo considerado como soluto difiere mucho de la correspondiente al átomo considerado como disolvente, entonces su solubilidad será muy baja.
- ❖ Un metal con una valencia baja se puede disolver en uno con una valencia más alta, lo contrario es menos usual [18].

Además de estas sencillas reglas, la estructura cristalina juega un papel muy importante, ya que la similitud estructural que presenten tanto el soluto como el disolvente puede facilitar –o bien, dificultar- la formación de la solución sólida.

Algunas propiedades de los materiales son modificadas al cambiar la composición, es decir, cuando se forma una solución sólida, lo cual es de gran ayuda cuando se buscan nuevos materiales que tengan propiedades específicas. A partir de esto, surge la necesidad de crear compuestos de composición variable por medio de la sustitución química: al insertar nuevos componentes, se genera una distribución aleatoria de los átomos en el cristal, lo cual genera desorden a nivel estructural. Cabe mencionar que la influencia que tiene la estructura del material en sus propiedades es enorme. A continuación se presentan un par de ejemplos que ayudan a sopesar dicha influencia:

- a) Las propiedades ferromagnéticas de la solución sólida $La_xHo_{1-x}Ni_2$ se ven disminuidas conforme va aumentando el contenido de lantano ($x > 0.0$), hasta desaparecer cuando el valor de x llega hasta 0.8. Asimismo, también se modifican sus propiedades termodinámicas y eléctricas cuando el contenido de lantano aumenta [19].
- b) Al modificar la composición de un electrolito sólido, se modifica su conductividad eléctrica, por ejemplo, la conductividad iónica del AgI con un 0.89% en peso de montmorillonita (silicato complejo de composición general $Al_2O_5 \cdot 4SiO_2 \cdot 4H_2O$) aumenta 8 veces más en comparación de la conductividad de AgI a bajas temperaturas [20].

TIPOS DE SOLUCIONES SÓLIDAS

Las soluciones sólidas pueden ser de dos tipos:

- a) Sustitucionales.
- b) Intersticiales.

A continuación se describe de manera breve las particularidades de cada una de ellas.

Soluciones Sólidas Sustitucionales

Son aquellas en las cuales el átomo o ión que se introduce en la estructura cristalina reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga en la estructura original. Para que se forme una solución sólida sustitucional se requiere que el ión reemplazado y el reemplazante sean de la misma carga ya que si esto no se da, se llevan a cabo otros mecanismos de formación. También se necesita que ambos iones deban ser parecidos en tamaño. De acuerdo a resultados experimentales en aleaciones metálicas, se sugiere que la diferencia en radios de los átomos involucrados (tanto el que reemplaza como el que es reemplazado) no debe ser mayor del 15% si se quiere que se forme una solución sólida sustitucional. En el caso de soluciones sólidas de sistemas no metálicos, el límite de la diferencia en tamaño parece ser mayor al 15%.

La formación de una solución sólida es dependiente de la temperatura y generalmente se forman a altas temperaturas. Esta dependencia tiene una explicación termodinámica: para que exista una solución sólida estable, es necesario que dicha solución tenga una energía de Gibbs menor a la mezcla original de los reactivos. Por definición tenemos:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Dado que la energía de Gibbs (que se simboliza con la letra G , de tal forma que ΔG se refiere a una diferencia de energía) tiene un componente de entalpía (ΔH) y otro de entropía (ΔS), entonces es con base en estas cantidades que se puede hacer un análisis respecto a la energía de Gibbs.

El término de entropía favorece la formación de una solución sólida, ya que en la solución hay dos iones distribuidos de manera aleatoria en los sitios de la estructura cristalina. Por esto, la entropía en la solución es mayor en comparación con la entropía de la mezcla de reactivos.

El término de entalpía puede ser positivo o negativo. En el caso de que sea negativo, la solución sólida se ve favorecida tanto por el término de entalpía como por el término de entropía y la solución sólida es estable a cualquier temperatura.

Si la entalpía de formación es positiva, los efectos de entalpía y entropía son opuestos. El término de entalpía domina a bajas temperaturas y la solución sólida no se forma (energía de Gibbs positiva). A medida que la temperatura aumenta, el término $T\Delta S$ aumenta hasta el grado de que supera el valor de la entalpía positiva y la energía de Gibbs se vuelve negativa, por lo tanto, las soluciones sólidas se ven favorecidas a altas temperaturas.

Respecto al tamaño, los iones de tamaño similar se sustituyen uno al otro fácilmente y se forman soluciones sólidas que son estables en todas las temperaturas. La entalpía de mezclado de los iones de tamaño similar es pequeña y el término decisivo para la formación de la solución sólida es la entropía que va aumentando. Cuando los iones difieren 15 a 20% en tamaño, las soluciones sólidas se forman únicamente a altas temperaturas donde el término de la entropía logra superar el término de la entalpía. Se espera que los iones metálicos que difieren en tamaño por más de 30% no formen soluciones sólidas [15].

Soluciones sólidas intersticiales

Las soluciones sólidas intersticiales son aquellas en las que la especie introducida ocupa un lugar que normalmente está vacío (intersticios de la estructura cristalina), por lo que no desplaza a ningún ión de la estructura cristalina. Muchos metales forman soluciones sólidas intersticiales en donde los átomos pequeños entran en los sitios intersticiales vacíos dentro de la estructura cristalina original.

En ocasiones, se dan mecanismos más complejos de formación de las soluciones sólidas, en los cuales un ión es sustituido por otro ión de diferente carga. A continuación se explican brevemente dichos mecanismos:

Sustitución de cationes de mayor valencia:

- a) Se crean vacancias catiónicas: el catión reemplazante tiene mayor carga que el catión que va a reemplazar, por lo que para mantener la electroneutralidad, se crean vacancias catiónicas sacando más cationes de la estructura original, por ejemplo, se reemplazan 2 iones de Na^+ por un ión de Ca^{2+} , dejando un sitio de Na^+ vacante.
- b) Se introducen aniones intersticiales: cuando un catión de mayor carga sustituye a uno de menor carga, al mismo tiempo se crean aniones intersticiales, siempre y cuando la estructura tenga espacio intersticial suficiente para acomodar los aniones extras.

Sustitución de cationes de menor valencia:

- c) Se crean vacancias aniónicas: si el catión reemplazado tiene mayor carga que el reemplazante, se crean vacancias aniónicas o cationes intersticiales para mantener el balance eléctrico.
- d) Se introducen cationes intersticiales: en este mecanismo de solución sólida la estructura cristalina original tiene suficiente espacio para acomodar los cationes extras en sitios intersticiales.

MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA ESTUDIAR LAS SOLUCIONES SÓLIDAS.

El estudio de las soluciones sólidas involucra el uso de diferentes técnicas de análisis, como las que se mencionan brevemente a continuación (estas técnicas serán más ampliamente discutidas en los apartados subsecuentes):

- a) Difracción de Rayos-X: la forma en que esta técnica ayuda a caracterizar una solución sólida es midiendo el patrón de difracción con precisión para obtener las dimensiones de la celda unitaria (valores de los parámetros de red o de la distancia interplanar "d"), ya que conforme la composición varía (es decir, se forma la solución sólida), la celda experimenta contracciones o expansiones.
- b) El mecanismo de la formación de una solución sólida puede ser inferido a partir de mediciones de densidad y volumen de celda unitaria para un intervalo de composiciones. Asimismo, la densidad también puede ser determinada teóricamente, por lo que la comparación de ambas cantidades nos puede dar una idea acerca de la formación de vacancias o de ocupación de sitios intersticiales. Usualmente, los mecanismos intersticiales dan lugar a un incremento en la densidad debido a que se adicionan átomos o iones a la estructura cristalina, mientras que los mecanismos que involucran creación de vacancias dan lugar a una disminución de la densidad.
- c) Los materiales experimentan cambios abruptos en su estructura cuando son sometidos a temperatura. La temperatura en la cual se da dicho cambio se modifica al variar la composición. Estos cambios pueden ser estudiados por medio de DTA (*Differential Thermal Analysis*) ya que las transiciones tienen asociadas un cambio apreciable en la entalpía. Esta temperatura de transición se ve afectada de manera notable cuando cambia la composición, es decir, cuando se forma una solución sólida, por lo que este tipo de análisis térmicos nos da un medio por el cual estudiar su formación [15].

Ley de Vegard.

Usualmente, la celda unitaria se expande si un ión pequeño es reemplazado por uno más grande y viceversa. En consecuencia, la distancia interplanar (d) aumenta si los parámetros de la celda unitaria aumentan. Esto hace que todo el patrón de difracción sufra un corrimiento a valores menores de 2θ , aunque no todas las líneas se corren la misma distancia. En los sistemas cristalinos que no son cúbicos, la expansión o contracción de la celda unitaria al cambiar la composición puede no ser la misma en los tres ejes (x, y, z), y a menudo un eje se expande mientras los otros se contraen.

La Ley de Vegard expresa que los parámetros de la celda unitaria cambian linealmente con la composición. Sin embargo, en la práctica generalmente se observan desviaciones, tanto positivas como negativas, de la linealidad.

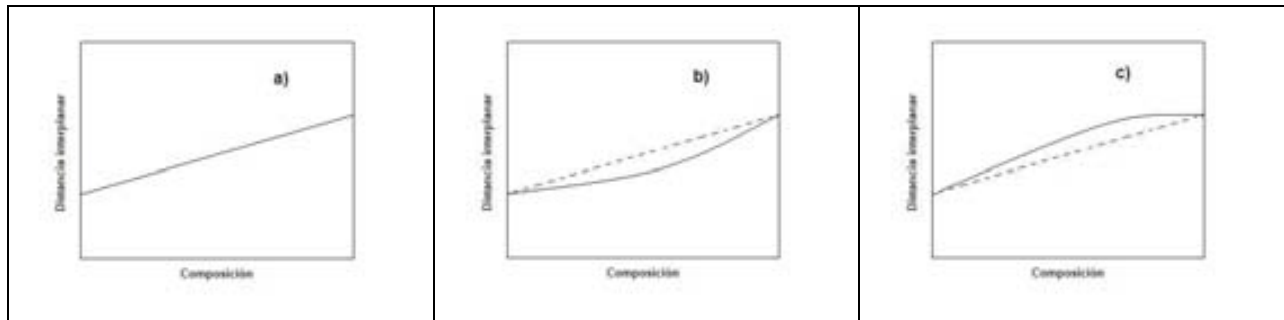


Figura 1.2: a) Ley de Vegard, b) Desviación negativa a la Ley de Vegard, c) Desviación positiva a la Ley de Vegard.

Se han observado desviaciones de la Ley de Vegard en muchas soluciones sólidas, especialmente en los metales, en donde parece ser que no hay correlación entre el tipo de desviación (positiva o negativa) a la Ley de Vegard y las características estructurales de la solución sólida.

En soluciones sólidas no metálicas se ha observado una correlación entre las desviaciones positivas a la Ley de Vegard y la aparición de domos de inmiscibilidad en el diagrama de fases Temperatura vs. Composición [86].

ANÁLISIS TÉRMICOS

El análisis térmico se define como el grupo de técnicas en las cuales una propiedad de una sustancia es medida en función de la temperatura o, menos frecuentemente, del tiempo, en una atmósfera específica, mientras la sustancia se encuentra sujeta a un programa de temperatura controlada. El programa involucra calentamiento o enfriamiento a una tasa determinada (no necesariamente lineal); mantener la temperatura constante, o cualquier combinación de estas condiciones. Al resultado de tales mediciones se le llama "curva de análisis térmico" y las características de estas curvas (picos, discontinuidades, cambios de pendiente etc.) están relacionadas con eventos térmicos que experimenta la muestra.

El equipo empleado para llevar a cabo los análisis térmicos consta, de manera muy general, de los siguientes componentes:

- a) Microbalanza (termobalanza).
- b) Horno y sensores de temperatura.
- c) Computadora.
- d) Registrador de datos.

Dentro del contexto del análisis térmico, generalmente se usan los términos “diferencial” y “derivativo”. Algunas técnicas involucran la medición de una diferencia entre la muestra problema y una muestra de referencia. Ejemplo de este tipo de análisis es el Análisis Térmico Diferencial (ATD o DTA por sus siglas en inglés: *Differential Thermal Analysis*)^f en donde se mide la diferencia de temperatura ΔT entre la muestra y la referencia.

Por otro lado, las técnicas derivativas implican la medición o el cálculo de la primera derivada matemática, generalmente respecto al tiempo; por ejemplo, la Termogravimetría Derivativa (TGD o DTG por sus siglas en inglés: *Derivative Thermogravimetry*), que es la medición de la rapidez de pérdida de masa (dm/dt) en función de la temperatura.

Existen diferentes factores que afectan los resultados de los análisis térmicos, como pueden ser: la muestra (pureza, composición), el crisol, la atmósfera y la rapidez de calentamiento, entre otros, ya que la muestra responderá de manera diferente dependiendo de las condiciones de calentamiento y de la atmósfera usada [21, 22]

Dentro del contexto del proyecto, se utilizaron las siguientes técnicas:

- Termogravimetría (TG).
- Termogravimetría Derivativa (DTG).
- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Análisis Térmico Diferencial (DTA).

Las cuales serán descritas brevemente a continuación.

Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es una técnica en donde la masa de una sustancia es monitoreada de manera continua como función de la temperatura o el tiempo mientras la muestra está sujeta a una programa de temperatura controlada. Los datos obtenidos de la TG se muestran como una curva térmica con unidades de peso (o porcentaje en peso) en el eje de las ordenadas y unidades de temperatura o tiempo en el eje de las abscisas.

Las curvas obtenidas por TG se pueden clasificar en varios tipos, teniendo cada una de ellas su interpretación. La Figura 1.3 muestra algunas de las formas que dichas curvas pueden tomar.

Curva tipo (i): la muestra no experimenta descomposición, ni pérdida de compuestos volátiles en el intervalo de temperatura mostrado.

Curva tipo (ii): la pérdida rápida inicial de masa corresponde generalmente a secado o desorción.

Curva tipo (iii): esta curva representa la descomposición de un compuesto en una etapa.

Curva tipo (iv): representa la descomposición de varias etapas, con intermediarios relativamente estables.

Curva tipo (v): este tipo de curvas representa también una descomposición en varias etapas, pero no se forman intermediarios estables.

Curva tipo (vi): esta curva representa un aumento de masa como resultado de una reacción de la muestra con la atmósfera, por ejemplo, la oxidación de un metal [21].

^f En adelante, se usarán los acrónimos de las técnicas de acuerdo a su nombre en inglés.

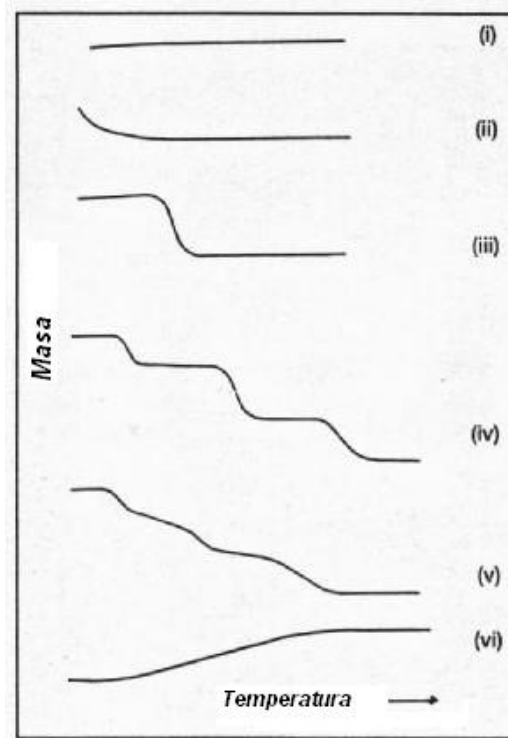


Figura 1.3: Tipos principales de curvas termogravimétricas [21].

Algo muy importante de recordar es que la temperatura de descomposición no tiene un valor fijo, podemos citar la temperatura a la cual inicia la descomposición así como la temperatura a la cual termina, por lo que el proceso completo de descomposición se da en un intervalo de temperatura y no hay que perder de vista que la forma que adopta la curva de TG depende también de las condiciones experimentales con las cuales se obtuvo dicha curva.

Tal como se había indicado anteriormente, la rapidez de calentamiento afecta de manera directa la forma de la curva de TG. Experimentalmente se ha encontrado que el grado de descomposición de un material a una temperatura dada, aumenta al disminuir la rapidez de calentamiento. Esto es lo que se esperaría, ya que el grado de descomposición no solo depende de la temperatura, sino también del tiempo. Al calentar más lentamente la muestra (es decir, al aumentar el tiempo de exposición al calor) se tiene más tiempo para que la muestra se descomponga.

Cuando el calentamiento es más lento, generalmente se encuentra que una fracción de descomposición dada se alcanza a una menor temperatura.

De aquí, se observa claramente que la forma de la curva de TG está influenciada por la rapidez de calentamiento; específicamente, se encuentra que la temperatura de descomposición disminuye conforme se disminuye la rapidez de calentamiento, o bien, se puede decir que al incrementar la rapidez de calentamiento, las temperaturas de descomposición se mueven hacia valores más altos.

Otra variable que afecta la rapidez de descomposición es el tipo de atmósfera en el cual se lleva a cabo el análisis, por lo que se esperarían curvas distintas al analizar la misma muestra bajo diferentes atmósferas.

Termogravimetría Derivativa

Para realzar los pasos más importantes en una curva termogravimétrica, frecuentemente se hace uso de la Termogravimetría Derivativa (DTG). Este es un método de expresar los resultados de TG por medio de la curva de la primera derivada (cambio de masa respecto al tiempo dm/dt), en función de la temperatura.

Por esto, es frecuente encontrar en una misma gráfica ambas curvas: la correspondiente a la pérdida de peso en función de la temperatura y la primera derivada (dm/dt) también en función de la temperatura. La Figura 1.4 muestra un ejemplo de este tipo de curvas.

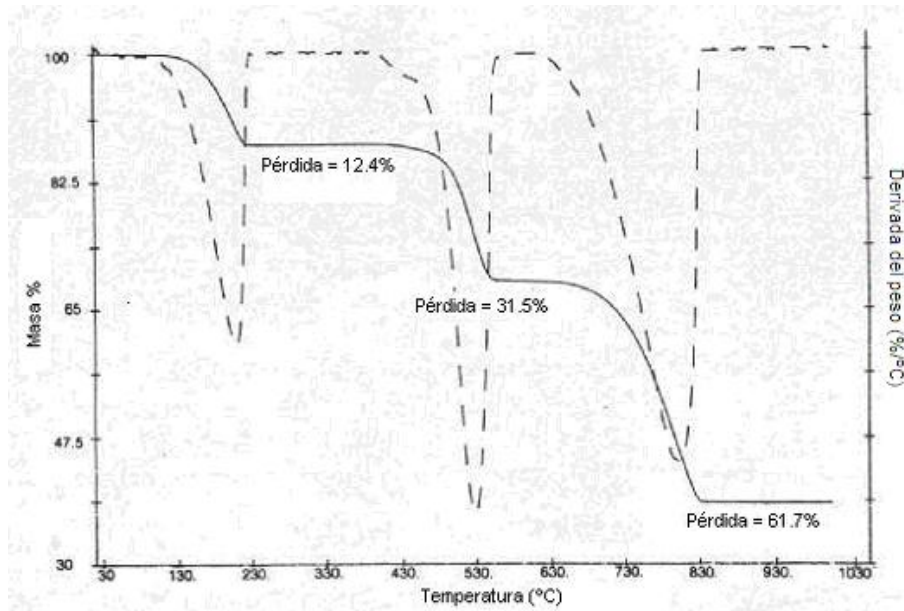


Figura 1.4: TG (línea sólida) y DTG (línea discontinua) para el oxalato de calcio monohidratado, 12.85 mg, crisol de platino, en nitrógeno y 20 K/min [21].

Algunas de las ventajas que presenta el DTG con respecto al TG son las siguientes:

- ☑ Algunos procesos de descomposición térmica son complicados e involucran en ocasiones más de una reacción en un intervalo dado de temperatura. Estas reacciones se pueden distinguir más fácilmente de una curva DTG que únicamente de la curva de TG.
- ☑ Las curvas obtenidas en DTG son parecidas a las curvas correspondientes de DSC o DTA (que serán explicadas en la siguiente sección), con lo cual es más fácil interpretar los datos térmicos.
- ☑ La curva obtenida por DTG nos permite identificar rápidamente a qué temperatura se obtiene el máximo cambio en el peso.

Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Al aplicar calor a una muestra, hay ciertos eventos que suceden sin que se lleve a cabo un cambio en el peso de la muestra. Un ejemplo muy claro de esto es cuando un material se funde: al aplicar calor, hay un momento en que la muestra pasa del estado sólido al líquido, es decir, se funde. Este evento no involucra cambio alguno de peso, por lo que éste no podría ser estudiado por medio de termogravimetría, ya que no se registraría ningún cambio de peso en la curva térmica, asociado a la fusión de la muestra.

Lo mismo sucede con un cambio de fase, es decir, con la aparición de polimorfos (compuestos con la misma composición química, pero diferentes estructura cristalina); con la transición ferromagnética (temperatura de Curie) etc.

Sin embargo, todos estos eventos involucran la absorción o liberación de calor, por lo que la medición por diferentes vías de estos cambios es el principio que rige el Análisis Térmico Diferencial (ATD o DTA por sus siglas en inglés: *Differential Thermal Analysis*) y a la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB o DSC por sus siglas en inglés: *Differential Scanning Calorimetry*).

En el Análisis Térmico Diferencial (DTA), se determina la diferencia de temperatura que existe entre una muestra problema y una muestra de referencia, en función de la temperatura, mientras ambas se encuentran bajo el mismo programa de calentamiento y la misma atmósfera.

La temperatura de la muestra y de la referencia serán las mismas (a esto se le llama línea base) hasta que suceda algún evento térmico en la muestra, como puede ser descomposición, fusión o cambio de estructura cristalina. Al ocurrir esto, la temperatura de la muestra descenderá respecto a la referencia (en caso de presentarse un evento endotérmico) o bien, la temperatura de la muestra aumentará en comparación con la referencia (si el evento es exotérmico) [17].

La curva obtenida por DTA presenta una diferencia de temperatura ($\Delta T = T_{muestra} - T_{referencia}$) en función de la temperatura T. Un ejemplo de este tipo de curvas se observa en la siguiente figura.

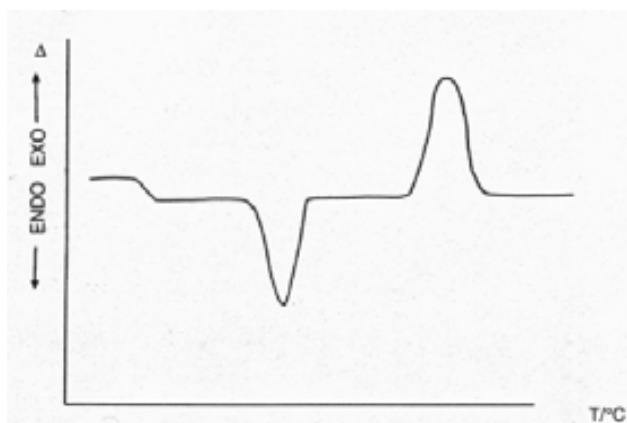


Figura 1.5: Curva típica de DTA o DSC. La Δ indica la diferencia de señal de temperatura [21].

El valor más alejado de temperatura, respecto a la línea base, es el que generalmente se reporta como la temperatura del evento; pero éste depende de la rapidez de calentamiento, del tamaño de la muestra y de la posición del termopar con el que se monitorea la temperatura. El área debajo de pico endotérmico (o exotérmico) está relacionada con el valor del cambio de entalpía (ΔH) asociado a dicho evento térmico.

Es importante que el material de referencia usado en DTA o DSC cumpla con las siguientes características:

- No debe sufrir ningún evento térmico en el intervalo de temperatura de operación.
- No debe reaccionar con el portamuestras, ni con el termopar.
- La conductividad térmica y la capacidad calorífica del material de referencia deben ser similares a las de la muestra.

Dado que en ocasiones es difícil cumplir con estos requerimientos, es común que se utilice un portamuestras vacío como referencia, aunque se obtienen mejores resultados usando un material de referencia con propiedades térmicas similares a la muestra [22].

Generalmente, al realizar DTA, los termopares se encuentran dentro de la muestra, sin embargo, hay comúnmente otro arreglo, llamado DTA tipo Boersma en donde los termopares se encuentran pegados a la base de los portamuestras y no directamente en la muestra y en la referencia. La configuración tipo Boersma tiene como ventaja que la señal de salida es menos dependiente de las propiedades térmicas de la muestra, pero la respuesta es más lenta.

Por otro lado, en la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se monitorea la diferencia en el flujo de calor hacia la muestra y la referencia, en función de la temperatura, mientras ambas muestras están sujetas a un programa de calentamiento en una atmósfera determinada.

En DSC, la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante el programa de calentamiento y se mide el calor suministrado a la muestra o liberado por la misma para mantener la misma temperatura.

En general, hay dos tipos de DSC:

- a) DSC por flujo de calor (*Heat Flux DSC*): la muestra y la referencia son calentadas por la misma fuente y la diferencia de temperatura ΔT se mide. Esta señal se convierte a una diferencia de potencia.
- b) DSC por compensación de potencia (*Power compensated DSC*): la muestra y la referencia se calientan de manera individual, es decir, cada una tiene su propio sistema de calentamiento y la diferencia de temperatura se mantiene cercana a cero y se mide la diferencia de potencial eléctrico requerido para mantener las temperaturas iguales.

Las dos técnicas se usan frecuentemente para estudiar el mismo fenómeno, aunque en general se usa DSC para determinar entalpías de manera más exacta en comparación con DTA.

La aplicación de estas técnicas se puede clasificar en dos categorías:

- 1) Medición/determinación de cambios físicos: fusión, entalpía de fusión, cambios de fase cristalina, cambios de estado en cristales líquidos y polímeros, determinación de diagramas de equilibrio termodinámico de fase, capacidades caloríficas, transiciones vítreas, caracterización de materiales, conductividad térmica, difusividad y emisividad.
- 2) Reacciones químicas: deshidrataciones, descomposiciones, formación de vidrios, cinética de reacción y oxidaciones.

Al igual que TG, las curvas obtenidas para DTA y DSC dependen de la muestra y de las condiciones de análisis. La naturaleza química de la muestra, el tamaño de partícula, el material del crisol así como su forma, la rapidez de calentamiento, la atmósfera utilizada etc. son factores que afectan la curva obtenida durante el análisis [22].

Al momento de interpretar las curvas, es importante relacionar las curvas obtenidas por DTA o DSC con los eventos térmicos que se presentan en la muestra. Asimismo, es necesario relacionar los cambios de peso de la muestra con posibles fenómenos como oxidación y deshidratación.

DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Uno de los mejores métodos para determinar la estructura de los sólidos es por difracción de Rayos-X (DRX o XRD por sus siglas en inglés: *X-Ray Diffraction*).

Los Rayos-X son radiación electromagnética de longitud de onda de aproximadamente 10^{-10} m y se producen cuando los electrones son acelerados por una diferencia de potencial y colisionan con la materia. Los electrones se desaceleran o se detienen al momento de la colisión y parte de la energía que pierden se transforma en radiación electromagnética de longitud de onda correspondiente a los Rayos-X.

Generación de Rayos-X

Descriptivamente, la generación de Rayos-X se lleva a cabo de la siguiente forma: el calentamiento de un filamento de tungsteno genera un haz de electrones, los cuales son acelerados hacia el ánodo por una diferencia de potencial de aproximadamente 30 kV. Los electrones colisionan con el ánodo (que puede ser de *Cu*, *Mo*, *Fe*, *Cr* etc. pero en el desarrollo de este trabajo se usó un equipo de difracción con ánodo de *Cu*) y tienen suficiente energía para ionizar el cobre en su nivel 1s (capa K).

Al dejar esta vacancia, otro electrón de capas más externas ($2p$, $3p$) ocupa el lugar vacante y libera energía de longitud de onda específica; solo una fracción de la energía del haz de electrones se convierte en Rayos-X y estos salen de la cámara.

La transición $2p-1s$ se llama K_{α} y la transición $3p-1s$ se llama K_{β} ; ambas tienen diferencias de energía diferentes (i.e. Longitudes de onda característica). Para llevar a cabo los experimentos de difracción se necesitan Rayos-X monocromáticos, es decir, de una longitud de onda específica. La radiación K_{α} es la más intensa y debido a que se necesita un haz monocromático, se usan filtros para eliminar la radiación K_{β} [17].

Ley de Bragg

En la metodología de difracción de polvos, la muestra es policristalina, es decir, esta compuesta de muchos cristales de tamaño muy pequeño (del orden de 10^{-3} cm o menor) que tienen una orientación aleatoria. Los Rayos-X producidos inciden en la muestra y éstos son difractados. De manera esquemática se trata al cristal como un apilamiento de capas o planos que difractan los Rayos-X en el mismo ángulo en el cual inciden, tal como se muestra en la Figura 1.6:

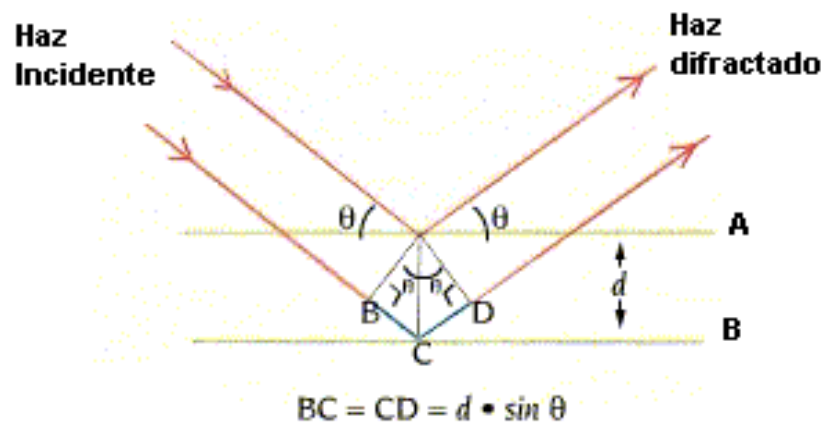


Figura 1.6: Esquema de la Ley de Bragg.

De la misma forma en que la luz es difractada por una rejilla, los Rayos-X también son difractados. Los átomos o iones se localizan en un arreglo regular dentro del sólido cristalino, lo cual hace que el haz incidente de Rayos-X pueda ser difractado y esto genera un patrón que es registrado por un detector. Si los Rayos-X difractados en planos sucesivos por los átomos no se encuentran en fase, se genera una interferencia destructiva y se cancelan unos con otros; cuando los haces difractados se encuentran en fase, se interfieren constructivamente. Para que dichos haces se encuentren en fase, se debe satisfacer la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

donde: λ es la longitud de onda de los Rayos-X.

d es la distancia entre los planos (distancia interplanar).

θ es el ángulo de incidencia del haz de Rayos-X en el plano.

n es un número entero.

Dado que los valores de θ se miden directamente y el valor de λ es conocido, ya que sabemos el tipo de ánodo utilizado en los experimentos de difracción, entonces se puede calcular el valor de la distancia entre los planos.

Cada átomo de la red actúa como un punto en donde se lleva a cabo la difracción. La intensidad total del haz difractado en una dirección específica depende de qué tanto dichos haces difractados por cada átomo se encuentren en fase. La ley de Bragg impone condiciones respecto a aquellos ángulos en los cuales puede ocurrir la difracción. Si el ángulo incidente es incorrecto por décimas de grado, entonces el haz difractado se cancela completamente.

Al medir la intensidad del haz difractado en cada dirección podemos obtener la estructura del cristal [23].

Cristales

Los cristales son arreglos tridimensionales de átomos, con periodicidad de largo alcance. El arreglo se puede representar como la repetición de un motivo o celda unitaria, que se define como la unidad de repetición más pequeña que muestra todas las simetrías de la estructura cristalina. Dicha celda unitaria está descrita por 3 aristas y 3 ángulos, comúnmente llamados "parámetros de red", los cuales son denominados " a , b y c " para las longitudes de la celda y " α , β y γ " para los ángulos. La siguiente figura esquematiza los parámetros de red:

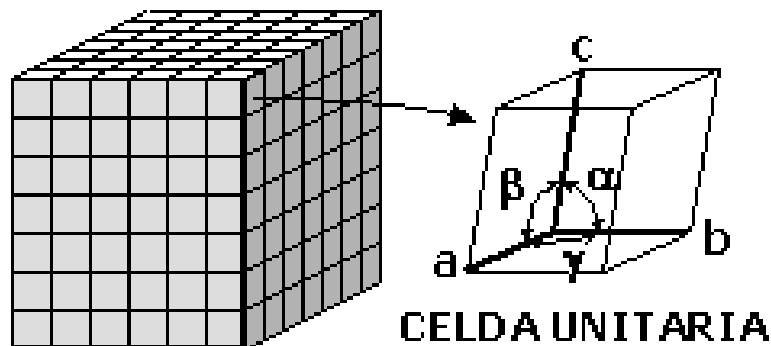


Figura 1.7: Esquema de los parámetros de red⁹

⁹ Figura obtenida de la dirección electrónica

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e2/Celda_unitaria.png, consultada el día 27 de Nov. del 2007.

Todas las formas posibles de estructuras cristalinas tridimensionales en materiales sólidos son descritas por siete sistemas cristalinos, los cuales difieren entre ellos por sus parámetros de red:

Sistema cristalino	Forma de la celda unitaria	
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
Trigonal (romboedro)	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ \text{ y } < 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Tabla 1.1: Los siete sistemas cristalinos.

Índices de Miller

A partir de los parámetros de red (a, b, c, α, β y γ) se define una celda unitaria. Esta celda se puede ubicar espacialmente en un eje coordenado x, y, z .

Si un plano intersecta a dicha celda, se puede definir ese plano de acuerdo a sus intersecciones. Sin embargo, surge la complicación de que un plano paralelo a uno de los ejes x, y ó z donde está ubicada la celda unitaria, intersectaría a la celda en infinito.

Debido a esto, se toman los recíprocos de las intersecciones, se toman los enteros y a estos valores se les llama índices de Miller, los cuales son representados con los símbolos (hkl) .

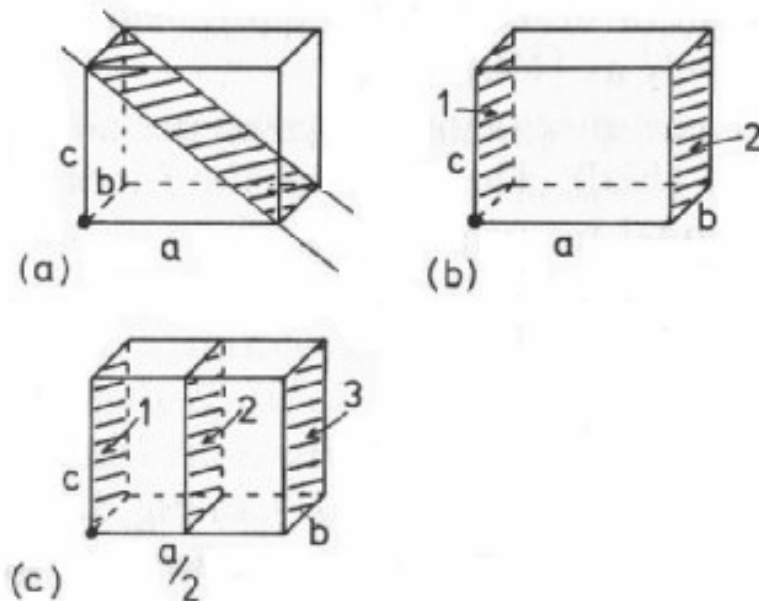


Figura 1.8: Ejemplos de índices de Miller
a) (101), b) (100), c) (200) [17].

Si se considera a un cristal como la repetición periódica de planos paralelos, a una misma distancia "d" entre planos, entonces llamamos a este conjunto: la familia de planos (*hkl*). En esta familia de planos es en donde se lleva a cabo la difracción de los Rayos-X.

Métodos experimentales de difracción de Rayos-X

Hay dos métodos experimentales ampliamente usados para estudiar la difracción de Rayos-X: a) Monocristal y b) Policristales (polvos). Únicamente se describe la metodología de policristales dado que en este proyecto se trabajó con muestras policristalinas.

Policristales (polvos)

Como su nombre lo indica, esta metodología emplea muestras en forma policristalina. A la muestra se le hace incidir un haz de Rayos-X monocromático y cada partícula actúa como un pequeño cristal. Éstos se encuentran distribuidos de manera aleatoria respecto al haz incidente. Algunos de los cristales estarán orientados en posiciones adecuadas, donde los planos (100) pueden reflejar el haz, otros estarán ordenados de tal forma que los planos (110) reflejen el haz.

Cada conjunto de planos será capaz de llevar a cabo la reflexión del haz y por lo tanto, los polvos o policristales en su conjunto se comportan como un solo cristal (llamado monocristal) girado no sobre un eje, sino sobre todos los posibles ejes.

La difracción de Rayos-X por el método de polvos se usa como una técnica estándar para la identificación de fases y la determinación de composición [23].

Para llevar a cabo la identificación de fases, es muy común utilizar programas o software especializado que son capaces de examinar una base de datos de patrones de difracción de polvos y proponer una lista de patrones de fases puras que se podrían ajustar a los datos experimentales. La ICDD (*The International Centre for Diffraction Data*, por sus siglas en inglés) es una asociación científica que se dedica a coleccionar, editar, publicar y distribuir datos de difracción de polvos para la identificación de materiales cristalinos. La base de datos PDF (Powder Diffraction File) es una colección de patrones de difracción de fases puras, distribuida por la ICDD. Los datos de cada patrón se presentan en forma de tablas listando las distancias interplanares ("d") y las intensidades relativas (I/I_0) características del compuesto. Casi siempre se incluyen los índices de Miller, parámetros de la celda unitaria, propiedades físicas y la referencia bibliográfica.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

El término "microscopía electrónica" no se refiere a un diseño específico de un microscopio, sino a una familia de instrumentos que produce imágenes amplificadas por medio del uso de "lentes" electrostáticas o electromagnéticas y electrones acelerados como "fuente de iluminación"

La microscopía electrónica es una de las técnicas de análisis más usadas para caracterizar una fase, la cual es muy útil para la determinación de uniformidad, cristalinidad, textura, morfología y tamaño de partícula.

Los microscopios electrónicos se pueden clasificar de acuerdo a su diseño: transmisión o reflexión y de ahí se deriva el tipo de análisis: microscopía de transmisión y microscopía de barrido.

Otra de las técnicas ampliamente usadas para identificar los elementos presentes en una muestra, así como su porcentaje atómico es la Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS por sus siglas en inglés: *Energy Dispersive Spectroscopy*) la cual se explica brevemente en los siguientes apartados.

Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*) estudia la textura, topografía y las características superficiales de polvos o pastillas.

Los electrones son emitidos de un cátodo de tungsteno o LaB_6 y son acelerados por una diferencia de potencial hacia el ánodo. El haz de electrones se enfoca por medio de campos eléctricos y magnéticos y se dirige hacia la muestra, logrando un haz de tamaño de 1 a 5 nm. Dicho haz se refleja horizontal y verticalmente para lograr el barrido de un área rectangular de la superficie de la muestra. La Figura 1.9 muestra un esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

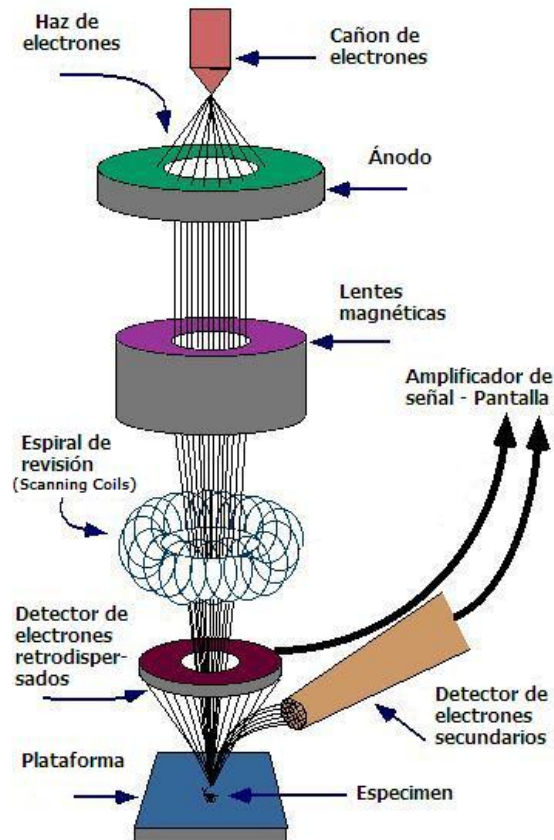


Figura 1.9: Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido^h.

El haz choca con la superficie de la muestra y se emiten electrones, los cuales pueden ser electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones Auger, rayos-X característicos, electrones transmitidos y fotones de diferentes energías. Esta señal es detectada y a partir de ahí podemos obtener varias características de la muestra (composición, morfología superficial, cristalografía etc).

Dentro de las diferentes señales obtenidas, en este trabajo se utilizaron aquellas provenientes de electrones secundarios, electrones retrodispersados y Rayos-X característicos. Cada una de estas señales requiere un detector especial. Una de las señales de más interés es la que proviene de los electrones secundarios, ya que permite que se obtengan imágenes de alta resolución.

^h Figura obtenida de la dirección electrónica <http://www.purdue.edu/REM/rs/sem.htm>, consultada el día 14 de diciembre del 2007.

Gran parte de la versatilidad de la microscopía electrónica de barrido es la alta resolución que se puede obtener: de 2 a 5 nm (20 a 50 Å) e incluso con instrumentos más avanzados se puede llegar a obtener resolución de 1 nm (10 Å) [24]. Dada la forma en que estas imágenes son adquiridas, las micrografías tienen una gran profundidad de campo, lo que da lugar a la apariencia tridimensional característica de dichas micrografías, lo que hace más sencillo entender la morfología superficial de las muestras.

Otra de las señales de SEM es la obtenida por electrones retrodispersados (BSE por sus siglas en inglés: *Back-scattered electrons*), que proviene de electrones dispersados elásticamente por la muestra. Debido a que la intensidad de la señal de BSE está directamente relacionada con el número atómico del espécimen, entonces las imágenes obtenidas con electrones retrodispersados proporcionan información acerca de la distribución de los diferentes elementos en la muestra, lo cual no es posible observar por medio de la imagen obtenida con electrones secundarios.

Respecto a las muestras utilizadas para SEM, se requieren que sean buenas conductoras eléctricas. En caso de que no lo sean, las muestras deben ser recubiertas con una capa delgada de metal (generalmente se usa oro), para evitar la acumulación de carga en la superficie de la muestra.

Espectroscopía de Dispersión de Energía

Algunos instrumentos de SEM tienen la característica adicional de proporcionar un análisis elemental de la muestra.

De manera general, se dice que cuando un átomo se encuentra en su estado base, contiene electrones que se encuentran confinados en capas concéntricas alrededor del núcleo. El principio de la Espectroscopía de Dispersión de Energía (conocida como EDS o también como EDX por sus siglas en inglés: *Energy Dispersive X-Ray Microscopy*, a lo largo del escrito se utilizarán indistintamente las siglas EDS y EDX) implica que cuando una muestra es colocada en el microscopio y bombardeada por un haz de electrones de alta energía, algunos de ellos rebotarán al chocar con la muestra, otros más tendrán la energía suficiente para excitar y expulsar un electrón de capas internas, con lo cual se crea una vacancia en la estructura electrónica del átomo. Esta vacancia es cubierta por un electrón de una capa más externa (i.e. más energético), liberando una cierta energía en forma de Rayos-X. Estos Rayos-X crean un espectro de emisión característico de los átomos presentes en la muestra, por lo que el análisis de la emisión de Rayos-X hace posible identificar los elementos presentes en la muestra.

El espectrómetro usa un detector semiconductor (monocristal de Litio-Silicio [*Si(Li)*] o Germanio de Alta Pureza [*HP-Ge*]), el cual clasifica la radiación X de acuerdo a su energía; convierte la energía del fotón de Rayos-X incidente en un pulso de corriente, proporcional a la energía del fotón. Estos pulsos son amplificados y alimentados a un analizador multi-canal que cubre todo el intervalo de energía.

El espectro final es una gráfica de cuentas totales en función de la energía y las líneas corresponden a las emisiones características de los elementos, lo que permite la identificación de los componentes de la muestra. En el caso de los elementos que contiene el sistema en estudio (*Li, Na, Co* y *O*), es posible detectar y cuantificar todos los elementos por EDX, excepto el Litio, debido a que la emisión de la línea $K_{\alpha 1}$ del Litio (0.054 KeV) sucede a una energía por debajo del umbral de detección del instrumento.

ESPECTROSCOPÍA ELECTRÓNICA

Si bien el análisis EDS es un tipo de espectroscopía, en este capítulo se clasificó dentro de la microscopía electrónica debido a que la instrumentación se encuentra acoplada a SEM o a un microscopio electrónico de transmisión (TEM por sus siglas en inglés: *Transmission Electron Microscopy*).

La espectroscopía estudia la interacción ente radiación (electromagnética o de partículas) y la materia, por lo tanto, la espectroscopía electrónica estudia la interacción entre la materia y un haz de electrones y puede ser clasificada de acuerdo a la naturaleza de la interacción:

- a) Espectroscopía de Absorción: se analiza el intervalo de energía en el cual la sustancia absorbe radiación, por ejemplo IR.
- b) Espectroscopía de Emisión: se usa el intervalo de energía en el cuál la sustancia emite radiación, por ejemplo, fluorescencia o luminiscencia.
- c) Espectroscopía de Dispersión: mide la cantidad de luz que una sustancia dispersa a ciertas longitudes de onda y ciertos ángulos incidentes, por ejemplo, Raman.

De manera general, cuando los átomos son bombardeados por energía ionizante, suceden varios fenómenos. El más sencillo es la ionización por medio de la remoción de un electrón de la capa de valencia o de capas más internas. La energía E del electrón ionizado es igual a la diferencia entre la energía $h\nu$ de la radiación incidente y el potencial de ionización (o energía de amarre) E_b del electrón: $E = h\nu - E_b$. Para un átomo dado, existe un intervalo de valores de E_b correspondientes a la ionización de electrones de diferentes capas electrónicas (internas y externas) y esos valores de E_b son característicos de cada elemento [17].

Espectroscopía Infrarroja

La región infrarroja dentro del espectro electromagnético corresponde a las frecuencias justo por debajo del visible, de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ a $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ [26]. Cuando una muestra es irradiada, los fotones infrarrojos no tienen la suficiente energía para provocar transiciones electrónicas, pero sí pueden causar que grupos de átomos vibren o roten con respecto a los enlaces que los conectan.

La energía de una molécula se puede clasificar de manera general como a) energía rotacional, b) energía traslacional, c) energía vibracional y d) energía electrónica.

Las frecuencias vibracionales y rotacionales de las moléculas pueden ser estudiadas por espectroscopía infrarroja y por Raman [27].

Sin embargo, no todas las vibraciones moleculares absorben radiación infrarroja, a continuación se verá porqué. Un enlace con un momento dipolar se puede visualizar como una carga positiva y una carga negativa separadas por un resorte. Si este enlace se coloca bajo un campo eléctrico, se comprime o se estira, dependiendo de la dirección del campo.

Si el campo es opuesto al momento dipolar, el enlace se estira y el momento dipolar se incrementa; por el contrario, cuando el campo eléctrico está en la misma dirección del momento dipolar, el enlace se comprime y el momento dipolar disminuye. Si alternadamente el estiramiento y compresión del enlace ocurre a la frecuencia natural en que la molécula vibra, se absorbe energía. La vibración de los enlaces generalmente resulta en absorciones infrarrojas. Algunos modos de vibración se ejemplifican en la Figura 1.10.

Si el enlace es simétrico y tiene momento dipolar cero, entonces el campo eléctrico no interactúa con el y no se produce absorción en el espectro infrarrojo. De aquí se sigue que la vibración de los enlaces debe cambiar el momento dipolar de las moléculas para que se genere una señal en el espectro de infrarrojo.

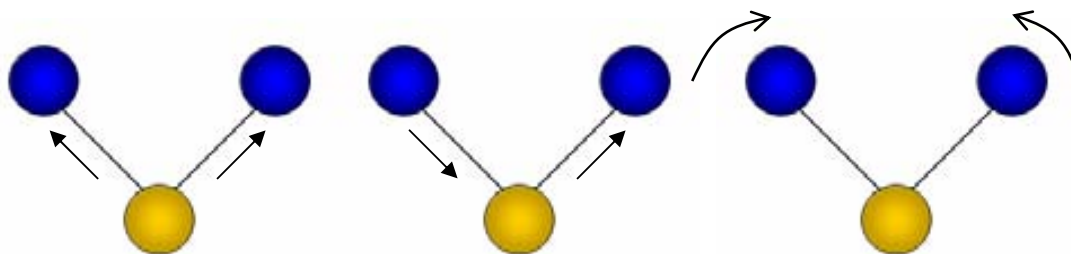


Figura 1.30: Modos de vibración de una molécula de agua, estiramiento simétrico (izquierda), estiramiento asimétrico (centro) y doblamiento angular (derecha).

Como en cualquier espectrometría, la energía (o frecuencia) a la cuál aparecen las bandas depende de las propiedades de las moléculas. Específicamente, la longitud de onda a la cuál se absorbe energía depende de:

- La identidad de los átomos
- La estructura molecular (por ejemplo, los isómerosⁱ producen espectros muy diferentes).
- El enlace de los átomos.

Por esto, los espectros de absorción de energía (que se deben a la excitación de vibraciones moleculares), son muy sensibles a diferencias en las estructuras [85].

Los espectros de infrarrojo se pueden obtener usando muestras líquidas, sólidas o gaseosas. Una gota de líquido se puede poner en medio de dos placas de *KBr* o *NaCl* ya que son transparentes a la luz infrarroja y no introducen líneas en el espectro. Las muestras sólidas pueden ser molidas con *KBr* y comprimidas para obtener una pastilla translúcida que se coloca directamente en el rayo de luz o bien, también se puede moler la muestra con un agente aglomerante para formar una pasta, la cual es puesta entre dos placas de sal, tal como se hace con los líquidos [26].

El espectro de absorción de energía, que se debe a la excitación de vibraciones moleculares, es muy sensible a diferencias en la estructura. Generalmente, se acostumbra presentar el espectro como una gráfica de % de Transmitancia en función del número de onda.

El espectro de la muestra se obtiene al hacer pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra. Al examinar la luz transmitida, nos damos una idea de cuánta energía fue absorbida a cada longitud de onda. Esto se realiza con un haz monocromático, que cambia de longitud de onda en función del tiempo o bien, usando un espectrofotómetro de transformada de Fourier, que mide todas las longitudes de onda al mismo tiempo.

Esta técnica es útil únicamente con muestras que presentan enlaces covalentes.

Espectroscopía Raman

Como se vio anteriormente, las transiciones vibracionales pueden ser observadas ya sea en espectros de infrarrojo o en Raman. En IR, se mide la absorción de luz infrarroja como una función de la frecuencia. La molécula absorbe $\Delta E = h\nu$ de la fuente de IR en cada transición vibracional. El origen de los espectros Raman es muy diferente a los espectros de infrarrojo.

ⁱ Los isómeros son compuestos que tienen la misma fórmula química pero estructuras moleculares diferentes y por ende, diferentes propiedades [85].

En espectroscopía Raman la muestra es irradiada por un intenso láser en la región UV-visible (ν_0) del espectro electromagnético y la luz dispersada generalmente se observa en dirección perpendicular al haz incidente (ver Figura 1.11). La luz dispersada consiste en dos tipos: la *dispersión de Rayleigh*, que es fuerte y tiene la misma frecuencia que el haz incidente (ν_0) y la otra, la *dispersión Raman*, que es muy débil (aproximadamente 10^{-5} del haz incidente) y tiene frecuencia $\nu_0 \pm \nu_m$, donde ν_m es la frecuencia vibracional de la molécula. Las líneas $\nu_0 - \nu_m$ y $\nu_0 + \nu_m$ se llaman *líneas Stokes* y *Anti-Stokes* respectivamente.

Por lo tanto, en espectroscopía Raman se mide la frecuencia de las transiciones vibracionales y rotacionales (ν_m) como un corrimiento de la frecuencia del haz incidente (ν_0). En contraste con IR, los espectros Raman se miden en la región UV-visible [28].

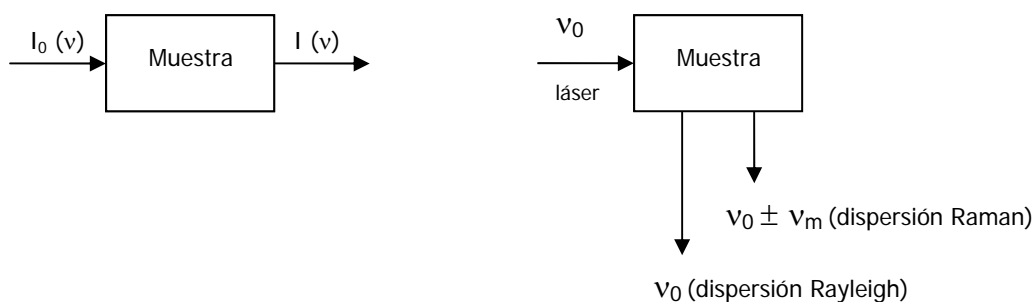


Figura 1.11: Diferencias en el mecanismo de IR (izquierda) y Raman (derecha).

La espectroscopía Raman es una técnica de alta resolución que proporciona información química y estructural de compuestos orgánicos e inorgánicos en pocos segundos. La ventaja es que la muestra no requiere ningún tipo de preparación y la técnica es no destructiva.

Cada material tendrá un conjunto de valores $\nu_0 \pm \nu_m$ característicos de su estructura atómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la forman. La Figura 1.12 muestra un espectro Raman característico.

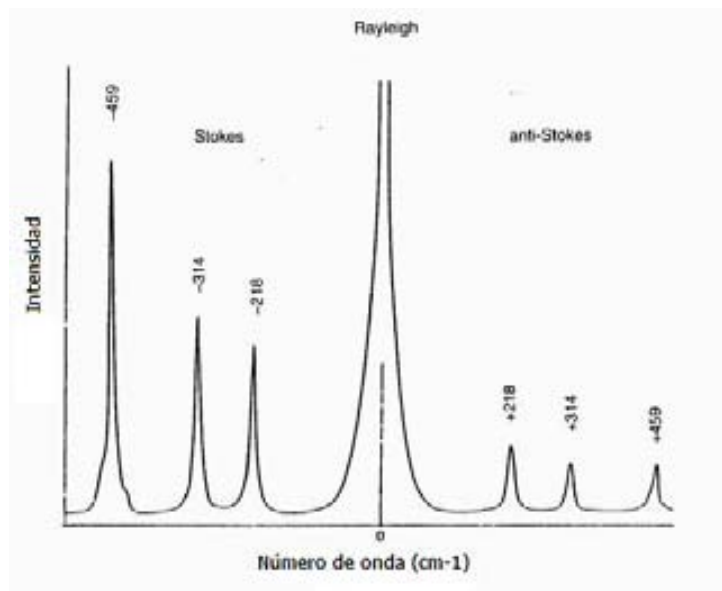


Figura 1.12: Espectro Raman del CCl_4 [28].

Procedimiento Experimental

En este capítulo se describe el procedimiento experimental empleado para la obtención del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1^j$ y la preparación de las composiciones cuando x vale 0.0, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.6 y 0.8, con $d = 0.1$. Asimismo, se describen las técnicas empleadas para su caracterización.

Reactivos utilizados

La siguiente tabla muestra los reactivos utilizados para la síntesis de las composiciones señaladas, su marca y pureza.

Compuesto	Nombre	Marca	Pureza
Li_2CO_3	Carbonato de Litio	CERAC	99.9%
Na_2CO_3	Carbonato de Sodio	CERAC	99.9%
Co_3O_4	Óxido de cobalto (II, III)	Strem Chemicals	99.9985%

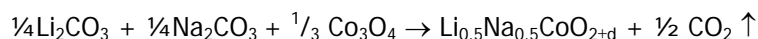
Tabla 2.1: Información de los reactivos usados.

Los carbonatos, tanto de sodio como de litio, fueron secados aproximadamente 30 minutos a una temperatura de 110 °C – 130 °C, previo a su pesado, ya que estos reactivos son higroscópicos y el contenido de agua que pudieran tener (en caso de que no se secan previamente) podría afectar el peso real, afectando la estequiometría de cada composición.

Síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$ con $x = 0.0 - 0.8$, $d = 0.1$

Con la finalidad de estudiar el comportamiento de los óxidos de cobalto en conjunción con metales alcalinos, se planteó realizar la síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1$.

Para tal fin, se decidió explorar qué pasaba con el sistema cuando $x = 0.5$, por lo que se pesaron las cantidades adecuadas de reactivo para cumplir con dicha estequiometría, preparando únicamente 2 gramos de muestra, de acuerdo a la siguiente reacción *propuesta*:



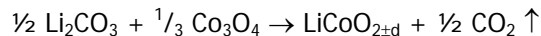
Los reactivos se mezclaron en un mortero de ágata y fueron molidos manualmente para disminuir el tamaño de partícula y obtener una mayor área de contacto, hasta que se observara una mezcla homogénea a la vista.

Se llevó a cabo un análisis de termogravimetría sobre esta mezcla de reactivos, con la finalidad de observar la pérdida de peso en función de la temperatura y obtener una posible ruta en temperaturas de síntesis. El termograma fue obtenido en atmósfera de aire a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min.

^j El valor de "d" fue determinado por medio del balanceo estequiométrico de la reacción propuesta.

Se decidió estudiar el efecto de la solubilización del ión sodio en la estructura del compuesto $LiCoO_2$; en la búsqueda bibliográfica no se encontró información acerca de este sistema.

Primero se comprobó la formación del $LiCoO_2$ por medio de reacción química en estado sólido, de acuerdo a la siguiente reacción *propuesta*:



Tal como se describió anteriormente, los reactivos se molieron en un mortero de ágata. Una vez molida la mezcla, se colocó en un crisol de platino y se puso a reaccionar por 2 horas a 620 °C en una mufla Thermolyne modelo 6000 (100 – 1200 °C - 2.2 °C), utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento lento (para una descripción más detallada de las rampas usadas, ver Apéndice E).

Cabe mencionar que el óxido de litio cobalto $LiCoO_2$ es un material ampliamente conocido, por lo que la obtención de este compuesto, por medio de reacción química en estado sólido, ha sido reportada previamente [1-2, 9, 30-51].

Una vez que se obtuvo este compuesto, se trató de ver si existe solubilidad del ión Na^+ y comprobar su límite de solubilidad. Para tal fin, se escogieron las siguientes composiciones:

Valor de x	Fórmula	Composición, % en mol de $Li_2O-Na_2O-Co_3O_4$ (en este orden)	Nomenclatura
0.0	$LiCoO_{2\pm d}$	60:0:40	LC
0.2	$(Li_{0.8} Na_{0.2})CoO_{2\pm d}$	48:12:40	LCN2
0.4	$(Li_{0.6} Na_{0.4})CoO_{2\pm d}$	36:24:40	LCN4
0.6	$(Li_{0.4} Na_{0.6})CoO_{2\pm d}$	24:36:40	LCN6
0.8	$(Li_{0.2} Na_{0.8})CoO_{2\pm d}$	12:48:40	LCN8

Tabla 2.2: Composiciones en % mol

Tomando como base las composiciones descritas en la Tabla 2.2, se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y Co_3O_4 , de acuerdo al valor de x , con la finalidad de obtener el compuesto $LiCoO_2$ y solubilizar el ión Na^+ dentro de la estructura cristalina del óxido de litio cobalto; en caso de lograr la solubilización, observar su límite de solubilidad en el sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, con valores de x desde 0.0 hasta 0.8 y $d = 0.1$.

Las composiciones propuestas se encuentran indicadas en el siguiente diagrama de fases ternario de equilibrio termodinámico en el *subsolidus*.

En dicho diagrama, también se indican los compuestos binarios y ternarios reportados previamente^k.

^k La referencia de todos los óxidos de Sodio-Cobalto así como el compuesto $Li_3Na_2CoO_4$ se encuentra en [52]; para el $LiNaCo_3$ se encuentra en [53]; para el $Li_{0.43}Na_{0.36}CoO_{1.96}$ se encuentra en [54] y para el $Li_{0.48}Na_{0.35}CoO_2$ se encuentra en [51].

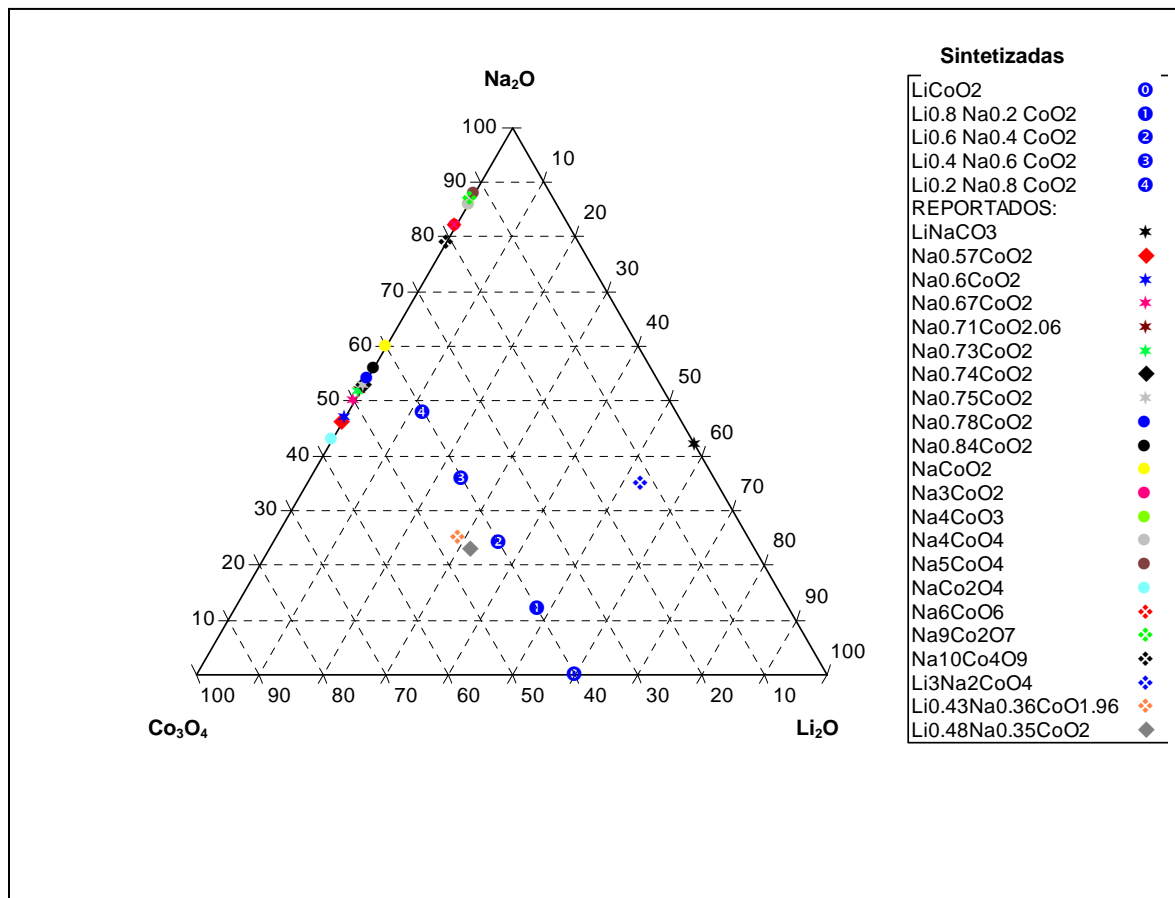


Figura 2.1: Diagrama de fases ternario, indicando las composiciones sintetizadas.

Las condiciones de síntesis se obtuvieron a partir de la información obtenida de los análisis térmicos, principalmente de la termogravimetría. Todas las determinaciones de peso se realizaron en una balanza Denver Instrument Company, modelo AB-250D, intervalo de peso de 0 a 205 g (± 0.2 mg) y precisión de 0.0001 g.

Una vez que se llevó a cabo la reacción de síntesis por estado sólido para cada composición, se realizó análisis de Difracción de Rayos-X a temperatura ambiente para cada una de las muestras ya reaccionadas.

Análisis térmicos

Los primeros análisis realizados a las mezclas de reactivos, previos a la síntesis, fueron los análisis térmicos. Se solicitó llevar a cabo Termogravimetría, Análisis Térmico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Termogravimetría

Los análisis termogravimétricos (TG) se llevaron a cabo en un equipo Hi-Res TGA 2950 TA Instruments, desde temperatura ambiente hasta 840 °C (aproximadamente 50 °C por debajo del punto de fusión del Co_3O_4 , punto de fusión: 895 °C [55], que era el reactivo que presentaba el punto de fusión más alto).

Estos análisis se llevaron a cabo bajo aire ambiental, con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y 20 °C/min. Algunas muestras fueron analizadas bajo atmósfera de N₂ a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min¹.

Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Calorimetría Diferencial de barrido (DSC).

El Análisis Térmico Diferencial fue llevado a cabo en un equipo DTA 1600 2910 TA Instruments y el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido se realizó en un Modulated DSC 2910 TA Instruments; bajo atmósfera de N₂ y una rapidez de calentamiento de 10 °C/min y 20 °C/min.

Para el DTA, el intervalo de calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 840 °C; en algunos análisis realizados a muestras sintetizadas a alta temperatura, el intervalo de calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 1000 °C.

Para el DSC, debido a las limitaciones del equipo, el intervalo de calentamiento fue desde temperatura ambiente hasta 700 °C; mientras que el DSC de las muestras sintetizadas a alta temperatura, el intervalo de calentamiento fue de temperatura ambiente hasta 500 °C.

Análisis de Difracción de Rayos-X.

Los policristales fueron analizados por Difracción de Rayos-X en un difractor marca BRUKER-AXS, modelo D8-Advance, detector VANTEC 1, radiación de cobre K_{α1} ($\lambda = 1.5604 \text{ \AA}$), con monocromador primario de Germanio.

Las condiciones de operación del equipo fueron 30 kV de voltaje y 40 mA de corriente.

El intervalo analizado fue de 10 a 90 °, con una velocidad de giro de 30 rpm, un paso de 0.008 ° y un tiempo de lectura de 0.2 segundos (por cada paso) para el análisis de identificación de fases.

La interpretación de los patrones de difracción se llevó a cabo con el programa EVA y con el programa PCPDFWIN que gestiona la base de datos *Powder Diffraction File* (PDF).

Cabe mencionar que también se obtuvieron los patrones de difracción de los reactivos utilizados, con la finalidad de verificar su pureza y estructura. Dicha información se encuentra referida en el Apéndice B.

Microscopía Electrónica

Microscopía Electrónica de Barrido

Se llevo a cabo la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para estudiar la morfología y la microestructura del material.

Las micrografías se obtuvieron a partir del material comprimido. Una vez que se obtiene la muestra policristalina, las pastillas fueron hechas con la ayuda de un dado y una prensa hidráulica (pastilladora) marca OSYMA, a una presión de aproximadamente 3 toneladas^m. El diámetro de las pastillas fue de 6 mm y su grosor fue de aproximadamente 1 mm.

¹ En la sección de *Resultados y Discusión* se da una descripción más detallada acerca de cuáles muestras fueron analizadas bajo aire ambiental y cuáles bajo atmósfera de N₂, así como de la rapidez de calentamiento con la que fueron realizados los análisis.

^m No se utilizaron valores de presión más altos porque las pastillas se exfoliaban (delaminaban) a presiones mayores a 5 toneladas.

Antes de analizar las pastillas, se les aplicó un recubrimiento de oro, para que pudieran ser estudiadas bajo el microscopio. Para tal fin, se usó un equipo de espurreo de iones (Fine Coat Ion Sputter) marca JEOL, modelo JFC-1100, por aproximadamente 3 minutos.

El equipo utilizado para la adquisición de las micrografía fue un microscopio marca Leica-Cambridge, modelo Stereoscan 440. Las condiciones de uso fueron un voltaje de 20 kV, 25 mm de distancia, un intervalo de corriente de 400 a 1000 pA, con una amplificación de hasta 25,000 aumentos.

Espectroscopía de Dispersión de Energía

Para llevar a cabo la Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS) se utiliza el mismo equipo que para SEM, con un detector de estado sólido que discrimina la energía de los Rayos-X.

De antemano se tuvo conocimiento que el ión litio (Li^+) no sería posible observarlo por medio de EDS y que el ión sodio (Na^+) sería difícil de observar.

Las condiciones de uso fueron: voltaje de 20 kV, distancia de trabajo de 27 mm y corriente de 2,000 pA.

Espectroscopía electrónica.

Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

Los espectros de Infrarrojo fueron obtenidos en muestras sólidas. Se elaboraron pastillas de KBr (polvo grado espectroscópico, marca Cristal Lab) mezcladas con 0.5 % en peso del compuesto respectivo a analizar. Previo a la compresión de la pastilla, el KBr y la muestra fueron finamente molidos en un mortero de ágata. Para la elaboración de las pastillas se usó una prensa hidráulica marca Enerpac, modelo P-39. Cada pastilla se pre-comprimió a 500 lb/in² por 30 segundos y después se comprimió a 3,000 lb/in² por minuto y medio, para obtener un disco translúcido que pudiera ser colocado en el haz infrarrojo.

El equipo utilizado para el análisis de Infrarrojo (IR) fue un espectrofotómetro marca Nicolet NEXUS 670 FT-IR de Thermo Electron Corporation. Los espectros fueron determinados en un intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹.

Espectroscopía Raman

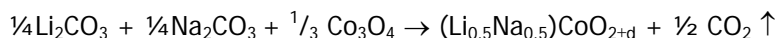
Las muestras analizadas por espectroscopía Raman no requirieron ningún tipo de preparación, fueron analizadas tal cual se obtuvieron de la síntesis. Dichas muestras fueron barridas en la frecuencia de 100 a 4200 cm⁻¹.

El estudio de espectroscopía Raman se llevó a cabo en un espectrofotómetro marca Nicolet Almega XR de Thermo Electron Corporation, acoplado a un microscopio Olympus BX51. El microscopio fue utilizado para enfocar la muestra. El haz de luz fue provisto por un láser de $Nd:YVO_4$ de 532 nm y una potencia de 2 mW.

Resultados y Discusión

Como se indicó en la sección de *Procedimiento Experimental*, con la finalidad de estudiar el comportamiento de los óxidos de cobalto en conjunción con metales alcalinos, se planteó realizar la síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$, $x = 0.0 - 0.8$ y $d = 0.1$.

Para tal fin, se decidió explorar qué pasaba con el sistema cuando $x = 0.5$, por lo que se pesaron las cantidades adecuadas de reactivo para cumplir con dicha estequiometría, preparando únicamente 2 gramos de muestra, de acuerdo a la siguiente reacción *propuesta* (Ver Apéndice F):



Los reactivos se mezclaron en un mortero de ágata y fueron molidos manualmente hasta observar una mezcla homogénea a la vista. Se llevó a cabo un análisis de termogravimetría sobre esta mezcla de reactivos y una vez interpretado el termograma, la mezcla se colocó en un crisol de platino y se puso a reaccionar por 2 horas a 750 °C en una mufla Thermolyne modelo 6000 (100 – 1200 °C \pm 2.2 °C), utilizando rampas de calentamiento y enfriamiento lento. A temperatura ambiente, se corrió un análisis de Difracción de Rayos-X para identificar el producto de la reacción. A partir de esta información, se observó que se formaron 2 compuestos:

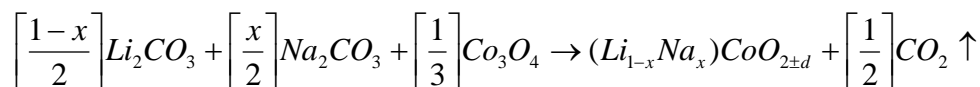
- a) $LiCoO_2$
- b) $NaCo_2O_4$

Sin embargo, la señal de DRX de ambos compuesto se encontraba desplazada respecto a los patrones de difracción reportadosⁿ (PDF 73-0133 parcontiene el $NaCo_2O_4$ y PDF 70-2685 para el $LiCoO_2$), por lo que se infirió una probable solubilidad tanto del litio en el compuesto $NaCo_2O_4$ como del sodio en el compuesto $LiCoO_2$, ya que sus distancias interplanares se modificaron durante la reacción^o.

Además, en ambos compuesto se ha reportado sustitución del ión alcalino por otros iones, tal es el caso del sistema $Li_{1-2x}Ca_xCoO_2$ [12] y del sistema $(Na_{1-x}Ca_x)Co_2O_4$ [29].

Síntesis del sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$ ($x = 0.0 - 0.8$, $d = 0.1$)

La síntesis del sistema se llevó a cabo por medio de reacción química en estado sólido, tal como se describió en el capítulo de *Procedimiento Experimental*. Se pesaron cantidades estequiométricas de los reactivos Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y Co_3O_4 para preparar 2 g de muestra de acuerdo a la siguiente reacción *propuesta* (ver Apéndice F):



ⁿ Dichos patrones se denominan comúnmente "PDF" por sus siglas en inglés: *Powder Diffraction File*.

^o El Apéndice A contiene información respecto al difractograma obtenido para el sistema cuando $x = 0.5$, así como el porqué se decidió continuar con el estudio del compuesto $LiCoO_2$.

Valor de x	Fórmula	Nomenclatura	Valor de d
0.0	$LiCoO_{2+d}$	LC	0.17
0.2	$(Li_{0.8} Na_{0.2})CoO_{2+d}$	LCN2	0.17
0.4	$(Li_{0.6} Na_{0.4})CoO_{2+d}$	LCN4	0.17
0.6	$(Li_{0.4} Na_{0.6})CoO_{2+d}$	LCN6	0.17
0.8	$(Li_{0.2} Na_{0.8})CoO_{2+d}$	LCN8	0.17

Tabla 3.1: Nomenclatura de las composiciones preparadas

Cabe mencionar que de acuerdo a la estequiometría de la reacción *propuesta*, la cantidad de oxígeno es fraccional, tal como se puede observar en la tabla 3.1.

Es importante conocer el comportamiento, tanto termodinámico como cinético, de la mezcla de reactivos, para poder plantear las condiciones de síntesis, por medio de las cuáles, se intenta lograr la solubilización del Na^+ en el compuesto $LiCoO_2$.

Para tal fin, se llevaron a cabo Análisis Térmicos de las diferentes mezclas de reactivos, en los cuales, se determinó su respuesta en función de algún evento térmico. La siguiente sección presenta los resultados obtenidos de dichos análisis.

Análisis térmicos

La Figura 3.1 muestra las curvas del análisis termogravimétrico (TG) realizado a cada una de las composiciones, previo a llevar a cabo la síntesis. Se observa que se pierde aproximadamente 0.5% en peso alrededor de los 100 °C, lo cual se atribuye a la humedad que pudieran contener las muestras, ya que los carbonatos de sodio y litio son higroscópicos [55, 65]. A partir de 400 °C la pérdida de peso comienza a ser más pronunciada, hasta llegar a aproximadamente 700 °C, por lo que dentro de este intervalo, se puede atribuir la liberación del CO_2 por parte de los carbonatos de Litio y Sodio ^P.

También se observa que a medida que se incrementa el valor de " x ", el intervalo en el que se libera el CO_2 se da a mayor temperatura. Esto se ve de manera clara en las gráficas de DTG (Figura 3.2), ya que el pico que representa el mayor cambio en la pendiente de la curva se desplaza a valores mayores de temperatura conforme aumenta la cantidad de sodio (" x ").

Otra característica que se observa en el análisis termogravimétrico es que al terminar el análisis a 840 °C la pérdida de peso no es la misma en cada una de las composiciones planteadas (Ver Figura 3.1). Para $x = 0.0, 0.2$ y 0.4 se tuvo una pérdida de peso entre 18 y 20% del peso inicial, mientras que para $x = 0.6$ y 0.8 , la pérdida de peso fue menor, entre 14 y 16%. Esto puede ser atribuible a la cantidad de sodio en las mezclas: ya que el Na_2CO_3 tiene un punto de fusión más alto que el Li_2CO_3 (856 °C contra 732 °C respectivamente, [90]), entonces, a mayor cantidad de sodio, se necesita más energía para que se libere totalmente el CO_2 . Es por esto que a una temperatura dada (en este caso, la temperatura de término del análisis), se liberó menor cantidad de CO_2 en las muestras que contenían mayor cantidad de sodio con respecto a las mezclas con menor cantidad de sodio.

^P Por medio de análisis posteriores, se comprueba que dentro de ese intervalo de temperatura efectivamente se ha perdido el CO_2 . Una vez que se pusieron a reaccionar las muestras, a temperaturas menores a 700 °C (ver Tabla 3.2) se puede observar por medio de DRX que no hay señal de los carbonatos de partida (Li_2CO_3 y Na_2CO_3 , ver Figura 3.5 a Figura 3.9), por lo que entonces se asume que se ha logrado la descarbonatación.

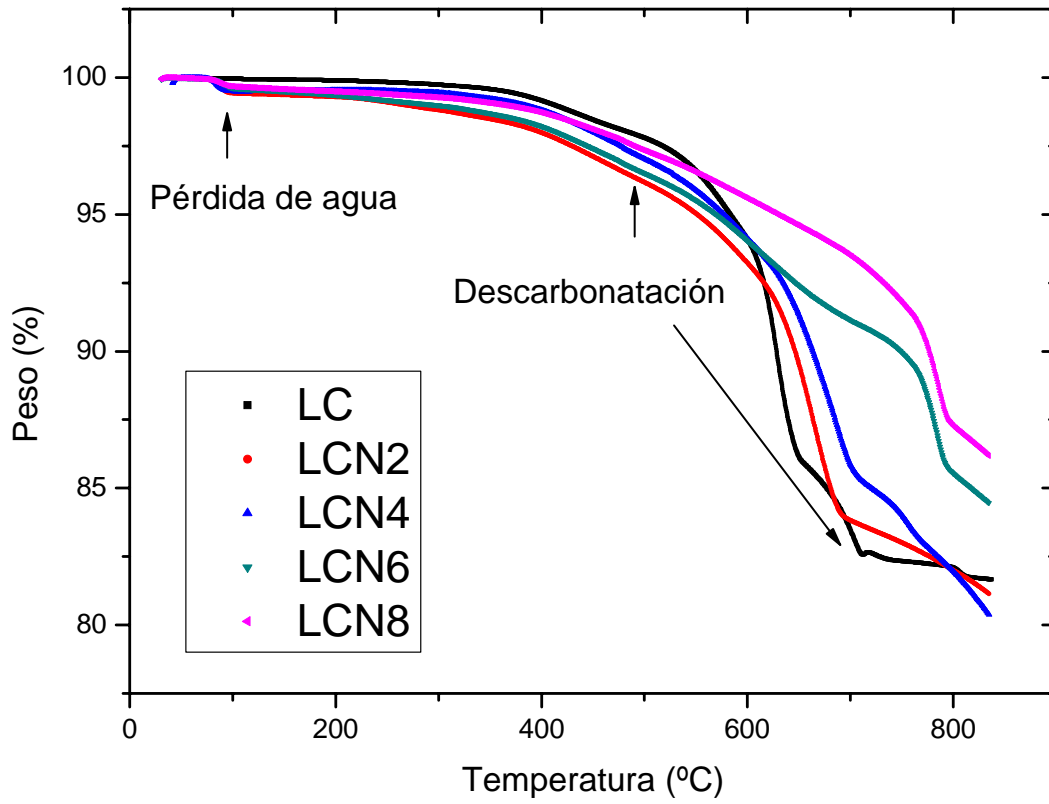
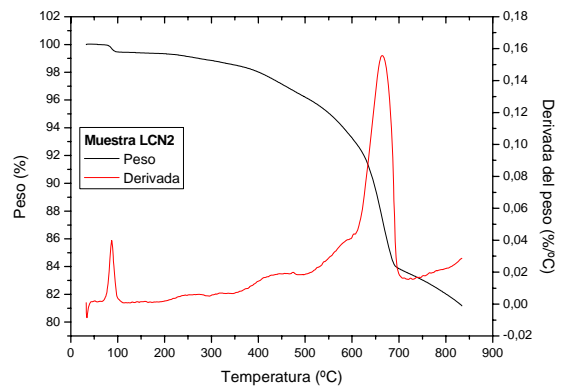
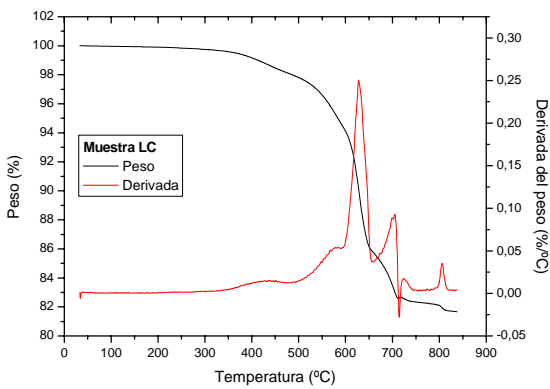


Figura 3.1: Análisis Termogravimétrico de las muestras.



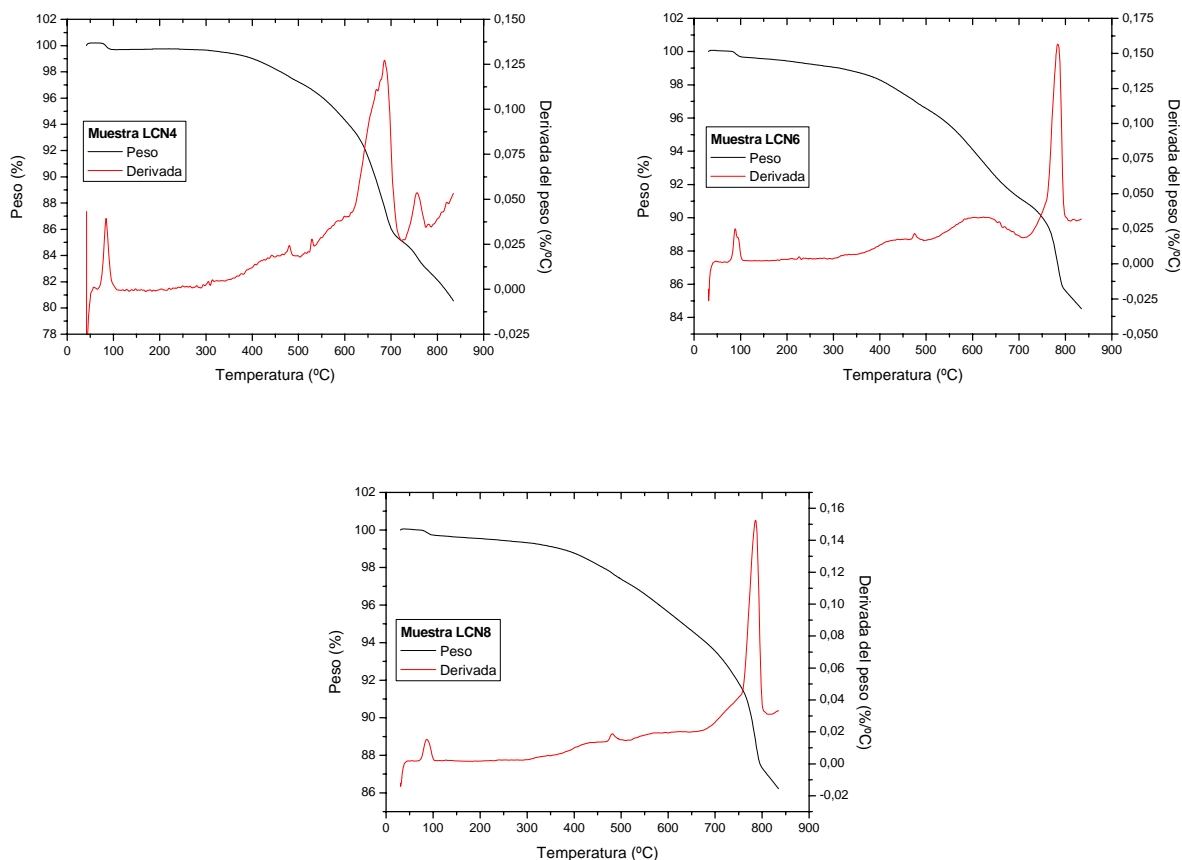


Figura 3.2: Gráficas de TG y DTG de las muestras (izquierda superior: LC; derecha superior: LCN2; izquierda centro: LCN4; derecha centro: LCN6; inferior: LCN8).

Sin embargo, a partir del TG no se puede saber directamente la temperatura en la cual se comienza a formar el compuesto. Con la ayuda del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) se tiene una visión más detallada de los eventos térmicos que ocurren en las diferentes mezclas analizadas.

En la Figura 3.3 se observan los resultados del análisis DTA de las muestras LCN2, LCN4, LCN6 y LCN8 (no se cuenta con los resultados de $x = 0.0$ "LC"). Alrededor de los 500 °C (aproximadamente 508 °C) hay un pico endotérmico que aparece en todas las composiciones, excepto para la composición $x = 0.8$. Se observa que conforme aumenta la cantidad de sodio (valores de "x" mayores) el pico a 508 °C se va desvaneciendo, es decir, la diferencia de temperatura es cada vez menor, por lo que quizá en la composición de $x = 0.8$ la diferencia de temperatura es tan pequeña que no se nota un pico de manera apreciable y por eso se dice que no se observa el pico para $x = 0.8$. Este evento podría atribuirse al cambio en el estado de oxidación del Cobalto, el cual es un evento endotérmico. Se parte del reactivo Co_3O_4 , que contiene Cobalto con estado de oxidación mixto (dos iones de Cobalto con estado de oxidación 3+ y un ión con estado de oxidación 2+) y cuando se forma el producto $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2+d}$ el Cobalto tiene un estado de oxidación de 3+, lo que quiere decir que parte del Cobalto se está oxidando. Para la muestra LCN2, se observa un pequeño pico alrededor de los 685 °C en su DTA. Este pico endotérmico puede estar relacionado con la descarbonatación de los carbonatos de litio y sodio; este resultado complementa al obtenido por medio de TG/DTG (Figura 3.2) ya que para la muestra LCN2, la mayor pérdida de peso se encuentra alrededor de los 670 °C. Es necesario recordar que la liberación de

CO_2 por parte de los carbonatos no se da de manera puntual, es decir, a una temperatura específica, sino que se trata de un fenómeno que se da a lo largo de un intervalo de temperatura.

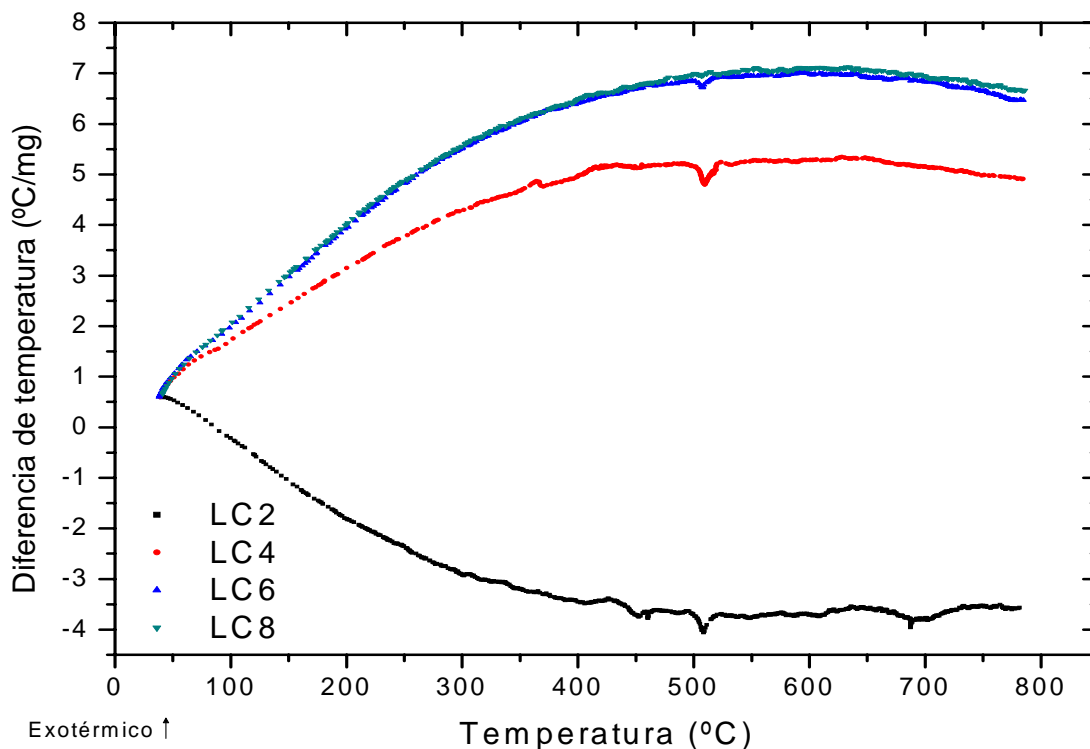


Figura 3.3: DTA de las muestras.

En el DSC (Figura 3.4), se observan picos endotérmicos alrededor de los 100 °C, lo cual es debido a la pérdida de moléculas de agua. Este fenómeno se corrobora con el análisis termogravimétrico, ya que también se observa que en las gráficas de TG hay una pérdida de peso debido a la deshidratación, alrededor de los 100 °C.

Entre 450 y 470 °C aparecen picos exotérmicos en todas las composiciones, que se pueden deber a cambios en la estructura cristalina. Sin embargo, esto no se corroboró por medio de difracción de Rayos-X.

Siguiendo con el análisis de DSC, justo después de los 500 °C, se observan picos endotérmicos, tal como se observó en el DTA. Dichos picos pueden ser atribuidos a la reacción de descarbonatación que sufren los carbonatos, ya que dicha reacción de liberación de CO_2 es endotérmica, es decir, es necesario proporcionar energía (en forma de calor) al sistema para que se lleve a cabo la liberación de CO_2 .

En el caso de la composición $x = 0.0$, se observa un gran pico endotérmico a una temperatura de aproximadamente 670 °C, el cual en un principio se asumió como la fusión del compuesto, teniendo como antecedente que los metales alcalinos suelen ser fundentes y disminuyen el punto de fusión de los compuestos y que los puntos de fusión del óxido de cobalto Co_3O_4 y del carbonato de litio Li_2CO_3 son aproximadamente 895 °C y 732 °C respectivamente [65, 90], siendo el del segundo el más bajo.

Debido a esto, las primeras síntesis realizadas se llevaron a cabo a temperaturas menores a 670 °C, con la finalidad de evitar la semifusión de la mezcla.

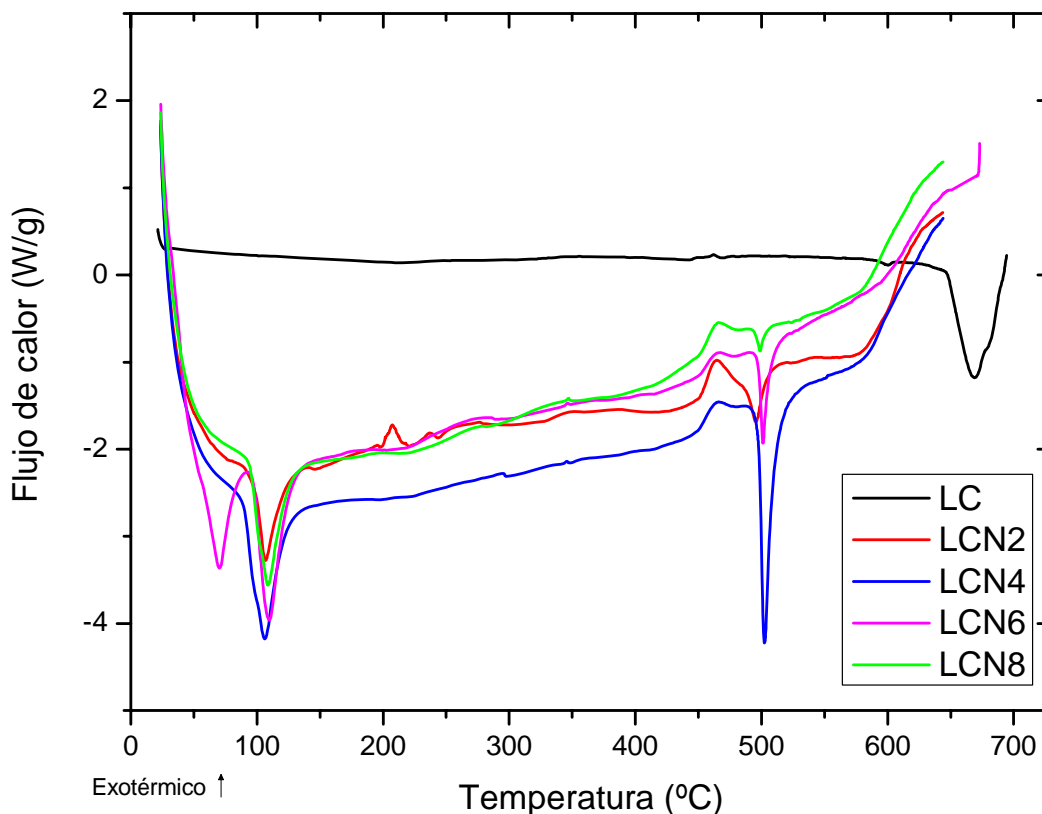


Figura 3.4: DSC de las muestras

Sin embargo, Holzapfel y colaboradores han reportado la formación del compuesto $LiCoO_2$ a 900 °C, por lo que posteriormente se descartó la fusión del compuesto a esta temperatura [57].

Una posible explicación de este pico es que el DSC para la composición de $x = 0.0$ fue la única corrida que se realizó a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, mientras que para las demás composiciones la rapidez de calentamiento fue de 20 °C/min. Como se mencionó en el capítulo de *Fundamentos Teóricos*, la rapidez de calentamiento influye directamente en la forma de la curva. En este caso, al realizar el análisis a una rapidez más baja (10 °C/min), la descomposición del carbonato de litio se lleva a cabo más lentamente, por lo que la liberación de CO_2 se observa a una temperatura superior, sin embargo, se puede decir que el pico observado a aproximadamente 670 °C para la composición $x = 0.0$ representa el mismo fenómeno descrito por los picos alrededor de 508 °C para las demás composiciones ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8).

Una vez que se observó el comportamiento térmico de las diferentes mezclas y que, con base en los resultados obtenidos, se plantearon las temperaturas y tiempos de calentamiento para cada composición, se procedió con la realización de la síntesis. El desarrollo de dicha síntesis se monitoreó por medio de Difracción de Rayos-X.

Difracción de Rayos-X

El primer análisis de difracción de Rayos-X se llevó a cabo a los reactivos que se utilizaron durante todo el proceso de síntesis: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 y Co_3O_4 . Se obtuvieron los difractogramas para corroborar que dichos reactivos no contuvieran impurezas así como verificar el sistema cristalino de cada uno de ellos (ver Apéndice B).

De acuerdo con la primera interpretación de la curva de DSC de la composición con $x = 0.0$ (Figura 3.4), en la que se asume un punto de fusión de aproximadamente $670\text{ }^\circ\text{C}$, se propuso una temperatura de síntesis por debajo de ésta. Se colocó la muestra LC ($x = 0.0$) a $620\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h en crisoles de platino y se dejó enfriar lentamente, a dicha muestra se le llamó LT-LC (LT = Baja temperatura, por el término en inglés *Low Temperature*).

En el difractograma de esta muestra (LT-LC) (Figura 3.5) se puede observar que aparecen los picos correspondientes a la fase $LiCoO_2$. La información importante es que se obtuvo este compuesto a la temperatura de $620\text{ }^\circ\text{C}$.

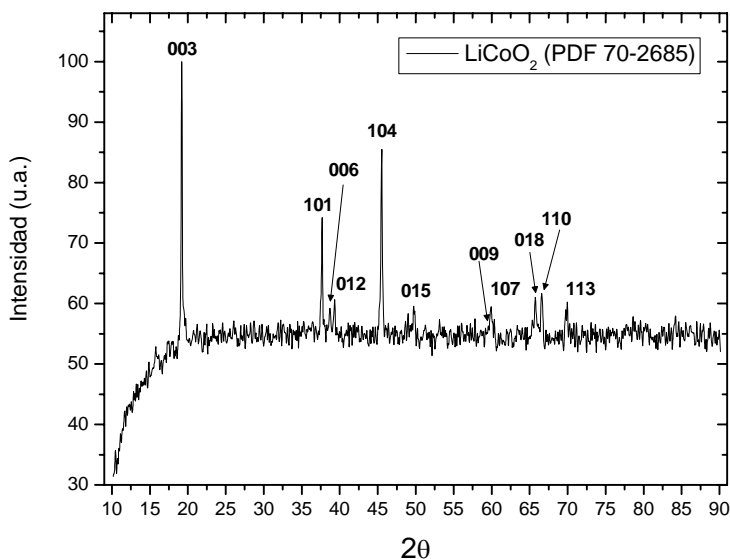


Figura 3.5: Difractograma de la muestra LT-LC, sintetizada a $620\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

Las otras composiciones ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) fueron puestas a reaccionar a la misma temperatura que la composición $x = 0.0$ o bien, a temperaturas más bajas, tal como se indica en la Tabla 3.2.

Muestra	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Nomenclatura (muestras ya reaccionadas)
$x = 0.2$ (LCN2)	$620\text{ }^\circ\text{C}$	2 h	LT-LCN2
$x = 0.4$ (LCN4)	$620\text{ }^\circ\text{C}$	4 h	LT-LCN4
$x = 0.6$ (LCN6)	$540\text{ }^\circ\text{C}$	4 h	LT-LCN6
$x = 0.8$ (LCN8)	$540\text{ }^\circ\text{C}$	4 h	LT-LCN8

Tabla 3.2: Condiciones de reacción de las diferentes composiciones propuestas.

La Figura 3.6 a la Figura 3.9 muestran los difractogramas obtenidos de las diferentes composiciones.

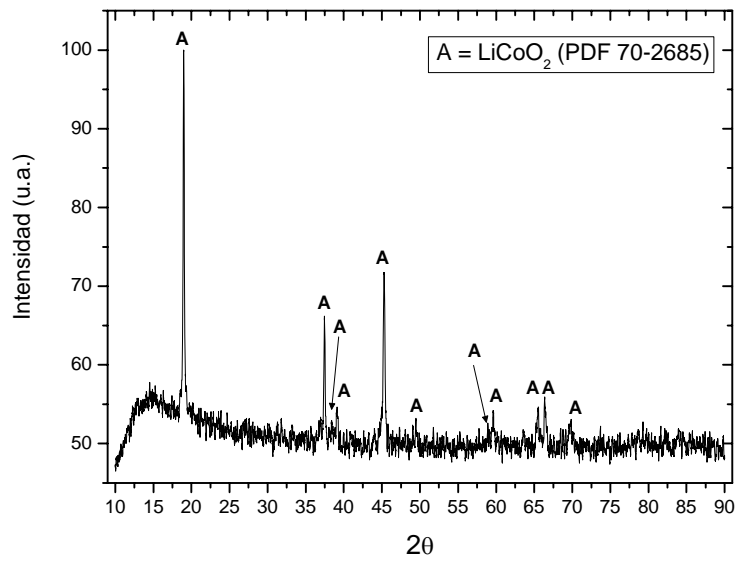


Figura 3.6: Difractograma de la muestra LT-LCN2.

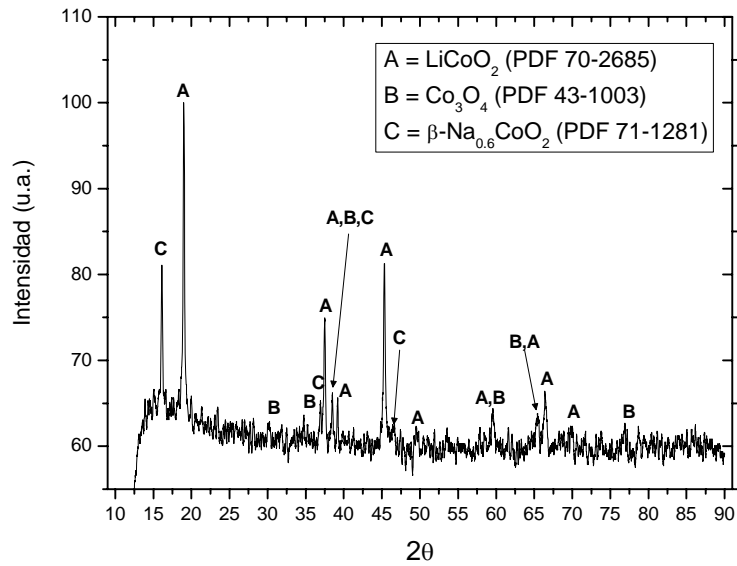


Figura 3.7: Difractograma de la muestra LT-LCN4.

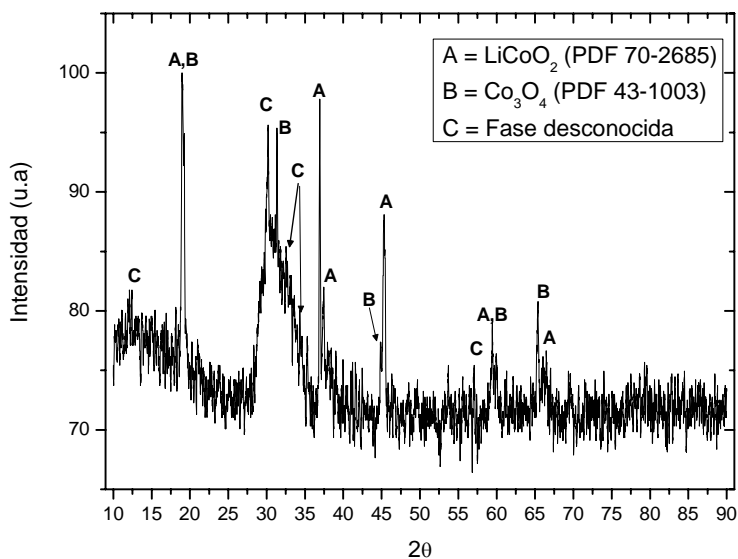


Figura 3.8: Difractograma de la muestra LT-LCN6.

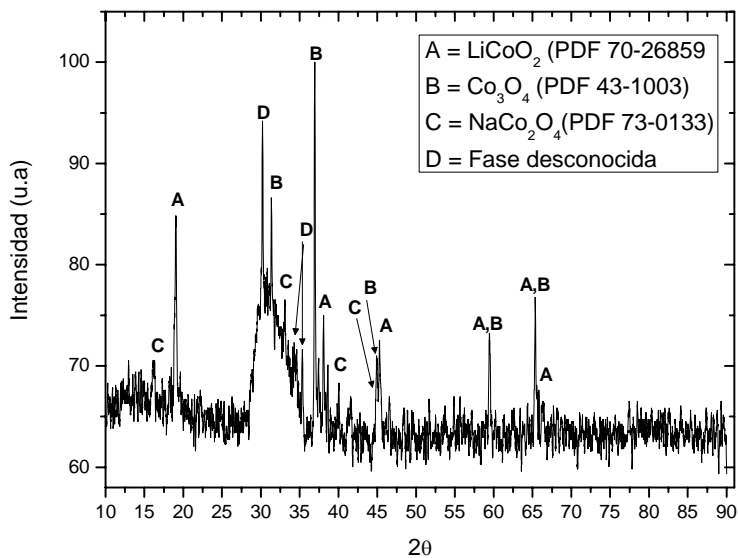


Figura 3.9: Difractograma de la muestra LT-LCN8.

Se observa que para la composición $x = 0.2$ (LT-LCN2) aparecen los picos característicos del compuesto $LiCoO_2$, con lo cual se puede decir que el sodio adicionado a la mezcla de reacción se pudo solubilizar en la estructura cristalina del $LiCoO_2$, ya que no hay señal del reactivo de partida (Na_2CO_3 o bien, del Na_2O).

En los difractogramas correspondientes a $x = 0.6$ (LT-LCN6) y $x = 0.8$ (LT-LCN8) se observa que el pico más intenso corresponde a la señal de Co_3O_4 ; esto indica que el reactivo Co_3O_4 no ha reaccionado a baja temperatura, ya que se necesita mayor energía (es decir, temperaturas más altas) para detonar la reacción y que la señal correspondiente al $LiCoO_2$ sea la más intensa.

La Tabla 3.3 indica el porcentaje de peso perdido al término de la reacción. Se puede ver que la muestra LT-LC ($x = 0.0$) es la que pierde mayor porcentaje de peso, muy similar al porcentaje teórico perdido⁹; por lo que pareciera que el peso perdido únicamente es debido a la liberación de CO_2 en la reacción.

Muestra	Peso inicial ± 0.0001 (g)	Peso final ± 0.0001 (g)	Peso perdido ± 0.0001 (g)	Porcentaje de peso perdido (experimental)	Porcentaje teórico perdido debido a liberación de CO_2
LT-LC	0.6158	0.5108	0.1050	17.0510	18.7735
LT-LCN2	0.8048	0.6849	0.1199	14.8981	18.2731
LT-LCN4	0.8055	0.7109	0.0946	11.7443	17.7987
LT-LCN6	0.8589	0.7536	0.1053	12.2599	17.3483
LT-LCN8	0.8751	0.7767	0.0984	11.2444	16.9201

Tabla 3.3: Porcentaje de peso perdido al término de las reacciones.

Las demás composiciones ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) muestran porcentajes experimentales de peso perdido menores al teórico. Esto se podría deber a que no se ha liberado todo el CO_2 , es decir, no se ha llevado a cabo la reacción de descarbonatación de manera completa. Tomando en cuenta que de acuerdo al análisis de TG pareciera que el CO_2 se libera entre $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $700\text{ }^\circ\text{C}$ y que las condiciones de síntesis varían entre los $540\text{ }^\circ\text{C}$ y los $620\text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo corto (Tabla 3.2), entonces parece lógico decir que la liberación de CO_2 no es total a esas condiciones de reacción. Esta afirmación se corrobora por medio del análisis de DTG: como se recordará, se observó que conforme aumenta la cantidad de sodio en las muestras (i.e. el valor de "x"), la descarbonatación se da a temperaturas mayores. Esto explicaría el hecho de que se pierde menos peso que el calculado teóricamente.

En las composiciones $x = 0.4, 0.6$ y 0.8 (Figuras 3.7, 3.8 y 3.9), se observan picos correspondientes al reactivo Co_3O_4 , lo que indica que hay exceso de reactivo y por lo tanto aparece la señal del Co_3O_4 en el difractograma. Dado que las cantidades pesadas de cada reactivo son estequiométricas, la aparición del Co_3O_4 en el difractograma se puede deber a que hubo un reactivo limitante.

Esto indica que no se da la solubilidad del ión sodio en forma estequiométrica, es decir, al parecer parte del Na^+ sí se solubiliza, pero no la cantidad total adicionada. Es sabido que los iones litio y sodio se volatilizan fácilmente con la temperatura e incluso algunos autores que han trabajado con compuestos de litio y sodio como reactivos, reportan la adición de un exceso de estos cationes en sus mezclas debido a su alta presión de vapor [40, 64, 66-67]. Debido a esto, se sigue directamente que lo más probable es que parte de los dos cationes alcalinos (Li^+ y Na^+) se haya volatilizado durante la síntesis debido a la temperatura, con lo cual en la mezcla se queda una porción de reactivo óxido de cobalto (II, III) Co_3O_4 que no reacciona (ya que sería el reactivo en exceso) y por lo tanto, se observa la presencia de éste en los Rayos-X. Es decir, un factor que quizá se pueda tomar en cuenta es la volatilización de los iones alcalinos Li^+ y Na^+ , lo cual explicaría los picos correspondientes a Co_3O_4 que aparecen en los difractogramas de dichas composiciones. Sin embargo, no se puede saber qué porcentaje del peso experimental perdido sea debido a la volatilización de los iones alcalinos y qué porcentaje se deba a la liberación de cierta cantidad de CO_2 .

⁹ El Apéndice C detalla el cálculo del porcentaje teórico de peso perdido, por liberación de CO_2 .

Otra posibilidad que explicaría el hecho de que se observa la señal del reactivo Co_3O_4 en los difractogramas es que la mezcla reaccionante necesita más temperatura o bien, más tiempo de reacción para poder formar el compuesto y obtener una señal más clara en el difractograma.

Para la composición $x = 0.4$ (LT-LCN4, obtenido a 620 °C, 4 h) se puede ver que además de aparecer las señales correspondientes a $LiCoO_2$ y Co_3O_4 , también aparece una señal correspondiente a un compuesto de sodio-cobalto, que de acuerdo a la identificación realizada, corresponde al compuesto $\beta\text{-}Na_{0.6}CoO_2$ (óxido de sodio cobalto, PDF 71-1281). Aquí es claro que no se forma solución sólida, ya que se está formando un compuesto adicional de sodio-cobalto, lo que probablemente indica que el compuesto $\beta\text{-}Na_{0.6}CoO_2$ es más estable termodinámicamente en comparación con el sodio solubilizado en el $LiCoO_2$.

De igual manera, para las composiciones $x = 0.6$ (LT-LCN6, obtenido a 540 °C, 4 h, Figura 3.8) y $x = 0.8$ (LT-LCN8, obtenido a 540 °C, 4 h, Figura 3.9) se observan los picos característicos del $LiCoO_2$ y el Co_3O_4 ; sin embargo, alrededor de los 30 °, se observan picos extraños debidos quizá a que el material se empieza a descomponer, o bien, a la formación de una tercera fase que no se logró identificar. Aunado a esto, para la composición de $x = 0.8$ (LT-LCN8) se observan algunos picos que se identificaron como óxido de sodio cobalto ($NaCo_2O_4$, PDF 73-0133). Todo esto indica que la solución sólida no se forma.

A partir de estos resultados, se determina que la solubilidad parcial^r del sodio en la estructura $LiCoO_2$ se da cuando $x = 0.2$, pero no se sabe si se puede dar a valores mayores de x , por lo que es necesario verificar otras composiciones intermedias entre 0.2 y 0.4. Asimismo, las composiciones $x > 0.4$ ya no fueron analizadas posteriormente.

Debido a esto, se llevó a cabo la síntesis de las siguientes composiciones, con las condiciones de reacción descritas en la Tabla 3.4.

Muestra	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción	Nomenclatura (muestras ya reaccionadas)
$x = 0.25$ (LCN25)	620 °C	4 h	LT-LCN25
$x = 0.3$ (LCN3)	620 °C	4 h	LT-LCN3

Tabla 3.4: Condiciones de reacción para las muestras LT-LCN25 y LT-LCN3.

Los difractogramas obtenidos de las composiciones $x = 0.25$ (LT-LCN25) y $x = 0.3$ (LT-LCN3) (ver Tabla 3.4), se muestran a continuación.

^r Se habla de solubilidad parcial debido a que en los difractogramas aun aparece señal del reactivo Co_3O_4 .

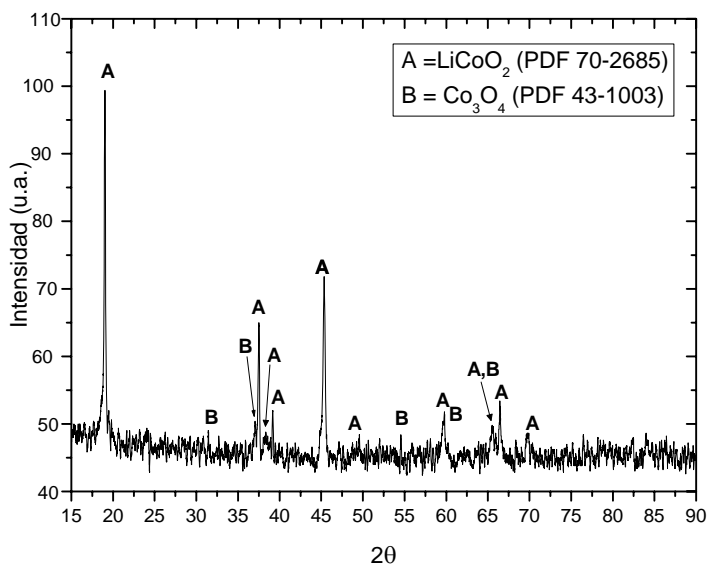


Figura 3.10: Difractograma correspondiente a la muestra LT-LCN25.

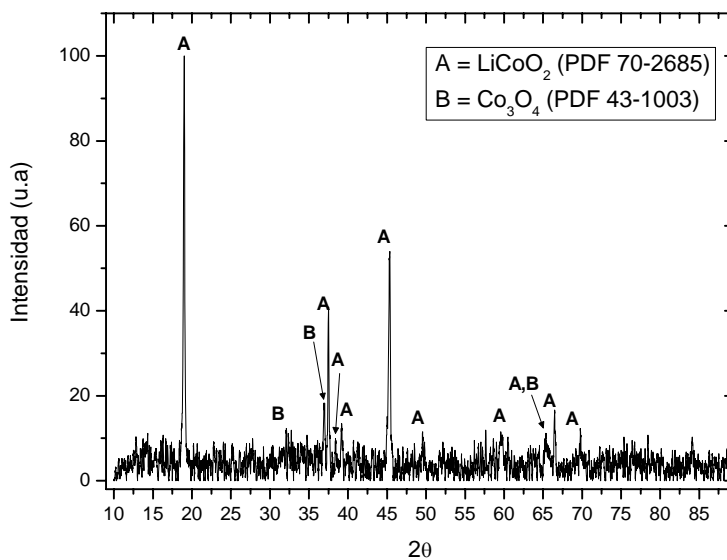


Figura 3.11: Difractograma correspondiente a la muestra LT-LCN3.

En ambos difractogramas se observan los picos correspondientes al compuesto $LiCoO_2$, aunque aparece la señal del reactivo Co_3O_4 , al igual que en las otras composiciones estudiadas.

Síntesis con alta temperatura

Durante la revisión bibliográfica realizada, no se encontraron artículos concernientes a la solución sólida propuesta en este trabajo ($Li_{1-x}Na_x$) $CoO_{2\pm d}$, pero sí se encontraron referencias a otros tipos de sistemas que contuvieran Litio y Cobalto, como lo son $LiCo_{1-x}Fe_xO_2$ [57] y $Li_{1-x}Ni_{1+x}O_2$ [66] entre otros. También se encontraron varias referencias de la preparación de $LiCoO_2$ por diferentes métodos de síntesis [1, 30, 33, 35, 56-58].

El más ampliamente descrito es la preparación por el método cerámico, a alta temperatura, sin embargo, Gummow y colaboradores describen la preparación del compuesto $LiCoO_2$ a 400 °C [33]. Esta temperatura de síntesis es la más baja encontrada durante la revisión bibliográfica.

Para llevar a cabo la síntesis de la composición $x = 0.0$, se tomó como base el procedimiento descrito en Holzapfel y colaboradores [57] en donde se indica la preparación del compuesto $LiCoO_2$ pesando cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 y Co_3O_4 a 900 °C en aire, por 72 h. Siguiendo la nomenclatura utilizada en el artículo citado, este compuesto fue llamado HT-LC ($x = 0.0$; HT = alta temperatura, por el término en inglés *High Temperature*), para diferenciarlo del compuesto LT-LC ($x = 0.0$) que fue sintetizado a una temperatura menor (620 °C, ver Tabla 3.2).

El difractograma obtenido de la muestra HT-LC se encuentra en la Figura 3.12, en donde se observa que se obtiene el compuesto puro bajo el sistema cristalino romboedral (isoestructural a α - $NaFeO_2$) con el grupo espacial $R\bar{3}m$.

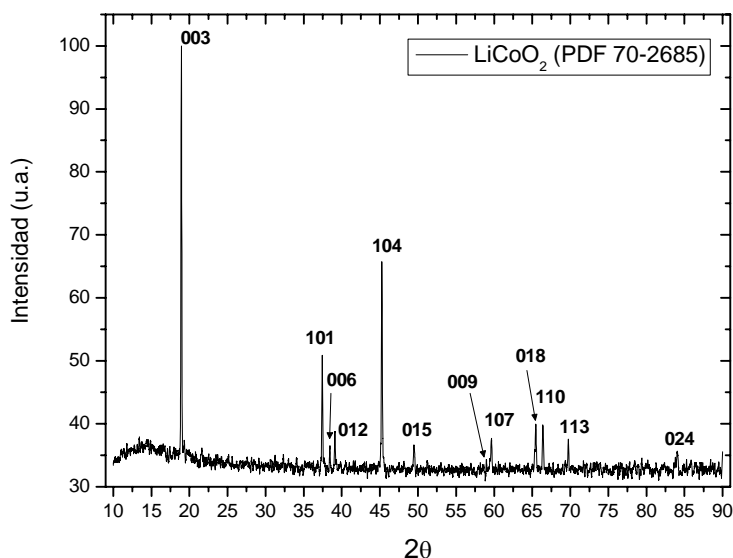


Figura 3.12: Difractograma correspondiente a la muestra HT-LC.

Se observó solubilidad del ión sodio dentro de la estructura del $LiCoO_2$ en $x = 0.2$, sin embargo, fue necesario encontrar el límite superior de solubilidad. Se trataron de obtener composiciones por medio de la síntesis por alta temperatura. La Tabla 3.5 muestra las condiciones de reacción de dichas composiciones, todas fueron sintetizadas en crisoles de platino en aire ambiental.

Muestra (nomenclatura)	Temperatura de reacción	Tiempo de reacción
$x = 0.2$ (HT-LCN2)	880 °C	72 h
$x = 0.25$ (HT-LCN25)	880 °C	72 h
$x = 0.3$ (HT-LCN3)	880 °C	72 h

Tabla 3.5: Condiciones de reacción para las composiciones $x = 0.2, 0.25$ y 0.3

Los difractogramas de las muestras HT-LCN2, HT-LCN25 y HT-LCN3 (Tabla 3.5) se muestran en los siguientes difractogramas.

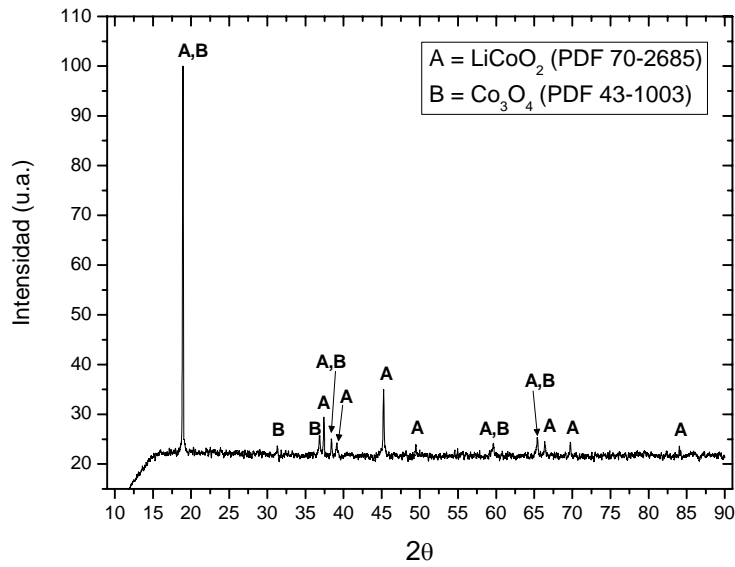


Figura 3.13: Difractograma correspondiente a la muestra HT-LCN2.

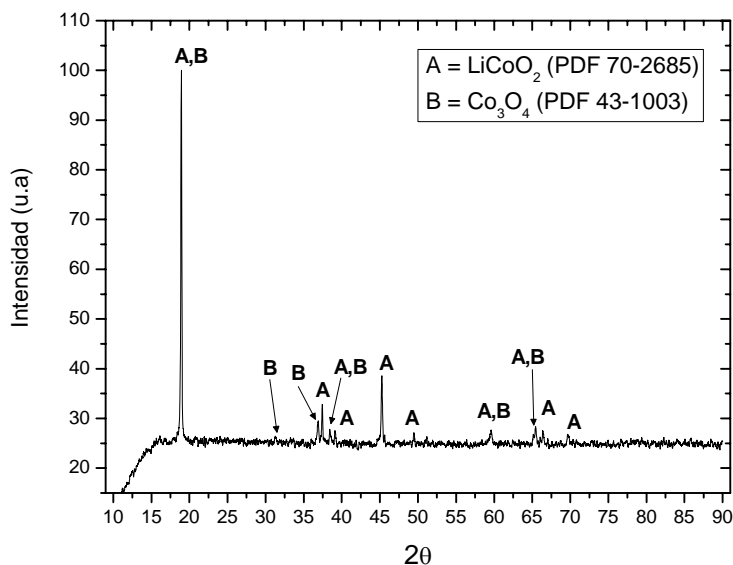


Figura 3.14: Difractograma correspondiente a la muestra HT-LCN25.

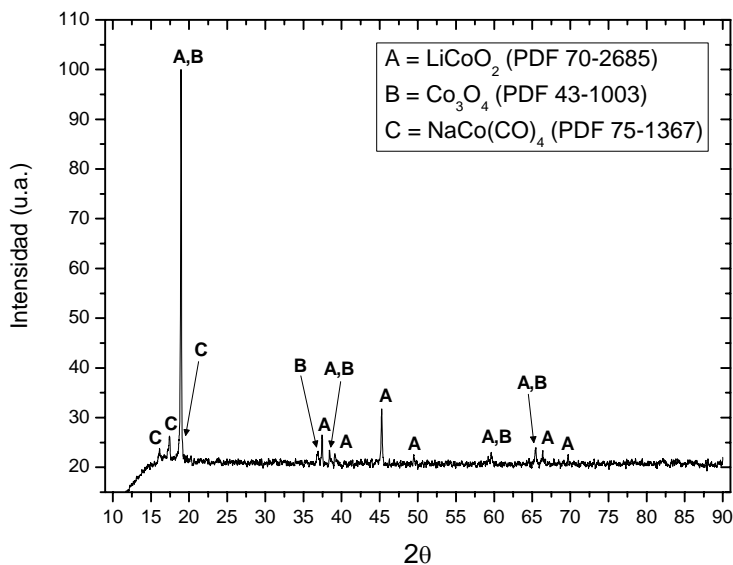


Figura 3.15: Difractograma correspondiente a la muestra HT-LCN3.

Se observa que en todas las composiciones ($x = 0.2, 0.25$ y 0.3) aparecen los picos característicos de la fase LiCoO_2 . Sin embargo, aparecen también los picos característicos del reactivo óxido de cobalto II, III (Co_3O_4 PDF 43-1003), lo cual ya se había visto en las muestras sintetizadas a temperatura más baja. Siguiendo el mismo análisis, se puede decir que la pérdida de peso que sufrieron las muestras

sintetizadas a alta temperatura son mayores a las esperadas por la sola liberación del CO_2 por parte los carbonatos de sodio y litio, como se puede apreciar en la Tabla 3.6.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso perdido (g)	Porcentaje de peso perdido (experimental)	Porcentaje teórico perdido debido a liberación de CO_2
HT-LC	0.5860	0.4263	0.1597	27.2526	18.7735
HT-LCN2	0.1825	ND ^s	ND	ND	18.2731
HT-LCN25	0.1965	0.1472	0.0493	25.0891	18.1520
HT-LCN3	0.1865	0.1419	0.0446	23.9142	18.0327

Tabla 3.6: Pérdida de peso de las composiciones sintetizadas a alta temperatura.

Es claro que una parte de los metales alcalinos se evaporaron durante el periodo de síntesis, ya que el porcentaje de peso perdido es mayor al porcentaje teórico. Se observa que experimentalmente la pérdida de peso es mayor en comparación con las muestras sintetizadas a temperaturas más bajas (540 °C – 620 °C, ver Tabla 3.3), por lo que al aumentar la temperatura de síntesis es más fácil que los iones alcalinos Li^+ y Na^+ se volatilicen en mayor cantidad, lo cual se ve reflejado en una pérdida de peso más pronunciada.

Esta volatilización de iones alcalinos pueden hacer que las cantidades de reactivo pesadas inicialmente ya no sean estequiométricas y por lo tanto, el reactivo óxido de cobalto II, III Co_3O_4 se encuentre en exceso y se aprecien los picos correspondientes al Co_3O_4 en el difractograma.

En el caso de la composición $x = 0.3$, se observa la aparición de picos correspondientes a un compuesto de sodio cobalto: $NaCo(CO)_4$ (PDF 75-1367, ver Figura 3.15), lo que rompe con la solución sólida y por lo tanto, se puede decir que en la composición de $x = 0.3$ no se observa solubilidad.

Estos resultados indican que el límite parcial de solubilidad parece darse a una composición inicial de $x = 0.2$, ya que el compuesto obtenido no es estequiométrico, debido a que la cantidad de sodio adicionada inicialmente no es la que se obtiene al final de la reacción, producto de la volatilización parcial de los iones alcalinos, o bien, a que en el diagrama de fases del sistema, la solución sólida formada se encuentre ocluida en la región del Co_3O_4 y por lo tanto no se observa en los difractogramas.

Parámetros de red

Es necesario verificar los valores de los parámetros de red conforme se va a aumentando el contenido de sodio, con la finalidad de corroborar el cambio en los parámetros, lo que indicaría que efectivamente se introdujo el ión sodio a la estructura del $LiCoO_2$.

Dado que el $LiCoO_2$ cristaliza en el sistema hexagonal, entonces se calculan los parámetros de red con ayuda de la siguiente ecuación [15]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

Para calcular el valor de "c", se tomó el (hkl) = (003), así como la distancia interplanar "d" obtenida del difractograma experimental. De la misma forma, para calcular el valor de "a" se toma el plano (hkl) = (110) y el valor de "d" obtenido del difractograma experimental. Dado que el sistema es hexagonal, entonces "a" = "b" y los valores de α , β y γ son de 90 °, 90 ° y 120 ° respectivamente.

Los valores teóricos de "a" y "c" se obtienen de los valores de distancias interplanares "d" para los planos (003) y (110) reportados en el PDF 70-2685.

^s ND = No disponible.

Se llevó a cabo la síntesis a diferentes temperaturas:

- Baja temperatura, con valores entre 540 °C y 620 °C.
- Alta temperatura, con valores entre 880 °C y 900 °C.

En ambas muestras, se asume que el ión sodio entró a la estructura del $LiCoO_2$; sin embargo, dadas las diferentes condiciones de síntesis, se espera que la cantidad de Na^+ que entra en la estructura del $LiCoO_2$ sea diferente tanto en a) como en b), ya que a mayor temperatura de síntesis, los iones Na^+ tienen una mayor energía cinética, siendo más fácil su integración a la fase cristalina. Por otro lado, a mayor temperatura también hay mayor probabilidad de que los iones alcalinos (tanto Li^+ como Na^+) se volatilicen, incidiendo este hecho en la cantidad de ión sodio que se solubiliza parcialmente en la estructura del $LiCoO_2$.

De manera cualitativa, se puede saber la cantidad de sodio que se introduce en la estructura por medio de la determinación de sus parámetros de red, ya que si entra mucho sodio, los parámetros de red cambian y tendrían valores más altos, en comparación con una cantidad pequeña solubilizada de sodio. Esta suposición se puede comprobar con la determinación de los parámetros de red de las estructuras obtenidas en ambas condiciones de síntesis (alta y baja temperatura).

Bajo la premisa de que a mayor temperatura se puede introducir una mayor cantidad de sodio en la estructura cristalina, se esperaría que las muestras sintetizadas en alta temperatura presenten valores de parámetros de red mayores en comparación con las muestras de baja temperatura.

Las siguientes dos tablas (Tabla 3.7 y Tabla 3.8) muestran tanto los valores de las distancias interplanares como los parámetros de red, calculados como se indicó anteriormente.

		Teórico (PDF 70-2685)	Experimental $x = 0.0$ (LC)	Experimental $x = 0.2$ (LCN2)	Experimental $x = 0.25$ (LCN25)
HT	d (003)	4.6847 Å	4.6831 Å	4.6839 Å	4.6837 Å
	d (110)	1.4080 Å	1.4068 Å	1.4070 Å	1.4069 Å
LT	d (003)	4.6847 Å	4.6578 Å	4.6725 Å	4.6626 Å
	d (110)	1.4080 Å	1.4053 Å	1.4069 Å	1.4059 Å

Tabla 3.7: Distancias interplanares teóricas y experimentales, para los planos (hkl) seleccionados.

		Teórico (PDF 70-2685)	Experimental $x = 0.0$ (LC)	Experimental $x = 0.2$ (LCN2)	Experimental $x = 0.25$ (LCN25)
HT	a (± 0.001)	2.8161(5) Å	2.8136 Å	2.8140 Å	2.8139 Å
	c (± 0.01)	14.0536(5) Å	14.0492 Å	14.0516 Å	14.0510 Å
LT	a (± 0.001)	2.8161(5) Å	2.8105 Å	2.8137 Å	2.8119 Å
	c (± 0.01)	14.0536(5) Å	13.9733 Å	14.0177 Å	13.9879 Å

Tabla 3.8: Valores de los parámetros de red "a" y "c". Teórico y experimental.

Siguiendo con el análisis, para el valor de $x = 0.0$, los valores de los parámetros de red experimentales en ambas temperaturas disminuyen respecto al valor teórico (PDF 70-2685). Una posible causa que explique los valores menores de los parámetros de red, respecto al PDF 70-2685 (tanto HT-LC como LT-LC) es que, de acuerdo a la estequiometría de la reacción, el compuesto formado ($LiCoO_2$) es deficiente de oxígeno (ver Tabla 3.1). Se sabe que la estructura cristalina del $LiCoO_2$ está basada en octaedros formados por átomos de cobalto rodeados de oxígenos así como átomos de litio también rodeados de oxígenos. Al tener deficiencia de oxígeno el $LiCoO_2$ sintetizado, se establece que los octaedros se ven afectados en su estructura, repercutiendo directamente en los valores de los parámetros de red, en este caso, disminuyendo el valor de los parámetros de la celda de ambos octaedros.

En las muestras sintetizadas tanto a alta temperatura como a baja temperatura, para $x \neq 0.0$, el valor de los parámetros de red experimentales aumentan con respecto a $x = 0.0$, es decir, se observa que los

parámetros de red aumentan al pasar de $x = 0.0$ a $x = 0.2$. Esto podría indicar que el ión sodio efectivamente está entrando en la estructura cristalina del $LiCoO_2$ y por eso la celda se expande. Al pasar a $x = 0.25$, comparativamente con $x = 0.0$ (la cual no contiene sodio), también aumentan los parámetros de red "a" y "c" en ambas síntesis (alta y baja temperatura), lo que también indica que, en principio, está entrando el ión sodio a la estructura y por eso la celda cristalina igualmente se expande.

Sin embargo, no se sigue una tendencia lineal conforme aumenta la cantidad de sodio, ya que los valores de los parámetros de red cuando $x = 0.25$ son menores comparativamente con $x = 0.2$, lo que quizá indica que a pesar de que sí entró una cierta cantidad de ión sodio a la estructura, la cantidad insertada fue menor para $x = 0.25$ que para $x = 0.2$, de ahí que la celda se expanda en una menor proporción para $x = 0.25$; este comportamiento se ilustra en la Figura 3.16.

Otra posibilidad que explica el hecho de que los parámetros de red no presenten valores mas grandes cuando $x = 0.25$ en comparación con $x = 0.2$ es el hecho de que quizá el ión Na^+ se vaya a los sitios intersticiales y por lo tanto, los parámetros de red no aumentan de valor como se podría esperar.

Asimismo, para $x = 0.25$ sintetizada a baja temperatura (muestra LT-LCN25) se tiene la señal correspondiente a Co_3O_4 en su difractograma (ver Figura 3.10), lo que implica que se tiene una fase adicional en la muestra (en este caso, se trata de uno de los reactivos), por lo que esta fase secundaria quizá puede afectar la inclusión del ión Na^+ en la estructura cristalina del $LiCoO_2$ y los parámetros de red sean menores comparados con la muestra $x = 0.2$ (LT-LCN2, ver Figura 3.6).

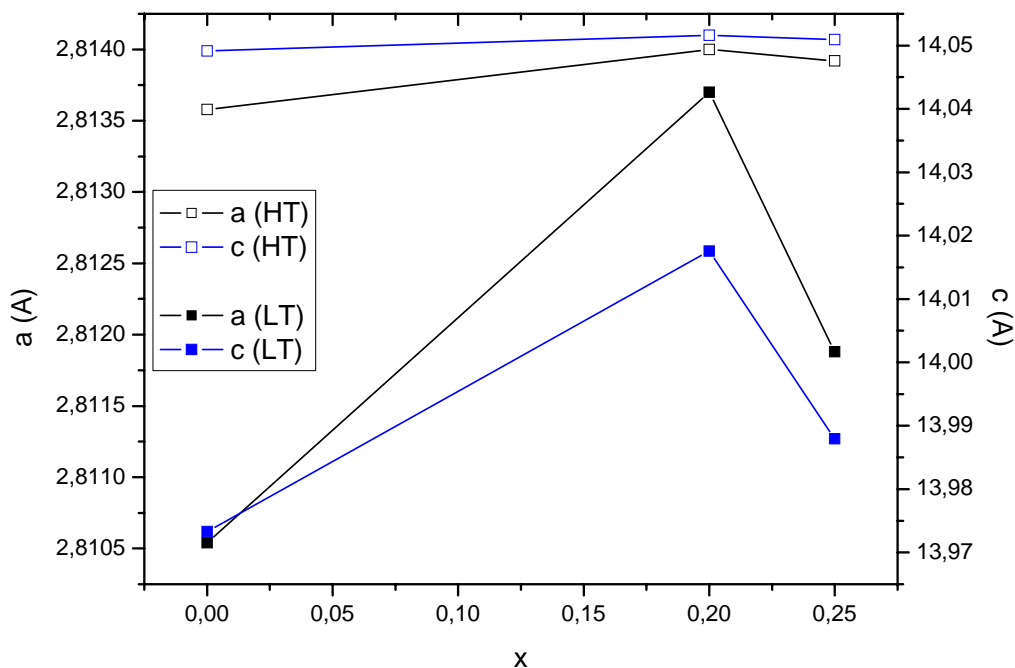


Figura 3.16: Variación de los parámetros de red en función del contenido de sodio "x", para las muestras obtenidas a alta temperatura y a baja temperatura.

La Figura 3.16 muestra la tendencia de los parámetros de red en función del contenido de sodio. Las muestras obtenidas a alta temperatura presentan parámetros de red mayores en comparación con los de

baja temperatura, con lo cual se ratifica que a mayor temperatura es más fácil que se lleve a cabo la difusividad del ión sodio dentro de la estructura cristalina como se había comentado anteriormente. Asimismo, el cambio en los parámetros de red es mucho más evidente cuando las muestras se sintetizan a baja temperatura. Como se vio en DRX, las muestras sintetizadas a baja temperatura no presentan fases secundarias en sus difractogramas, sino únicamente señal correspondiente al compuesto $LiCoO_2$; mientras que las muestras de alta temperatura muestran fases secundarias (señal de Co_3O_4) cuando $x = 0.2$ y 0.25 . La aparición de estas fases secundarias en las muestras HT puede llegar a afectar la introducción del ión sodio a la estructura cristalina del $LiCoO_2$, por lo que a alta temperatura los cambios en los parámetros de red no son tan pronunciados.

Se observa una desviación a Ley de Vegard, ya que el aumento en los parámetros de red no es lineal. Esto se explicó anteriormente con base en la cantidad de sodio que se introdujo a la estructura cristalina. Las desviaciones de dicha ley (tanto positivas como negativas) tienen que ver con el hecho de que la variación de los parámetros de red no está gobernada puramente por el tamaño relativo de los iones. Tomando en cuenta que la diferencia de los radios iónicos del Li^+ y el Na^+ ($Li^+ = 0.76$ Å con número de coordinación 6 y $Na^+ = 1.02$ Å con igual número de coordinación, [60]) es grande, es decir, que el radio iónico del Na^+ es mucho más grande en comparación con el radio iónico del Li^+ , se esperaría que el Na^+ sustituyera al Li^+ en sus posiciones atómicas, y con esto los parámetros de red aumentara debido a la inserción del Na^+ en los lugares donde inicialmente se encuentra el Li^+ . De acuerdo a los datos de la Tabla 3.8, los parámetros de red aumentan respecto a $x = 0.0$ conforme aumenta la cantidad de sodio, por lo que un posible mecanismo de reacción es que el Na^+ sustituya al Li^+ , es decir, el ión Na^+ ocupe los lugares octaédricos dentro de la estructura cristalina.

Sin embargo, dadas las incertidumbres asociadas a los parámetros de red "a" y "c", se podría pensar que el cambio en dichos parámetros se encuentra dentro del error experimental. Los resultados obtenidos hasta este momento sugieren que el ión sodio sí logró insertarse en la estructura del $LiCoO_2$ en una cierta cantidad, pero para tener la certeza de este hecho, es necesario tener más evidencia experimental de la inserción del ión sodio en la estructura del $LiCoO_2$, por lo que es necesario llevar a cabo análisis de las muestras por medio de otras técnicas.

Se sabe que el compuesto $LiCoO_2$ presenta un ordenamiento estructural ideal [1, 30, 68]. El ordenamiento de los átomos de litio y cobalto en los planos (111) alternados en la red CCP (empaquetamiento cúbico compacto, por sus siglas en inglés: *Cubic Close-Packed*) de oxígenos es esencialmente perfecta [1]. La Figura 3.17 muestra un modelo de la estructura de capas del $LiCoO_2$, con el grupo espacial $R\bar{3}m$:

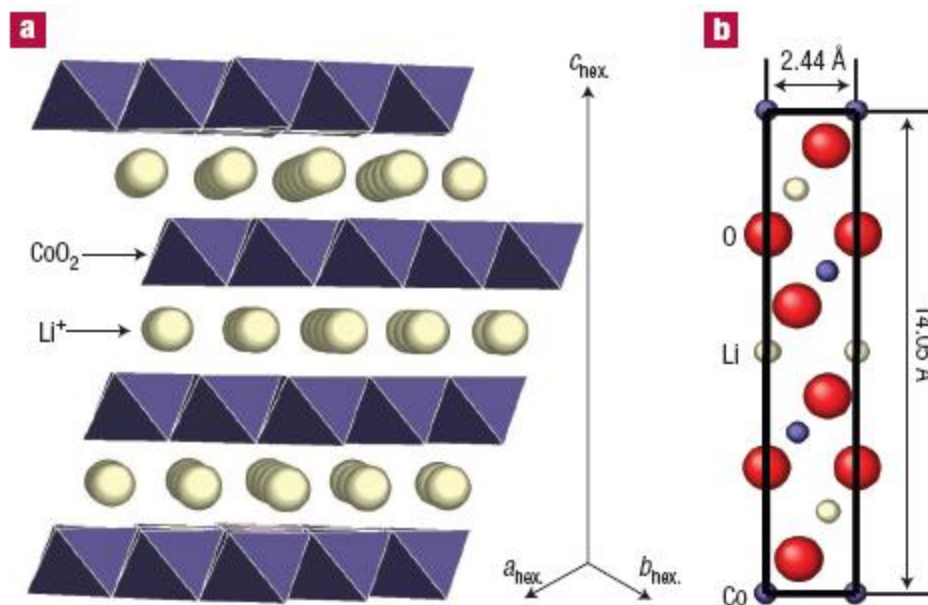


Figura 3.17: a) Dibujo de la estructura del $LiCoO_2$, con los iones litio horizontalmente entre los octaedros formados por CoO_2 , b) Proyección de eje de zona [110], se observan los átomos litio, cobalto y oxígeno en columnas [48].

Sin embargo, se ha visto que la adición de otros iones a la estructura genera un cierto grado de desorden, lo cual modifica las propiedades del compuesto. Se han estudiado diferentes compuestos con estructuras romboedrales, por ejemplo, $Li(Co,Ni)O_2$ [41, 68], $Li(Fe,Co)O_2$ [9, 39, 69], en donde se ha visto que los iones con estado de oxidación $+3$ se distribuyen estadísticamente en los sitios $3a$ (ver Tabla A.1 en la sección de *Antecedentes*).

Como se observa en la Figura 3.17, la estructura del $LiCoO_2$ está basada en planos, con los iones litio ubicados principalmente en un plano y los iones cobalto en otro plano. Sucede que a medida que se introduce un nuevo catión, el sistema se empieza a desordenar.

A partir de estudios para el sistema $Li_xNi_{2-x}O_2$, se ha establecido una medida del ordenamiento catiónico. Dicha medida involucra la obtención del difractograma experimental, dado que se obtienen índices que relacionan las intensidades de ciertos picos de difracción.

Los índices:

$$R_{003} = \frac{I_{003}}{I_{104}} \quad R_{012} = \frac{(I_{006} + I_{012})}{I_{101}}$$

fueron definidos por J.R. Dahn [70]; al sistema $Li_xNi_{2-x}O_2$ pertenece el compuesto $LiNiO_2$ [71], el cual es isoestructural al $LiCoO_2$ [70], por lo que entonces se establece que estos parámetros pueden ser utilizados para estudiar este tipo de sistemas.

Se establece que conforme la intensidad de la reflexión I_{101} disminuye comparada con la intensidad de la suma de las reflexiones I_{006} y I_{012} , se tiene un ordenamiento bidimensional (2D) más pronunciado, lo que daría valores menores del índice R_{012} .

Sin embargo, Holzapfel y colaboradores consideran que es más conveniente establecer el índice R_{101} :

$$R_{101} = \frac{I_{101}}{I_{104}}$$

ya que si se llegara a dar una orientación preferencial en las muestras analizadas, se obtendrían mayores intensidades en las reflexiones $(00l)$ y por lo tanto no tendría sentido realizar una comparación de dichos índices (R_{003} y R_{012}) ya que involucran reflexiones del tipo $(00l)$ [57].

Las intensidades correspondientes se determinaron una vez que se ha sustraído el ruido de fondo de los difractogramas; esta determinación, de acuerdo con Reimers, es la que se considera la más exacta y por lo tanto es la que se usa a continuación.

	I_{104}	I_{101}	R_{101}
HT-LC ($x = 0.0$)	306	173	0.57
HT-LCN2 ($x = 0.2$)	192	112	0.58
HT-LCN25 ($x = 0.25$)	170	93	0.55

Tabla 3.9: valores de la intensidad de ciertos planos de reflexión.

La intensidad de la reflexión (101) va en aumento en la transición de la estructura cúbica a la romboedral, mientras que la reflexión (104) permanece casi igual, por lo tanto, un valor mayor de R_{101} se espera para un mayor ordenamiento de los cationes [57]. De esta forma, se puede decir que la composición $x = 0.2$ (HT-LCN2) presenta un mayor grado de ordenamiento catiónico en comparación con la composición $x = 0.25$ (HT-LCN25) y $x = 0.0$ (HT-LC).

Sin embargo, esto es solo una medida indirecta del tipo de estructura que se presenta en las composiciones obtenidas. Se asume que las diferentes composiciones cristalizan en la estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, con el ión litio Li^+ en las posiciones $3a$ (000), el ión cobalto Co^{3+} en las posiciones $3b$ ($00\frac{1}{2}$) y el oxígeno O^{2-} en las posiciones $6c$ ($00\frac{1}{4}$), pero sería necesario llevar a cabo el refinamiento de la estructura cristalina para tener información precisa de las estructuras obtenidas, lo cual queda fuera del alcance de este proyecto.

Análisis térmicos de las muestras sintetizadas a alta temperatura

Se estudió el comportamiento térmico de las muestras sintetizadas a alta temperatura (PDF 70-2685 para el LiCoO_2 y PDF 43-1003 para el Co_3O_4) y no solo de la mezcla de reactivos, cuyos resultados se encuentran en las secciones anteriores.

Se obtuvo el análisis termogravimétrico de las muestras HT-LC ($x = 0.0$), HT-LCN2 ($x = 0.2$) y HT-LCN25 ($x = 0.25$) bajo flujo de nitrógeno, a una rapidez de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Se utilizó nitrógeno con la finalidad de observar el comportamiento de las muestras bajo una atmósfera inerte. La Figura 3.18 muestra los resultados del análisis termogravimétricos.

Para el caso de la muestra $x = 0.0$ (HT-LC) se observa que la muestra es muy estable, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente $700\text{ }^\circ\text{C}$. En este intervalo, no se observa pérdida de peso, al contrario, se tiene una ganancia de peso de aproximadamente 1% , la cual no podría considerarse significativa. A partir de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ y hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$ (que fue la temperatura de síntesis), se presenta una pérdida de peso gradual hasta llegar a una pérdida de peso de 17.6% (a los $900\text{ }^\circ\text{C}$). Una causa de esta pérdida de peso puede ser la descomposición del compuesto a altas temperaturas.

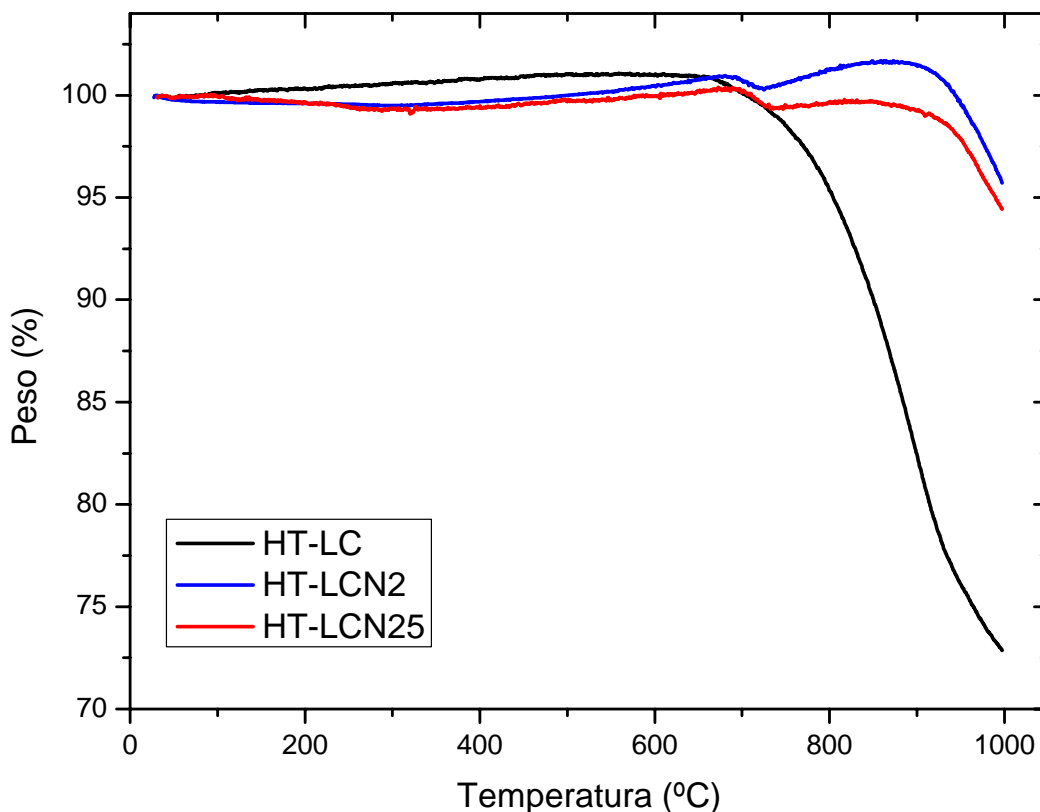


Figura 3.18: Comportamiento de pérdida de peso bajo atmósfera inerte (N_2), de las muestras reaccionadas a alta temperatura.

También podría pensarse que ese 1 % en peso ganado desde temperatura ambiente hasta 700 °C podrían ser moléculas de nitrógeno adsorbidas por el compuesto, cuya adsorción y posterior desorción explicarían los sucesos térmicos (la diferencia de temperaturas) observados en el DTA (ver Figura 3.19) desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 750 °C. Se han reportado estudios de adsorción de N_2 en el compuesto $LiCoO_2$ en los cuales se observa que el compuesto es capaz de adsorber moléculas de nitrógeno [87-88]. Sin embargo, en este proyecto no se llevaron a cabo mediciones de adsorción de N_2 , por lo que la observación es muy aventurada y serían necesarios estudios más extensos para conocer la capacidad adsorbente del compuesto y poder corroborar esta hipótesis.

Otra alternativa a la ganancia de peso es que el compuesto se esté nitrurando, ya que el TG fue corrido bajo atmósfera de N_2 , sin embargo, nuevamente esta es solo una posibilidad y para poder corroborarla es necesaria llevar a cabo estudios adicionales para tener evidencia experimental de este hecho.

A partir de los 750 °C se vuelve a observar una diferencia en temperaturas mayor, lo cual va de acuerdo con la pérdida de peso observada en TG.

En el DTA (ver Figura 3.19) obtenido para esta muestra (HT-LC), se observa que conforme se va calentando la muestra, (hasta llegar a casi 300 °C), se produce un fenómeno endotérmico, aunque la diferencia de temperatura es muy pequeña, del orden de 0.6 °C/mg. De los 300 °C a los 400 °C la

diferencia es casi constante, con algunas variaciones que podrían ser atribuidas al equipo[†]. Después de los 450 °C, se observa un evento exotérmico, que hace que la diferencia de temperaturas disminuya igualmente de manera gradual hasta aproximadamente 750 °C. Si bien, de acuerdo a los resultados de TG, se concluyó que el peso es estable hasta aproximadamente 700 °C, entonces todos estos cambios observados no pueden ser atribuidos a pérdida o ganancia de peso.

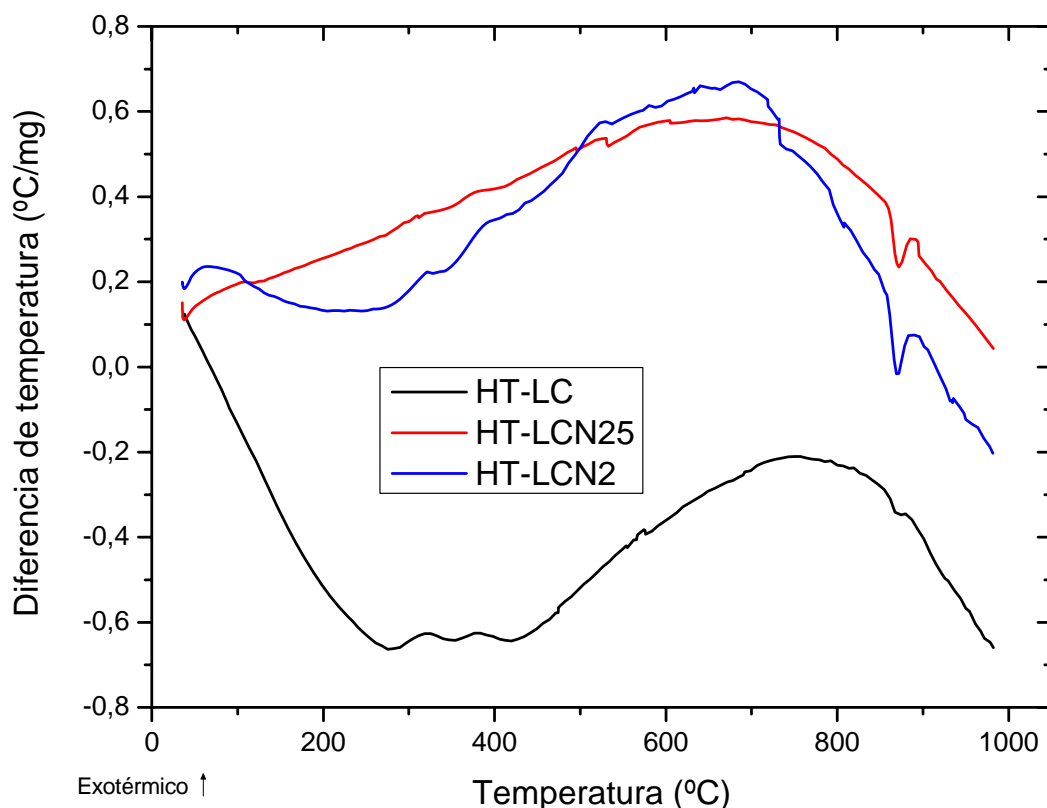


Figura 3.19: Análisis térmico diferencial (DTA) bajo atmósfera inerte (N_2), de las muestras reaccionadas a alta temperatura.

Posiblemente, las variaciones de temperatura observadas puedan atribuirse al ordenamiento/desordenamiento de los octaedros que conforman la estructura, ya que ante un estímulo térmico, las distancias entre átomos, dentro de la estructura cristalina, pueden llegar a variar, lo cual repercutiría en la forma de la gráfica DTA.

De acuerdo al análisis DSC de la muestra HT-LC (Figura 3.20), se pueden ver unos pequeños picos en aproximadamente 300 °C, 350 °C y 460 °C, lo cuales se observan también en la gráfica DTA. Estos picos se pueden deber al orden/desorden de la estructura. Otra explicación posible para estos picos es la aparición de polimorfos, ya que no hay pérdida de peso.

[†] Dado que este análisis fue realizado con poca cantidad de muestra, la señal registrada presenta una cantidad de ruido considerable. Es por eso que se menciona que algunas variaciones pueden ser atribuidas al equipo.

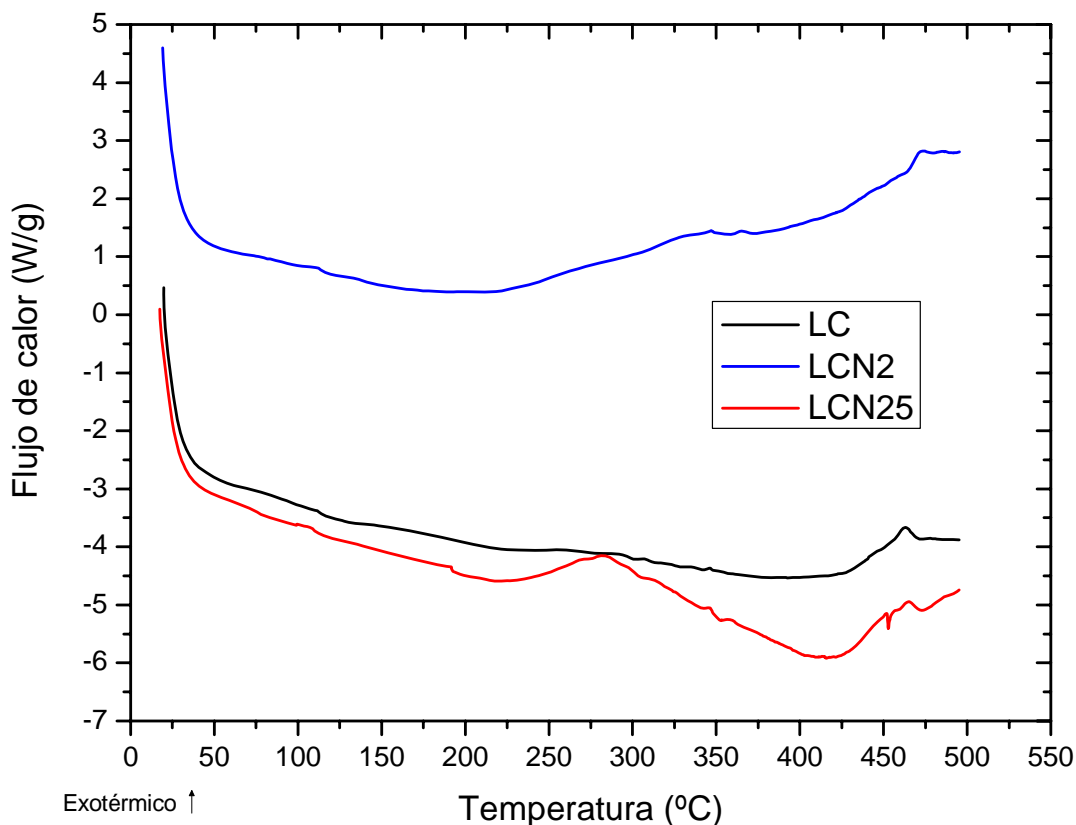


Figura 3.20: Calorimetría diferencial del barrido (DSC) bajo atmósfera inerte (N_2) de las muestras reaccionadas a alta temperatura.

El análisis termogravimétrico de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$, Fig 3.18) muestra un comportamiento diferente al de la muestra HT-LC. Se observa que el peso es, en general, constante desde temperatura ambiente hasta los 500 °C. A partir de dicha temperatura, el peso va gradualmente aumentando hasta llegar a 680 °C con un aumento en peso de 1 %, lo cual nuevamente no se podría considerar significativo. Se presenta una ligera disminución en el peso ganado (solo 0.4 %) en 726 °C y nuevamente continua la ganancia de peso hasta llegar a 880 °C aproximadamente, con una ganancia de 1.7%. A esta temperatura se llevó a cabo la síntesis de esta composición, por lo que se puede decir que dicha composición es totalmente estable bajo una atmósfera inerte. A partir de ahí, comienza la pérdida de peso, hasta llegar al 4% de pérdida a 995 °C. Relacionando estos resultados con la gráfica de DTA (Figura 3.19), se ve que la diferencia de temperatura se mantiene, en general, constante, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 360 °C. Después se comienza a hacer más grande la diferencia de temperaturas, hasta llegar a valores de 0.6 °C/mg en los 700 °C para comenzar a disminuir nuevamente hasta llegar a una diferencia de cero alrededor de los 880 °C (temperatura de síntesis del compuesto).

Estas pequeñas diferencias en el DTA se pueden deber a las variaciones de peso que experimentó dicho compuesto durante el barrido de la temperatura. Aunque también se puede hablar del mismo argumento

aplicado a la muestra HT-LC; se puede hablar de que los octaedros que forman la estructura cristalina sufren modificaciones de ordenamiento y desordenamiento, lo que implica señales tanto en DTA como en DSC. En la Figura 3.19, se observa que hay pequeños picos tanto exotérmicos como endotérmicos. Algunos de ellos podrían estar representando la volatilización de los iones alcalinos, ya que como se vio en la Tabla 3.6, se está perdiendo parte de los iones Na^+ y Li^+ debido a la acción de la temperatura.

Finalmente, para la muestra HT-LCN25 ($x = 0.25$) se observa un comportamiento muy similar a la muestra HT-LCN2, incluso con las mismas tendencias en el TG, por lo que aplica el mismo análisis.

Tanto el DTA como el DSC para las 3 muestras se corrieron a una rapidez de calentamiento de 10 °C/min, debido a que el sistema es nuevo y se quiso observar el comportamiento térmico, ya que no hay estudios previos de la termodinámica ni de la cinética del material. Quizá la misma cinética de este sistema no permitió ver picos más definidos, es decir, picos correspondientes a posibles cambios tanto estructurales, como de composición (debido a volatilización) u otros fenómenos, por las condiciones utilizadas.

Sería conveniente realizar un análisis bajo diferentes condiciones con la finalidad de tener más información acerca de la cinética de este sistema, pero esto queda fuera del alcance de este trabajo y se propone como un estudio posterior.

Una vez que se han analizado tanto el comportamiento termodinámico de las muestras reaccionadas, así como los parámetros de red de las diferentes composiciones estudiadas, es interesante indagar la superficie de las muestras a nivel microscópico, por lo que a continuación se presentan los resultados de microscopía.

Microscopía electrónica.

SEM, EDX.

Por medio del análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se pudo verificar el tamaño de partícula de las muestras sintetizadas, así como la presencia de impurezas. De acuerdo a la escala de las micrografías, se observan granos de diferente tamaño, en el orden de las micras.

Muestras sintetizadas a alta temperatura

La Figura 3.21 muestra la micrografía del compuesto^u HT-LC ($x = 0.0$, obtenida a 900 °C por 72 h)^v.

^u Todas las micrografías mostradas fueron obtenidas a partir de pastillas, las cuales se fragmentaron y se obtuvieron las imágenes en los bordes de la fractura.

^v Se obtuvieron otras micrografías a diferentes valores de aumento, las cuales se pueden consultar en el Apéndice D.

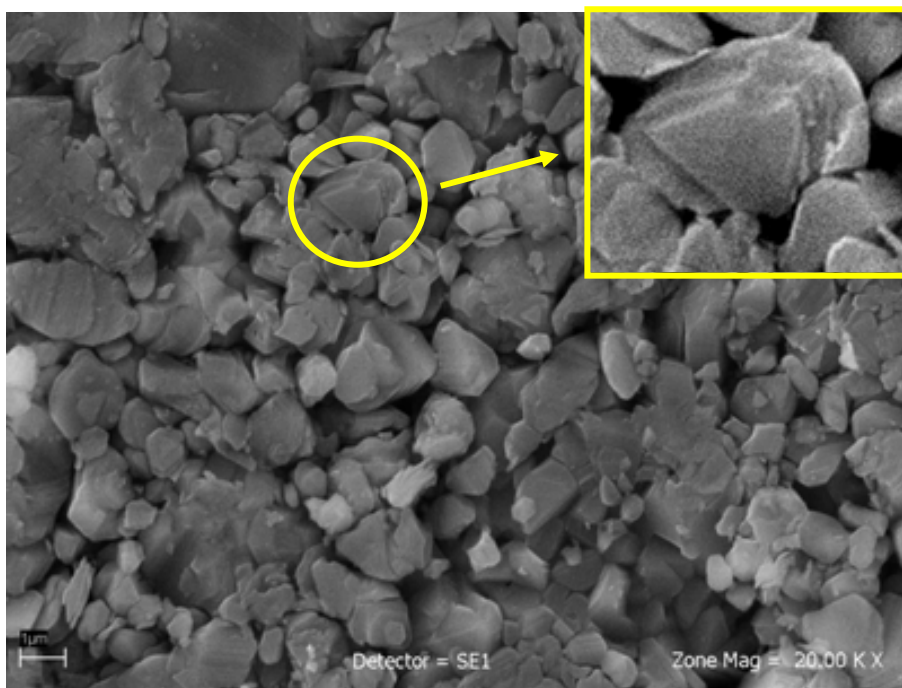


Figura 3.21: Micrografía de la muestra HT-LC ($x = 0.0$)

En la superficie de la pastilla, se observa que los granos están formados por el apilamiento de láminas u hojuelas, lo que hace que cada grano vaya creciendo debido a dicho apilamiento.

El tamaño de los granos va desde granos menores a 1 micra (μm) hasta granos del orden de 3 micras. Este tamaño era de esperarse ya que es difícil obtener granos de menor tamaño (del orden de nanómetros) por medio de reacción química en estado sólido.

Un estudio previo reporta formas y tamaños muy similares a los obtenidos en la muestra HT-LC ($x = 0.0$), como son diámetros que van de 0.5 a 3 micras y granos en forma de placa [2], por lo que se puede hablar de un proceso de síntesis reproducible.

Para el caso de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$, sintetizada a 880 °C por 72 h) en la Figura 3.22 se muestra la micrografía obtenida bajo las mismas condiciones (20,000 aumentos).

Para esta muestra ($x = 0.2$) se observa también una estructura laminar dentro de cada grano, sin embargo, no se observa homogeneidad en el tamaño y forma de los granos, tal como se aprecia para la muestra con $x = 0.0$.

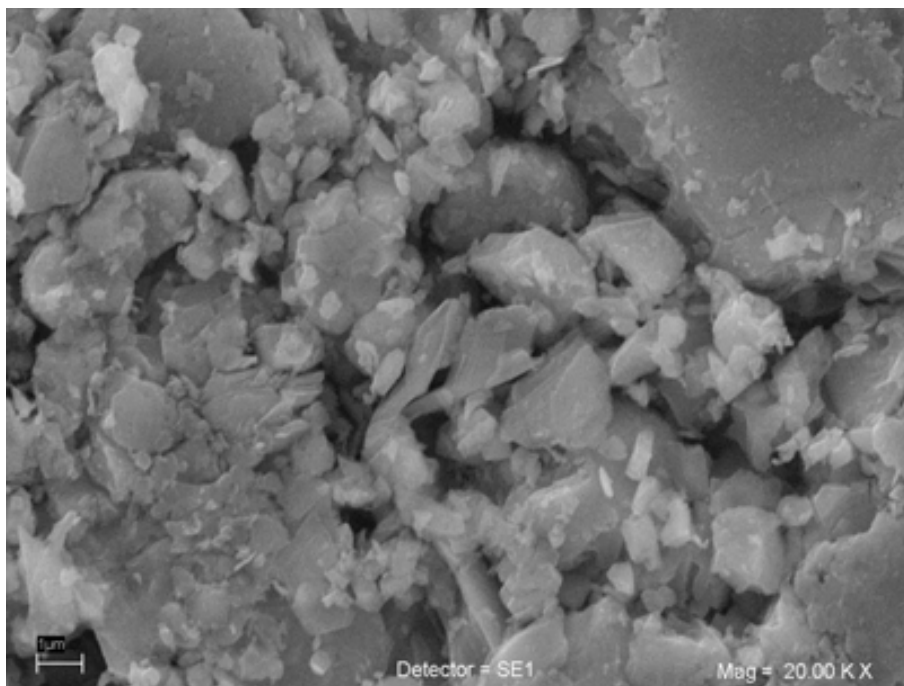


Figura 3.22: Micrografía de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$)

Las Figuras 3.23 y 3.24 muestran las micrografías obtenidas para las composiciones de $x = 0.25$ y $x = 0.3$ (HT-LCN25 y HT-LCN3 respectivamente, sintetizadas ambas a $880\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h). Si bien en la composición $x = 0.2$ se observan partículas de forma alargada, en la composición $x = 0.3$ se distinguen partículas de diferente forma y de tamaño más heterogéneo, además que ya no se ven las partículas alargadas si no más bien con figura pseudo-circular. De igual forma, para dicha composición ($x = 0.3$) se aprecia de manera muy sutil el crecimiento de los granos por medio del apilamiento, pero no es tan claro como en las otras composiciones ($x = 0.0$ y $x = 0.2$).

En la micrografía de la muestra correspondiente a $x = 0.25$ se observan partículas de forma granular así como partículas que nuevamente crecen debido al apilamiento de pequeñas láminas. Al parecer, las partículas van perdiendo la forma observada en las muestras HT-LC ($x = 0.0$) y HT-LCN2 ($x = 0.2$); asimismo, el tamaño de grano aumenta ya que a pesar de que se siguen observando partículas del tamaño de 1 micra o menor, también se observan partículas mucho mayores a 3 micras.

Se tomó la micrografía correspondiente a $x = 0.3$ para verificar la composición por medio de EDX, a pesar de que ya se había visto por medio de DRX que no se formaba la solución sólida (ver Figura 3.15).

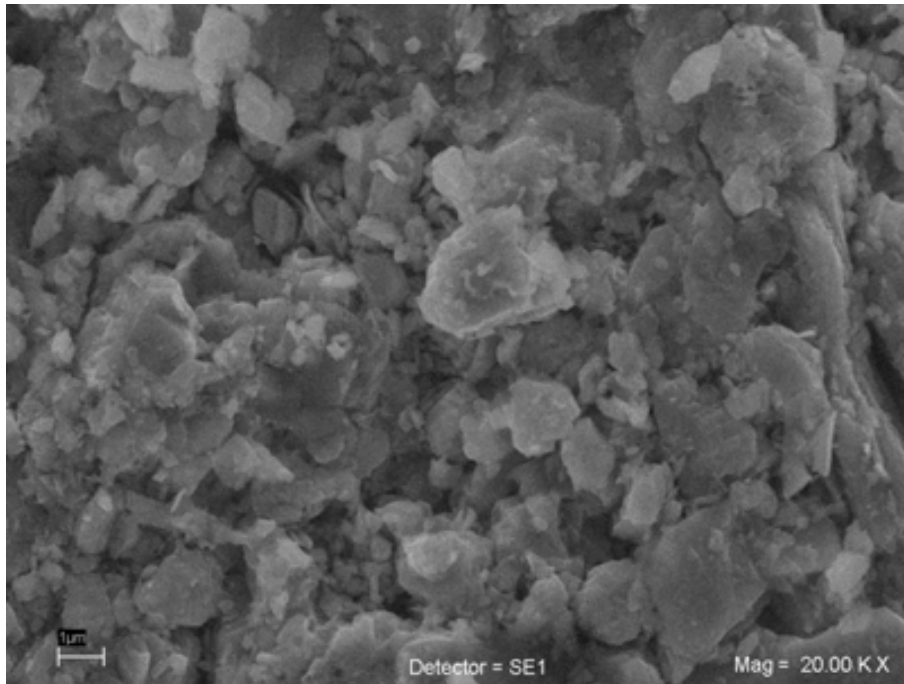


Figura 3.23: Micrografía de la muestra HT-LCN25 ($x = 0.25$)

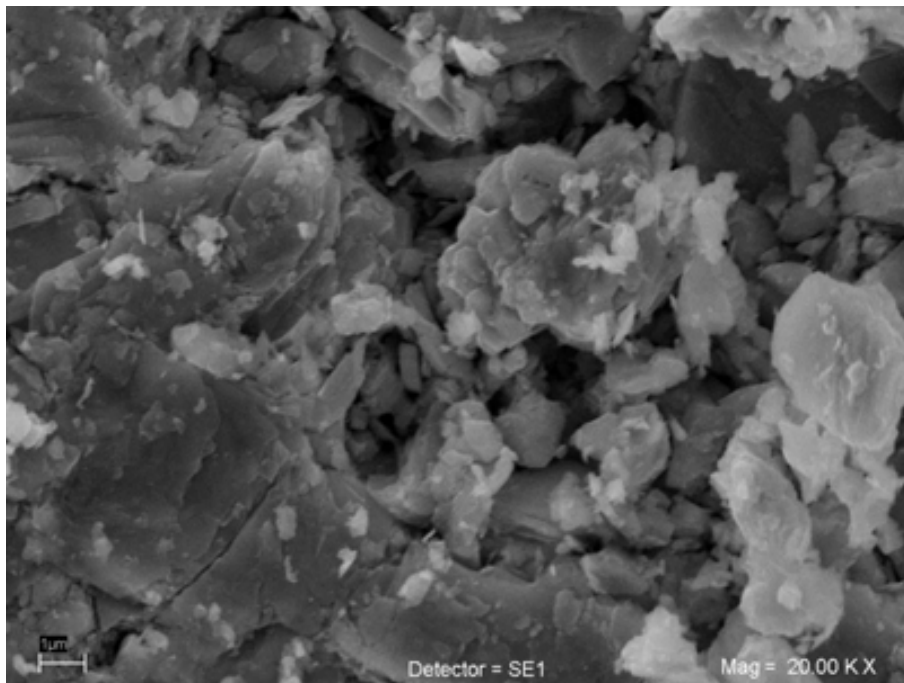


Figura 3.24: Micrografía de la muestra HT-LCN3 ($x = 0.3$).

En el caso de la muestra HT-LCN3 ($x = 0.3$) ya se observa una diferencia notable respecto a las otras muestras ya que se observan pequeños gránulos adheridos a partículas de mayor tamaño. Esto da una idea de que el crecimiento de los granos debido al apilamiento de laminillas ya no se está dando, así como de una posible disgregación de los componentes. Asimismo, el tamaño de los cristales (gránulos)

es menor a 1 micra, pero las partículas a las cuales se adhieren los gránulos son mucho mayores a las 5 micras.

Con la finalidad de verificar la aparición de diferentes fases dentro de la microestructura, se obtuvieron micrografías con electrones retrodispersados (*BSE*), en las cuales las diferentes tonalidades corresponden a diferentes fases (Figura 3.25 y Figura 3.26).

En el caso de las muestras HT-LCN2 y HT-LCN25 ($x = 0.2$ y $x = 0.25$ respectivamente) se observan 2 tonalidades de grano (ver Figura 3.25 y 3.26), que corresponden a 2 diferentes fases. Esto ya se había visto desde el análisis de DRX, en el cuál aparece la señal del $LiCoO_2$ así como la señal del Co_3O_4 ;

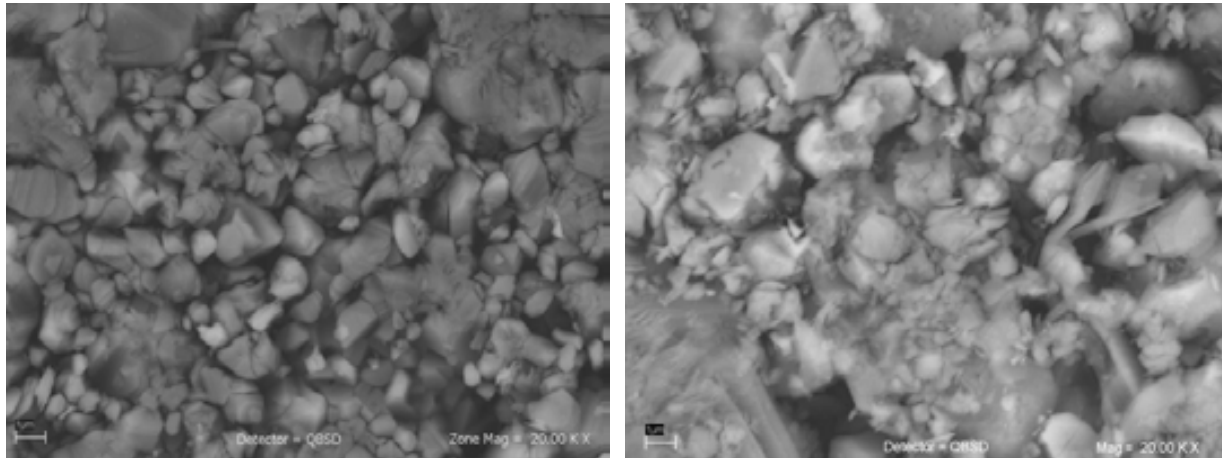


Figura 3.25: Micrografías con electrones retrodispersados de las muestras HT-LC (izquierda) y HT-LCN2 (derecha).

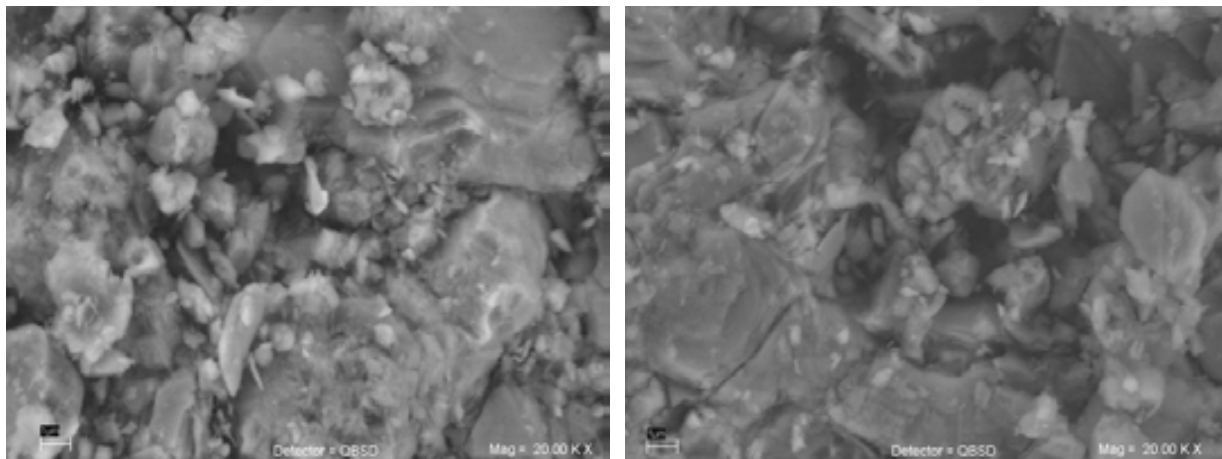


Figura 3.26: Micrografías con electrones retrodispersados de las muestras HT-LCN25 (izquierda) y HT-LCN3 (derecha).

En la muestra $x = 0.3$ (HT-LCN3) se observan 3 diferentes tonalidades de granos, lo que se puede atribuir a 3 fases diferentes; esto se detectó desde que se obtuvo su difractograma (ver Figura 3.15). En dicho análisis de DRX, se tiene la señal de 3 diferentes fases, a saber, $LiCoO_2$, Co_3O_4 y un compuesto de Sodio/Cobalto, lo que corresponde a los 3 tonos que se ven en la micrografía.

Cada uno de esos granos se analizó por EDX (más adelante se detallan los resultados), con lo cual se corroboró que los granos tiene diferentes composiciones elementales.

A cada una de estas muestras ($x = 0.0, 0.2, 0.25$ y 0.3 ; HT-LC, HT-LCN2, HT-LCN25 y HT-LCN3 respectivamente), se le realizó análisis EDX, si embargo, como se mencionó en la sección de *Fundamentos Teóricos*, no es posible detectar litio en este análisis, por lo que únicamente se hizo la determinación del cobalto, sodio y oxígeno.

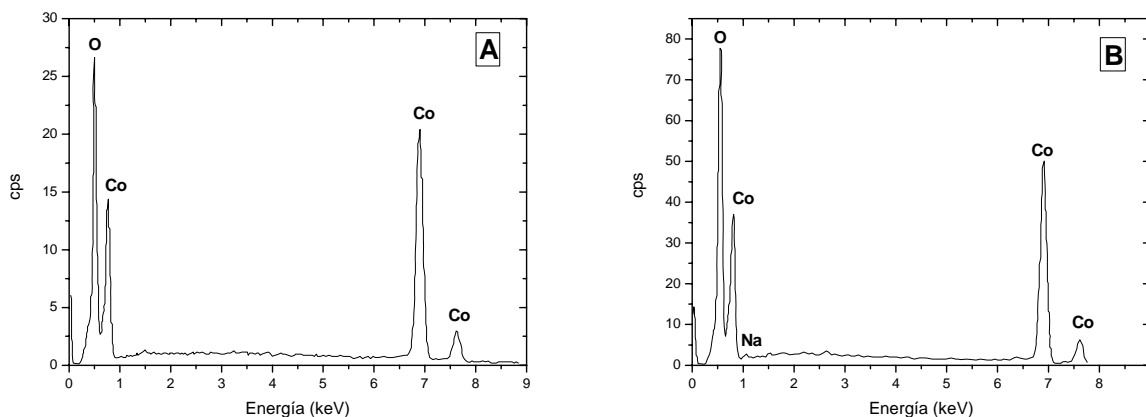
Este análisis da una idea de la composición que tiene el compuesto, aunque no es un análisis definitorio, ya que no se está detectando el litio y, por lo tanto, no se puede tener la composición global del compuesto.

En las micrografías obtenidas por electrones retrodispersados se observan diferentes colores de grano, gris y blanco, lo que indica que se tienen diferentes fases.

Se realizó el análisis global de la muestra así como el análisis puntual de los granos grises y blancos. Los resultados se encuentran en la siguiente tabla.

Muestra	% Atómico Experimental			% Atómico Teórico		
	Co	O	Na	Co	O	Na
(A) HT-LC ($x = 0.0$) GLOBAL	29.69	70.31	NA	33.33	66.67	NA
(B) HT-LCN2 ($x = 0.2$) GLOBAL	27.55	72.45	NA	31.25	62.50	6.25
GRANO BLANCO	37.33	62.67	NA			
GRANO GRIS	24.78	73.87	1.35			
(C) HT-LCN25 ($x = 0.25$) GLOBAL	26.40	72.78	0.82	30.77	61.54	7.69
GRANO BLANCO	32.17	67.83	NA			
GRANO GRIS	24.76	74.70	0.54			
(D) HT-LCN3 ($x = 0.3$) GLOBAL	25.53	72.58	1.78 ^x	30.30	60.61	9.09
GRANO BLANCO	26.63	73.37	NA			
GRANO GRIS (1)	24.92	73.10	1.97			
GRANO GRIS (2) ^w	23.30	67.32	9.38			

Tabla 3.10: Valores obtenidos por EDX de porcentaje atómico de las diferentes muestras.



^w Se observan granos con dos tonalidades de gris, por lo que se realiza el análisis puntual de cada uno de ellos. Debido a esto, se indica “grano gris (1)” y “grano gris (2)”.

^x Se detectó un 0.12% de platino debido a contaminación del crisol utilizado durante la síntesis.

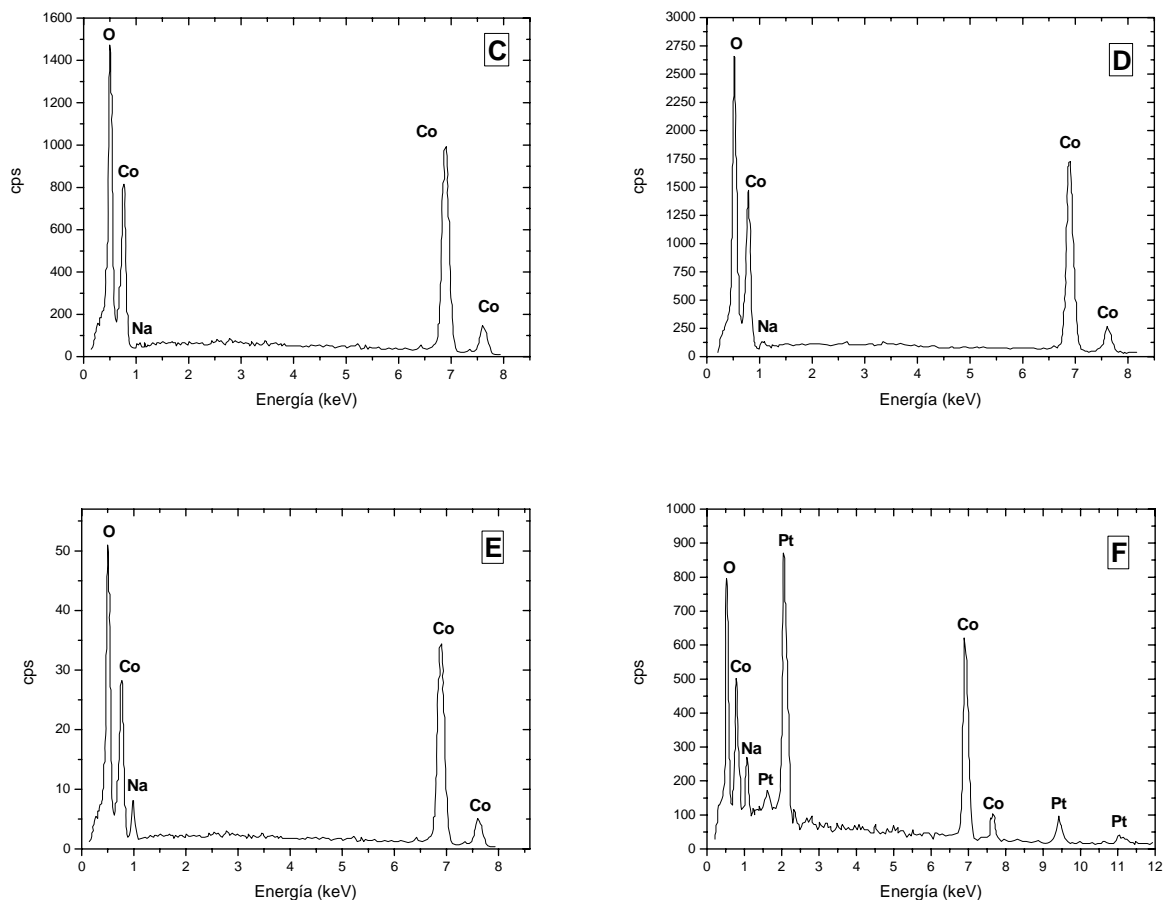


Figura 3.27: Análisis EDX de las diferentes composiciones. A) HT-LC, análisis global, B) HT-LCN2, análisis global, C) HT-LCN25, análisis global, D) HT-LCN3, grano gris (1), E) HT-LCN3, análisis grano gris (2), F) HT-LCN3, análisis global.

De acuerdo a la Tabla 3.10, para la muestra HT-LC, los porcentajes atómicos experimentales son muy cercanos a los teóricos, tomando en cuenta que no se puede cuantificar el litio. Cabe señalar que los resultados de EDX tienen asociado un $\pm 6\%$ de incertidumbre, por lo cual, se dice que los resultados experimentales son del mismo orden que el valor teórico esperado.

Para la muestra HT-LCN2, por medio de la micrografía se corroboró lo que se había visto en DRX: dos fases (ver Figura 3.13). Se observan dos tipos de granos, a los cuales se les llamó “grano blanco” y “grano gris”, dependiendo de su tonalidad en la micrografía. De acuerdo a los resultados, se ve que los granos blancos contienen únicamente cobalto y oxígeno, por lo que se puede decir que dichos granos corresponden al Co_3O_4 que se observa en DRX y el grano gris corresponde a la fase formada durante la reacción, ya que contiene sodio.

Es importante señalar que la cantidad de sodio detectada en los granos grises es muy baja y en el análisis global ni siquiera se detecta sodio. Esto se puede deber a que una parte del sodio se volatilizó, pero también se puede deber a la incertidumbre tan grande con que se cuenta en este análisis y al hecho de que el sodio tiene un factor de dispersión bajo. La siguiente tabla muestra los valores de los factores de dispersión de *Li*, *Na*, *O* y *Co*.

Elemento	Factor de Dispersión
Litio (Li)	0.004312
Sodio (Na)	0.015790
Oxígeno (O)	0.037191
Cobalto (Co)	0.011536

Tabla 3.11: Amplitudes de dispersión para Rayos-X^y.

En el caso de la muestra HT-LCN25 se observa el mismo caso que para la muestra anterior (HT-LCN2), con la diferencia de que en el análisis global sí se detecta un porcentaje de sodio.

La cantidad de sodio obtenida por medio del análisis sigue siendo baja, en comparación con la cantidad teórica, por lo que podrían aplicar los mismos argumentos comentados en el párrafo anterior.

Por último, en la muestra HT-LCN3 se observaron 3 tipos de granos, uno blanco y dos diferentes tonos de grises. Uno de los granos grises (grano gris "b") es rico en sodio, tal como se observa en los valores mostrados en la Tabla 3.10, mientras que el otro grano gris (grano "a") tiene un porcentaje de sodio muy bajo. Debido a estos resultados, quizá se puede hablar de disgregación.

El grano blanco es muy probable que sea el reactivo Co_3O_4 sin reaccionar debido a los porcentajes obtenidos, aunado al hecho de que en el difractograma de dicha muestra ($x = 0.3$, ver Figura 3.15) se observa la señal del reactivo Co_3O_4 . Finalmente, en el análisis global, se registra una cantidad significativa de platino (0.12%, ver Tabla 3.10) lo cual se considera que no puede venir de otra parte más que de los crisoles mismos donde se llevó a cabo la reacción. Dado que esta contaminación por el platino del crisol solo se observó a esta composición, entonces podríamos decir que el crisol contamina las muestras bajo ciertas condiciones de composición ("x") de la muestra y ciertas condiciones de síntesis.

Tomando en cuenta estos resultados, se descartaron los crisoles de platino para reacciones de síntesis subsecuentes debido a que son potenciales fuentes de contaminación de las muestras.

Muestras sintetizadas a baja temperatura

Se obtuvieron las micrografías de las muestras sintetizadas a baja temperatura. Se encuentran diferencias tanto en la morfología como en el tamaño de los granos obtenidos con respecto a las muestras obtenidas a alta temperatura.

A continuación se presentan las imágenes obtenidas a 20,000 aumentos, con la finalidad de que estas micrografías tengan el mismo aumento que las obtenidas en las muestras de alta temperatura y poder llevar a cabo una comparación entre la morfología y el tamaño de las muestras a baja y alta temperatura.

^y Estos valores de amplitud de dispersión para Rayos-X fueron tomados en el intervalo de 0-10 keV, ya que fue el intervalo de energía en el cual se detectaron los porcentajes atómicos de las muestras analizadas (91).

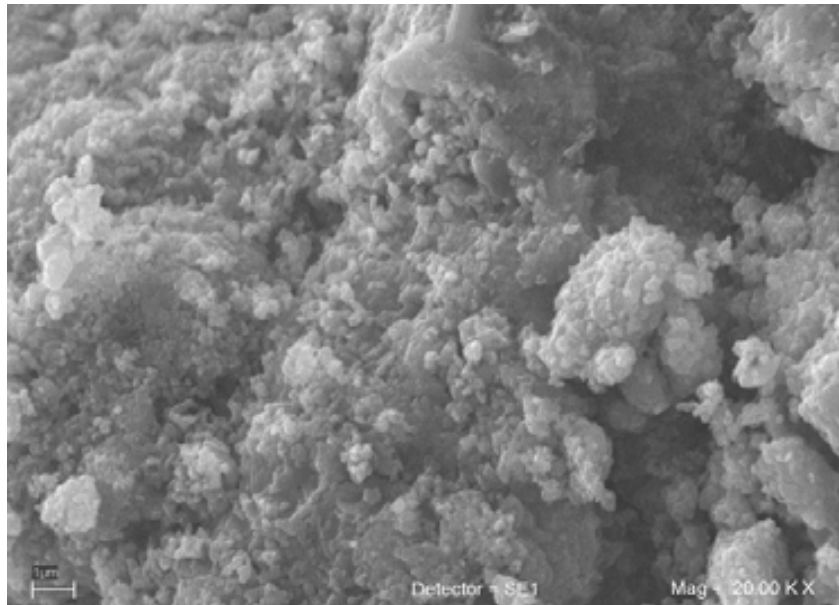


Figura 3.28: Micrografía de la muestra LT-LC ($x = 0.0$)

La composición LT-LC ($x = 0.0$) muestra aglomerados de pequeños granos menores a una micra (con un tamaño promedio aproximado de 0.5 micras), la superficie se observa muy irregular. A pesar de que se observan aglomerados grandes, se distinguen los contornos de cada uno de los granos pequeños que lo conforman.

Comparativamente con la muestra sintetizada a alta temperatura, es claro que los granos en la muestra HT-LC son de mayor tamaño. Esto se debe a que los granos crecieron por el efecto de la temperatura y el tiempo de síntesis, ya que la muestra fue sometida a 900 °C por 72 h, mientras que la muestra de baja temperatura se obtuvo bajo condiciones menos drásticas (4 h a 620 °C) lo que ocasiona que los granos sean de menor tamaño.

Se espera que en todas las muestras obtenidas a baja temperatura se observe esta diferencia de tamaño en los granos, ya que por las condiciones de síntesis, no fue posible que los granos crecieran.

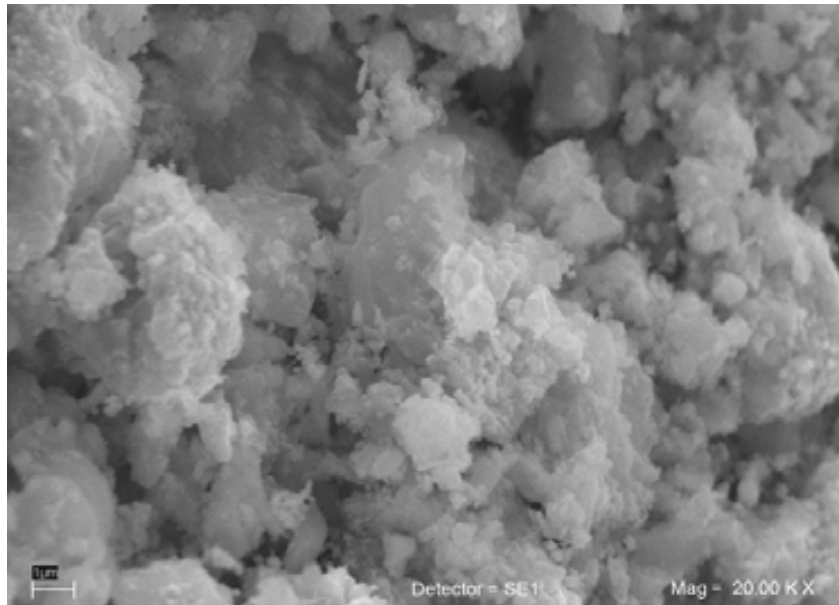


Figura 3.29: Micrografía de la muestra LT-LCN2 ($x = 0.2$)

En la muestra LT-LCN2 se observa que los granos ya crecieron, observando que el tamaño varía de menos de una micra hasta granos de una micra. También se observa que estos granos se encuentran adheridos a granos de mayor tamaño.

La morfología de esta muestra en comparación de la correspondiente a alta temperatura es diferente, ya que en esta muestra la forma de los granos parece ser circular, mientras que en HT-LCN2 se observan partículas de forma alargada.

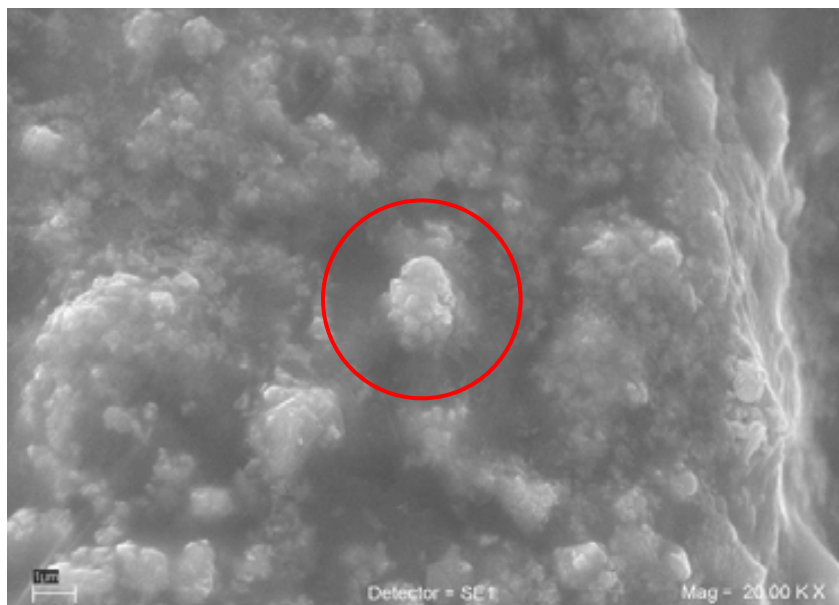


Figura 3.30: Micrografía de la muestra LT-LCN25 ($x = 0.25$)

La muestra LT-LCN25 muestra crecimiento de los granos en forma de aglomerados; en el centro de la micrografía se aprecia un aglomerado de tamaño considerable, lo que fue observado en diferentes regiones de la pastilla. Sin embargo, se pueden observar claramente los bordes de cada uno de los

granos que forma la columna y se ve que su tamaño es menor a una micra, lo que indicaría que los granos al parecer no están creciendo conforme cambia la cantidad de sodio (x).

En la muestra LT-LCN3 se vuelven a observar granos pequeños (menores a 1 micra y hasta de 1 micra) adheridos a granos de mayor tamaño. Al parecer este esquema se viene dando en todas las micrografías obtenidas en muestras de baja temperatura. Esto se puede deber a que los granos no tuvieron el tiempo suficiente para crecer y la temperatura de síntesis fue relativamente baja (de 540 °C a 620 °C).

Para LT-LCN3, se observa una morfología diferente a la presentada en las otras composiciones, debido probablemente a que en esta muestra se tiene la presencia de un compuesto de sodio cobalto (β - $Na_{0.6}CoO_2$), lo cual puede afectar de manera significativa la morfología de los cristales.

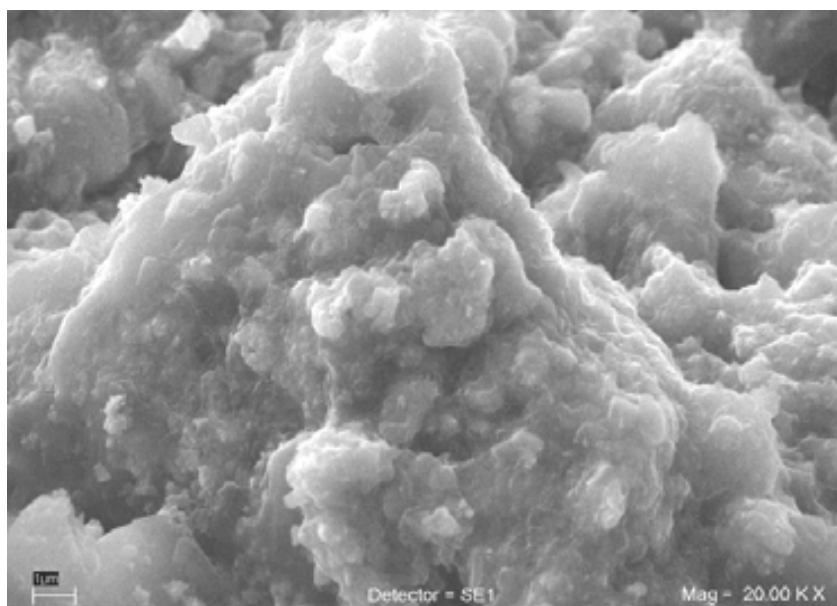


Figura 3.31: Micrografía de la muestra LT-LCN3 ($x = 0.3$)

De manera general, se observa una diferencia en la morfología, el tamaño y el tipo de aglomeración de los granos en función de la temperatura de síntesis.

Las muestras de baja temperatura no fueron analizadas por medio de EDX.

También se obtuvieron micrografías con electrones retrodispersados para las muestras de baja temperatura (Figuras 3.32 y 3.33), con la finalidad de observar la presencia de diferentes fases dentro de la microestructura.

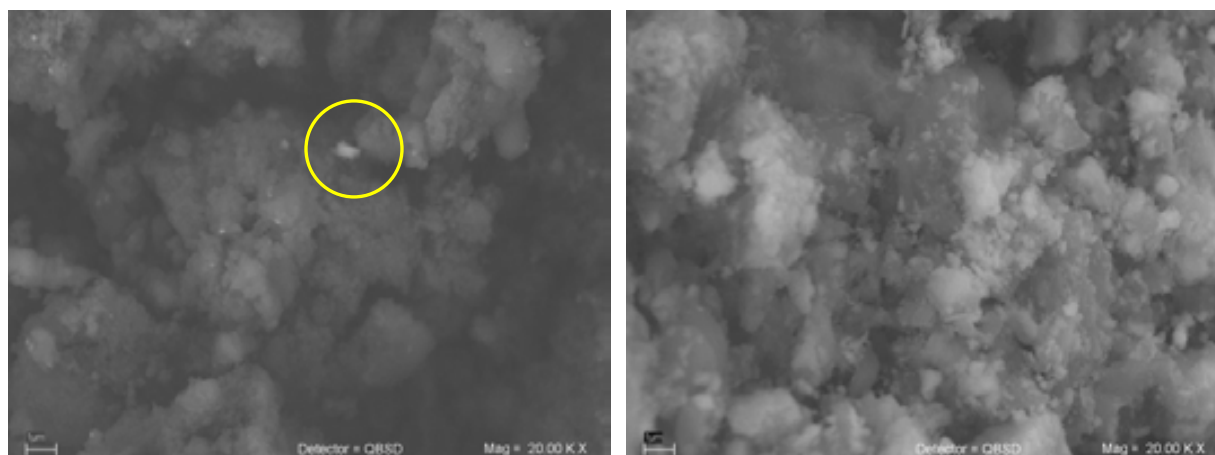


Figura 3.32: Micrografías con electrones retrodispersados de las muestras LT-LC (izquierda) y LT-LCN2 (derecha).

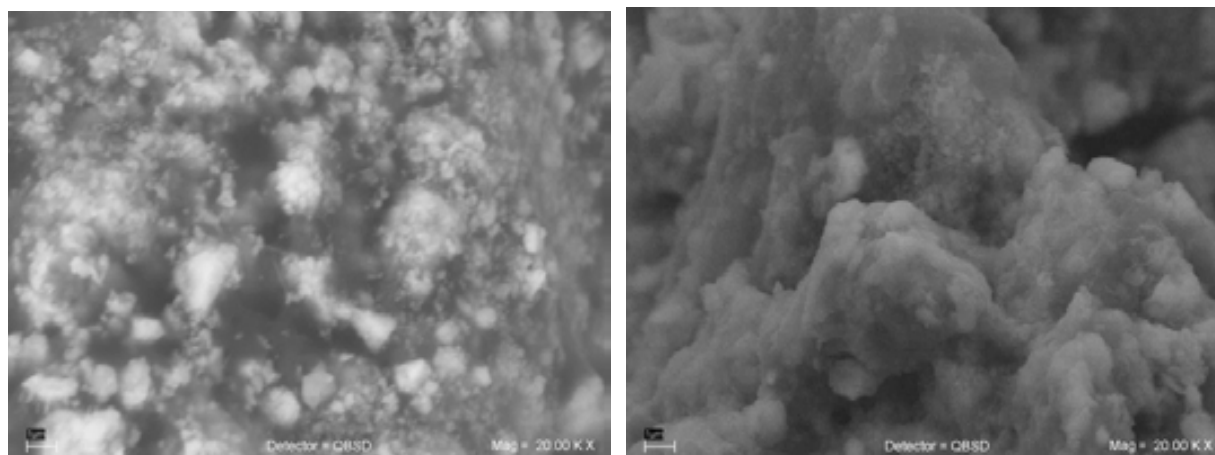


Figura 3.33: Micrografías con electrones retrodispersados de las muestras LT-LCN25 (izquierda) y LT-LCN3 (derecha).

Respecto a las micrografías obtenidas con electrones retrodispersados, se puede decir que en el centro de la micrografía obtenida para LT-LC ($x = 0.0$) se observa un pequeño grano blanco (se marcó con un círculo), lo que correspondería a una fase diferente al compuesto $LiCoO_2$. Esto no fue observado en DRX (ver Figura 3.5) quizá debido a que la proporción de dicha fase es muy pequeña y no se alcanzó a detectar en la difracción de Rayos-X. Es probable que se trate de parte de reactivo Co_3O_4 que no haya reaccionado, de ahí que se observen dos diferentes tonalidades correspondientes a dos fase diferentes.

Para el caso de la muestra LT-LCN2 ($x = 0.2$), Figura 3.32, también se observan diferentes tonalidades de granos. Sucede lo mismo que con la muestra LT-LC, ya que aun cuando en DRX se observa una fase pura (ver Figura 3.6), es probable que la proporción de la segunda fase no haya sido detectada por Rayos-X. Asimismo, las diferencias en la escala de grises que se aprecian en dicha micrografía también se pueden deber a que la muestra presenta rugosidad y los granos se encuentran a diferentes alturas, por lo que al enfocar la muestra se observa este efecto de "profundidad" y la escala de grises varía.

En el caso de la muestra LT-LCN25 ($x = 0.25$) se observan claramente dos tonalidades de grano diferentes, lo cual indica que la fase no se encuentra pura (Figura 3.33). Relacionando estos resultados

con los obtenidos en DRX, se ve que ambos resultados concuerdan, ya que en el difractograma de esta muestra (Figura 3.10) se tiene la presencia del reactivo de partida Co_3O_4 y el compuesto $LiCoO_2$. Estas dos fases identificadas en difracción de Rayos-X son las dos fases que se observan en la micrografía obtenida por medio de electrones retrodispersados.

Finalmente, la micrografía de la muestra LT-LCN3 ($x = 0.3$) no muestra diferencias marcadas de tonalidad, aunque el análisis de difracción de Rayos-X (Figura 3.11) muestra la presencia de dos diferentes fases: $LiCoO_2$ y Co_3O_4 ; en este caso, la micrografía obtenida proporciona la misma información acerca de las fases identificadas, ya que en ella se observan dos tonalidades diferentes.

Una vez que se analizó la morfología del material por medio de microscopía electrónica, se llevó a cabo espectroscopía infrarroja y Raman para recabar más información química y estructural de las muestras.

Espectroscopía Electrónica

Infrarrojo

La incorporación de sodio en la estructura cristalina del $LiCoO_2$ puede ser monitoreada a través de IR. De acuerdo a la literatura, el compuesto $LiCoO_2$ presenta 4 modos activos en IR [72], estas bandas pueden ser divididas en vibraciones debidas a las capas de cobalto (situadas entre 400 y 700 cm^{-1}) y las capas de litio (situadas entre los 200 y 300 cm^{-1}). Alcántara y colaboradores [9, 39] encontraron 4 bandas para el $LiCoO_2$, situadas en 535, 554, 598 y 646 cm^{-1} .

A continuación se presenta el espectro IR de la muestra HT-LC ($x = 0.0$, ver Figura 3.34) en donde se puede ver que se presentan 3 bandas situadas en 536, 602 y 646 cm^{-1} . Holzapfel [57] también reporta únicamente 3 bandas en su espectro, ya que el pico correspondiente a 554 cm^{-1} se encuentra embebido en las bandas adyacentes. De hecho, en el espectro experimental (ver 3.34), se alcanza a distinguir un pequeño hombro en la frecuencia de 550 cm^{-1} , sin embargo, la intensidad de la absorción es muy baja y también se puede decir que dicho pico se encuentra superpuesto con los picos adyacentes.

Este análisis ratifica lo observado en DRX, ya que efectivamente, debido a las bandas de absorción que presenta el espectro infrarrojo, se obtuvo el compuesto $LiCoO_2$.

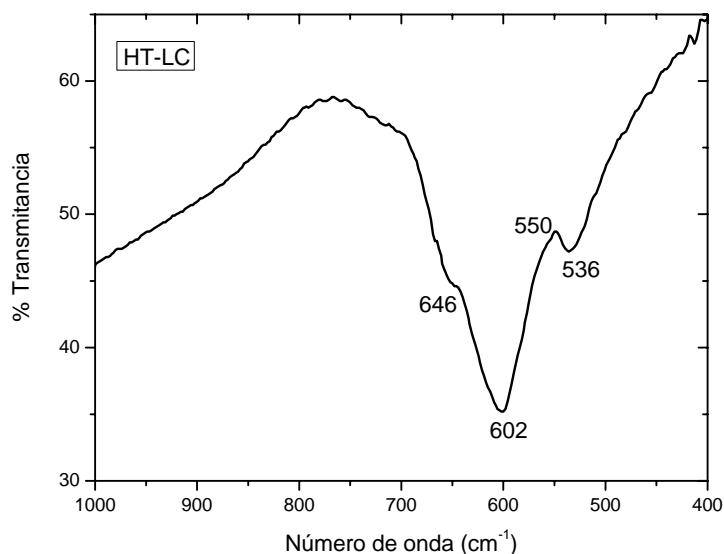


Figura 3.34: Espectro IR de la muestra HT-LC

El $LiCoO_2$ está formado por estructuras octaédricas de CoO_6 y LiO_6 en donde idealmente el Li^+ y el Co^{3+} ocupan lugares octaédricos en planos (111) alternados. Rao y colaboradores [46] reportaron dos modos de vibración de baja frecuencia a 260 y 290 cm^{-1} asociados a vibraciones del ión litio, así como 4 modos vibracionales asociados a los octaedros formados por CoO_6 , a saber, a las siguientes frecuencias 520, 575, 605 y 660 cm^{-1} , aunque afirman que el octaedro formado por CoO_6 solo puede tener dos absorciones IR; con base en esto, se asume que una fracción significativa de iones Co^{3+} ocupan lugares del ión litio, por lo que se asocian las frecuencias 660 y 575 cm^{-1} a los iones Co^{3+} que se encuentran en lugares del Li^+ y las frecuencias 605 y 520 cm^{-1} están asociadas a los iones Co^{3+} que se encuentran en su sitio.

La Figura 3.35 muestra el espectro IR correspondiente a la muestra LT-LC, es decir, para $x = 0.0$ sintetizada a 620 °C por 2 horas.

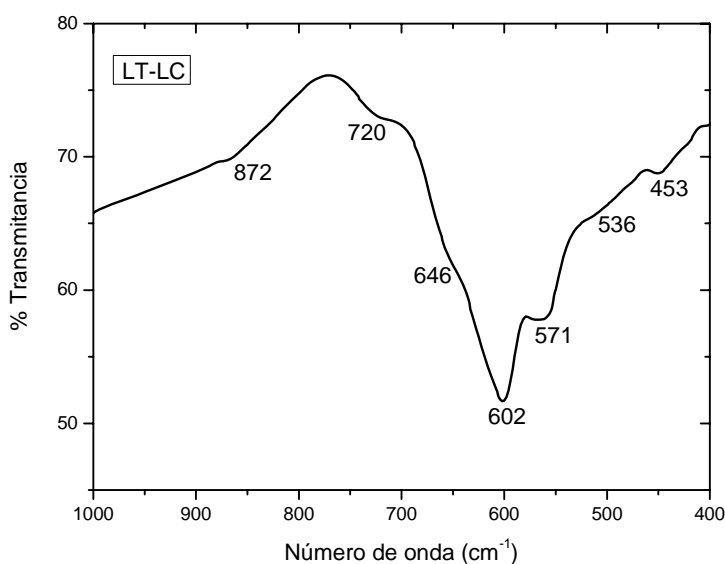


Figura 3.35: Espectro IR de la muestra LT-LC

Se observa que aparecen más picos definidos en comparación con la muestra sintetizada a alta temperatura (HT-LC). Aparece un pico de absorción a los 453 cm^{-1} el cual, de acuerdo a la información obtenida en la bibliografía [73], no corresponde al compuesto $LiCoO_2$ ni a ninguno de los reactivos usados para su preparación (Li_2CO_3 y Co_3O_4).

También aparecen los picos a 536, 571, 602 y 646 cm^{-1} en la muestra LT-LC. De acuerdo a Alcántara y colaboradores [2], 3 de ellos corresponderían a las frecuencias de absorción que ellos encontraron para el $LiCoO_2$ (535, 554, 598 y 646 cm^{-1}); las 3 bandas de absorción que corresponderían se encuentran a las siguientes frecuencias: 536, 602 y 646 cm^{-1} . La banda en la frecuencia de 571 cm^{-1} al parecer correspondería a la señal del Co_3O_4 , ya que de acuerdo a Nyquist [73], dicho compuesto presenta una banda de absorción entre 560 y 580 cm^{-1} , por lo que probablemente la banda que se encontró experimentalmente a 571 cm^{-1} corresponde al Co_3O_4 , lo que hace pensar que el compuesto no se encuentra puro.

El análisis de SEM por medio de electrones retrodispersados muestra granos de dos diferentes tonalidades para la muestra LT-LC, es decir, se tienen dos fases, lo cual correspondería con lo observado en el espectro infrarrojo.

Finalmente, aparecen un par de bandas a la frecuencia de 720 y 872 cm^{-1} que en la muestra de alta temperatura no aparecen tan bien definidas. Dichos picos no aparecen reportados por Holzapfel [57] ni por Alcántara [2], pero Amatucci y colaboradores [74] sí reportan el pico a aproximadamente 870 cm^{-1} , aunque cabe mencionar que dicho IR se obtuvo en una muestra sintetizada a 100 °C, es decir, a baja temperatura. Asimismo, Nyquist y colaboradores [73] también reportan una pequeña banda a aproximadamente 720 cm^{-1} y otra a aproximadamente 860-870 cm^{-1} en su espectro del LiCoO_2 , por lo que se puede decir que también se obtuvo el LiCoO_2 bajo condiciones de síntesis de baja temperatura.

A continuación se presentan los espectros IR de ambas muestras, en todo el intervalo de frecuencias analizado.

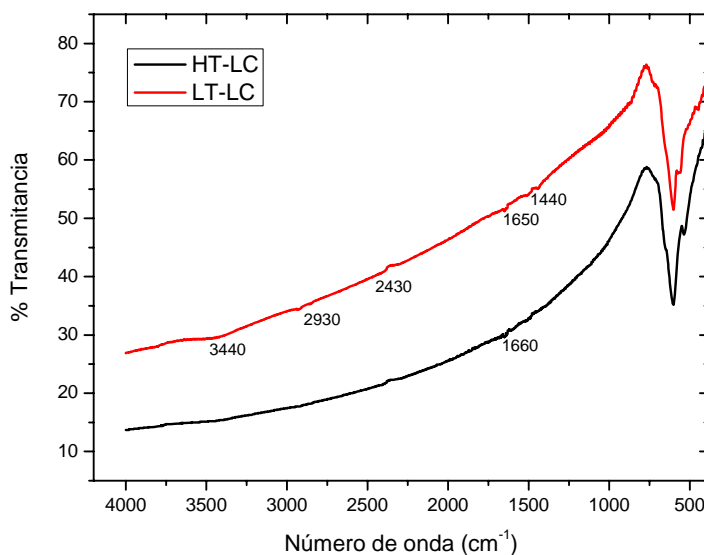


Figura 3.36: Espectro IR de las muestras LT-LC y HT-LC ($x = 0.0$)

Se observa que en el espectro de la muestra obtenida a baja temperatura (LT-LC) hay pequeños picos a frecuencias mayores a los 1000 cm^{-1} . Dichas frecuencias corresponden al carbonato de litio Li_2CO_3 [75]. De acuerdo a la referencia, el espectro IR del Li_2CO_3 presenta absorción a diferentes frecuencias, entre ellas, a 1444, 2498, 2926 y 3437 cm^{-1} . Las bandas obtenidas en el espectro experimental se encuentran muy cercanas a las reportadas, por lo que se puede decir que la muestra obtenida a baja temperatura, aun contiene parte del reactivo, es decir, Li_2CO_3 , ya que aparecen bandas correspondientes a dicho compuesto en el espectro experimental.

Respecto a la absorción correspondiente a aproximadamente 1630 cm^{-1} , aparece en ambos espectros, tanto en alta como en baja temperatura, esta absorción quizá podría deberse a la presencia de Co_3O_4 en las muestras, ya que Zou y colaboradores [76] reportaron un espectro del Co_3O_4 en donde hay una absorción a 1625 cm^{-1} , pero no es posible asegurarlo, ya que en el mismo espectro, hay una absorción más intensa a 3340 cm^{-1} y en los espectros experimentales del HT-LC y LT-LC no se presenta ninguna absorción a dicha frecuencia.

Muestras con sodio: $x = 0.2$

A continuación se presentan los espectros IR de las muestras con $x = 0.2$ tanto de alta como de baja temperatura (HT-LCN2 y LT-LCN2 respectivamente).

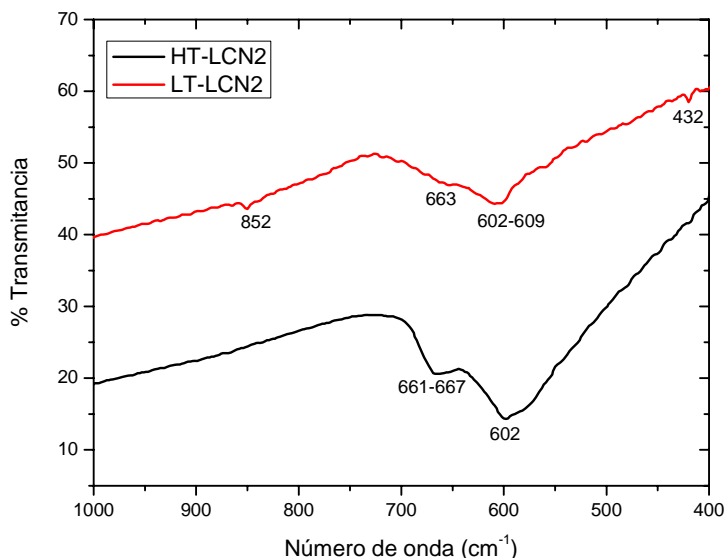


Figura 3.37: Espectro IR de las muestras LT-LCN2 y HT-LCN2

De las 4 bandas de absorción predichas por Tarte y colaboradores [72] para el $LiCoO_2$, se observa muy débilmente una pequeña absorción a los 536 cm^{-1} . Esta banda se encuentra, al parecer, inmersa en la banda de absorción de 602 cm^{-1} , la cual corresponde al compuesto $LiCoO_2$.

La banda que en el compuesto puro aparecía a aproximadamente 646 cm^{-1} ahora se encuentra desplazada a frecuencias mayores, es decir, por arriba de los 660 cm^{-1} en ambas condiciones de síntesis.

Alcántara y colaboradores [2] hablan de que cuando un compuesto sufre una sustitución, generalmente algunas bandas de absorción se desplazan, aunque no hay una regla general que nos prediga si las bandas se desplazan a mayores o menores frecuencias. Dicho desplazamiento se debe a que la inserción de un ión induce cambios en la vibración de los octaedros de CoO_6 y, por lo tanto, se puede decir que el ión insertado reside principalmente en los bloques formados por cobalto-oxígeno.

Es claro que este desplazamiento es debido a que los iones sodio efectivamente se lograron introducir a la estructura del $LiCoO_2$ en ambas condiciones de síntesis.

Aunado a estas bandas de absorción, la muestra obtenida a baja temperatura presenta un par de picos a 432 y a 852 cm^{-1} los cuales no corresponden al compuesto $LiCoO_2$. De acuerdo a Nyquist y colaboradores [75], el espectro IR del Li_2CO_3 presenta diferentes bandas de absorción, entre ellas, a 418 y a 846 cm^{-1} , por lo que podríamos decir que ambas bandas de absorción corresponden a una parte del reactivo que no reaccionó, es decir, al Li_2CO_3 . Dado que únicamente la muestra sintetizada a baja temperatura presenta estos picos, entonces se puede decir que las condiciones de síntesis (2 h a 620 °C) no son suficientes para que todo el reactivo reaccione y por eso se observa señal del carbonato de litio.

También podría decirse que la señal a 852 cm^{-1} puede corresponder al Na_2CO_3 , ya que Nyquist y colaboradores [75] reportan una banda de absorción de dicho compuesto a 866 cm^{-1} , pero no reportan bandas de absorción entre 400 y 500 cm^{-1} .

Asimismo, Zou y colaboradores [76] reportan que el Co_3O_4 presenta una banda muy intensa de absorción a 668 cm^{-1} , por lo que inicialmente se puede decir que las bandas a aproximadamente 660 cm^{-1} obtenidas en los espectros experimentales se deben a que la muestra contiene también parte del reactivo Co_3O_4 (lo cual también fue observado en DRX), pero el mismo autor también encontró una banda de absorción intensa a 585 cm^{-1} , misma que no se ve en los espectros experimentales. Con base en esto, se

dice que si bien puede ser que sí se tenga señal del reactivo Co_3O_4 , sus bandas se encuentran inmersas en la absorción tan pronunciada del $LiCoO_2$. Por otro lado, en el Manual elaborado por Nyquist y Kagel [73], el espectro IR del compuesto Co_3O_4 presenta una banda de absorción a aproximadamente 850 cm^{-1} , por lo que entonces se deduce que la muestra de baja temperatura contiene Co_3O_4 sin reaccionar, corroborando lo observado por DRX.

La Figura 3.38 muestra ambos espectros para $x = 0.2$ en todo el intervalo de frecuencias analizado.

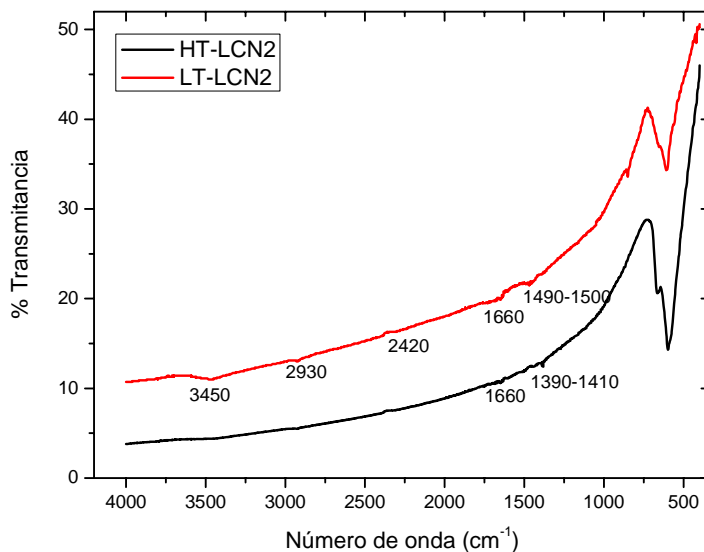


Figura 3.38: Espectro IR de las muestras LT-LCN2 y HT-LCN2 en todo el intervalo de frecuencias

El espectro de la muestra LT-LCN2 muestra picos de absorción en el intervalo de 1000 a 4000 cm^{-1} muy similares a la muestra sin sodio (LT-LC). Nyquist y Kagel [73] reportan frecuencias de absorción a aproximadamente 3450, 2960, 2480, 1770 y una banda de absorción muy ancha de 1400 a 1500 cm^{-1} , (entre otras bandas reportadas) para el compuesto Na_2CO_3 . Con base en esto, en el espectro experimental de LT-LCN2 se observan pequeñas bandas de absorción a 3450, 2930, 2420 y $1490\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ que posiblemente corresponderían a la señal del Na_2CO_3 . Los mismos autores señalan bandas de absorción para el Li_2CO_3 en varias frecuencias, entre ellas, a 1444, 2498, 2926 y 3437 cm^{-1} ; se ve que, para ambos compuesto – Li_2CO_3 y Na_2CO_3 –, hay varias frecuencias que se podrían traslapar y por lo tanto, no se puede saber a cuál de ambos compuestos corresponde, lo que sí se puede asegurar es que la muestra de baja temperatura presenta señales que pueden ser atribuidas a los reactivos de partida, tanto el carbonato de litio como el de sodio.

La muestra de alta temperatura (HT-LCN2) presenta un pico de absorción en $1390\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$, así como un pico muy débil a 1660 cm^{-1} . Tal como se mencionó para la muestra sin sodio, el pico correspondiente a 1660 cm^{-1} puede ser atribuido a la presencia de Co_3O_4 , en las muestras (lo cual también se observó en DRX), ya que ambos espectros muestran absorción a aproximadamente 1660 cm^{-1} .

Muestras con sodio: $x = 0.25$

Se obtuvieron los espectros IR de las muestras con $x = 0.25$ de contenido de sodio. En la Figura 3.39 se presentan ambas muestras (alta y baja temperatura) en el intervalo de 400 a 1000 cm^{-1} .

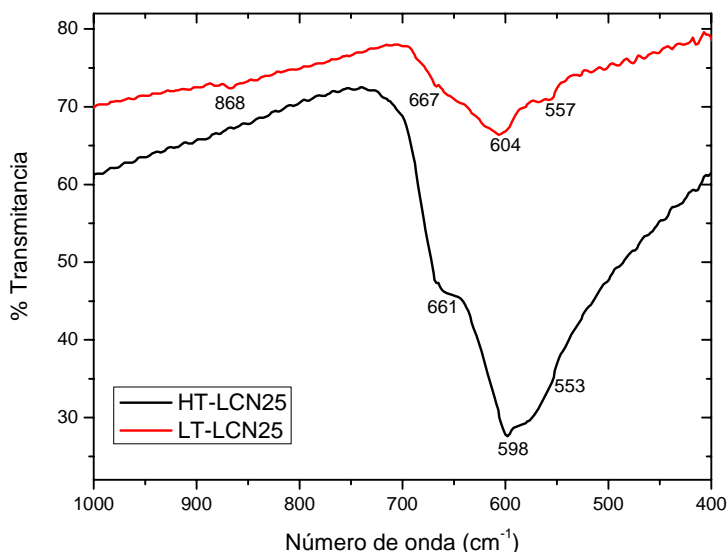


Figura 3.39: Espectro IR de las muestras LT-LCN25 y HT-LCN25.

En ambas muestras se observan 3 bandas de absorción que podrían corresponder al $LiCoO_2$, sin embargo, se encuentran desplazadas respecto a las reportadas por Alcántara y colaboradores [2]. Se esperaba que apareciera una banda de absorción aproximadamente a 535 cm^{-1} , pero al igual que en las otras composiciones, dicha banda no se observa y es muy probable que se encuentre inmersa en las otras bandas de absorción. El hecho de que ciertas bandas de absorción no sean claras en el espectro experimental debido a que se encuentran contenidas en otras bandas ha sido reportado previamente. Como ejemplo, se muestra el espectro experimental de una muestra de $LiCoO_2$ obtenido a alta temperatura por Rao y colaboradores [46] en donde por medio de una deconvolución del espectro, se obtienen las 4 bandas de absorción modeladas por funciones Gaussianas (Figura 3.40).

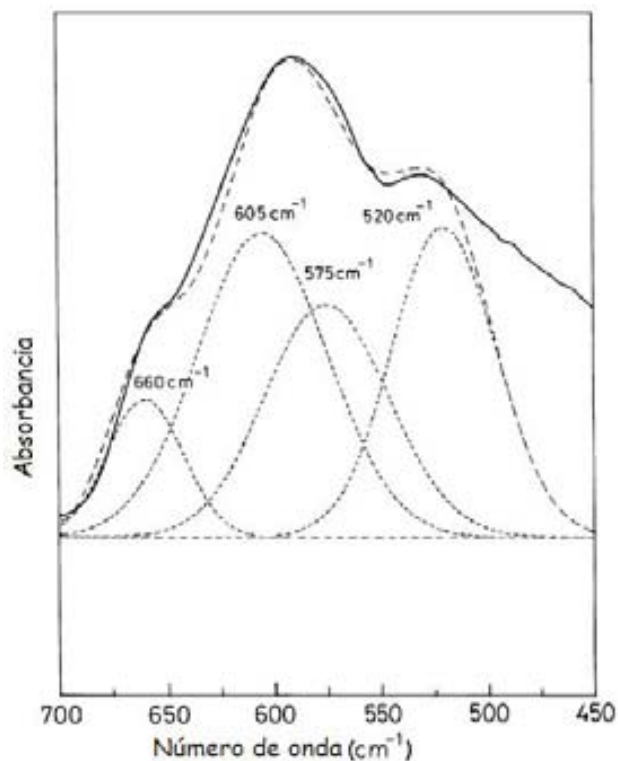


Figura 3.40: Espectro IR de LiCoO_2 con deconvolución aproximada en la región de 450 y 700 cm^{-1} , usando cuatro Gaussianas [46].

La banda que se encuentra más desplazada respecto al compuesto sin sodio ($x = 0.0$) es la que se encuentra aproximadamente a 670 cm^{-1} ; dicha banda, originalmente se esperaba que apareciera en aproximadamente 646 cm^{-1} . Tal como se había comentado previamente, estos desplazamientos se deben a la inserción del ión sodio en la estructura del LiCoO_2 , lo cual hace que cambie la frecuencia de vibración de los octaedros formados mayoritariamente por CoO_6 ², ya que al parecer el ión sodio ocupa dichos lugares [2].

Al igual que en la muestra con $x = 0.2$ de baja temperatura (LT-LCN2), se observa una pequeña absorción a 868 cm^{-1} , la cual podría deberse a la presencia de Co_3O_4 sin reaccionar dentro de la muestra, tal como se explicó para $x = 0.2$.

La siguiente figura muestra el espectro infrarrojo de las muestras con $x = 0.25$ para todo el intervalo de frecuencias analizado.

² No se habla de los octaedros formados por LiO_6 , ya que de acuerdo a lo reportado por Alcántara y colaboradores [2], las vibraciones de dichos octaedros se encuentran en las frecuencias de 200 – 400 cm^{-1} .

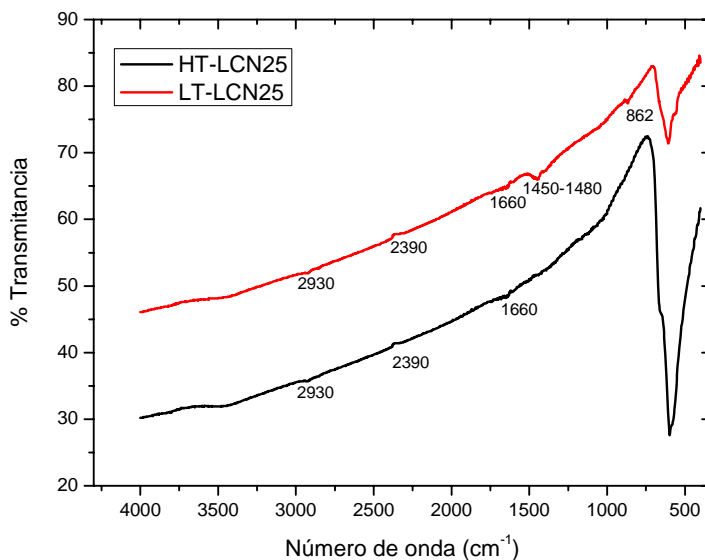


Figura 3.41: Espectro IR de las muestras LT-LCN25 y HT-LCN25 en todo el intervalo de frecuencias

Los picos que se observan por arriba de 1000 cm^{-1} en ambos espectros experimentales se encuentran casi a las mismas frecuencias que en las muestras con $x = 0.2$, por lo que se puede decir que dichas se deben a la presencia de CO_3O_4 en la muestra, así como a los carbonatos de litio y sodio.

Por último, se obtuvieron los espectros infrarrojos de las muestras con $x = 0.3$, los cuales se presentan a continuación.

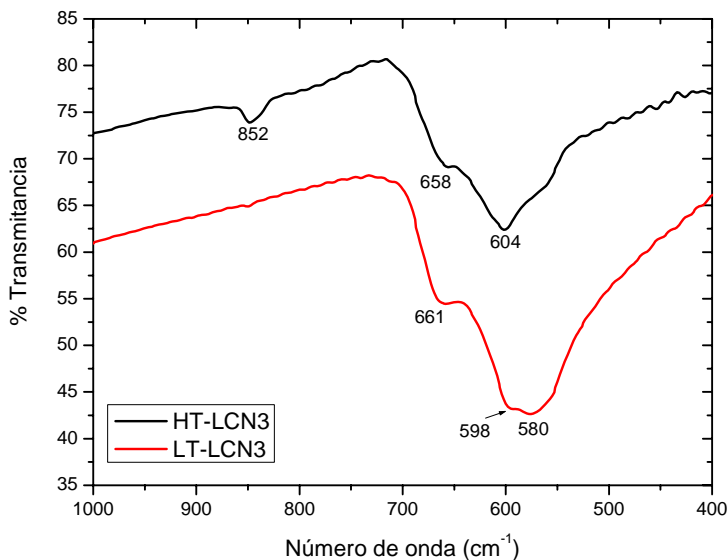


Figura 3.42: Espectro IR de las muestras LT-LCN3 y HT-LCN3.

Los espectros de las muestras que contienen $x = 0.3$ son un tanto diferentes a los obtenidos con $x = 0.0$, 0.2 y 0.25, ya que las bandas de absorción correspondientes a $LiCoO_2$ no son claras, aunado a que se encuentran desplazadas respecto a lo reportado por Alcántara [2]. En la muestra obtenida a baja temperatura, la banda obtenida a 598 cm^{-1} correspondería al compuesto $LiCoO_2$, pero se observa una banda prominente con un mínimo, a una frecuencia de 580 cm^{-1} que prácticamente contiene a la banda de 598 cm^{-1} .

Recordando los resultados de DRX obtenidos para ambas muestras (ver Figura 3.11 y 3.15), en el difractograma obtenido de la muestra LT-LCN3, se encontraron señales correspondientes a $LiCoO_2$ y Co_3O_4 ; en el espectro IR de la muestra de baja temperatura, se observan 2 bandas de absorción a 598 y 661 cm^{-1} , que corresponderían a $LiCoO_2$. Las frecuencias en las que aparecen estas bandas se encuentran desplazadas con respecto a las obtenidas experimentalmente cuando $x = 0.0$; tal como ya se indicó, este desplazamiento podría ser atribuido a la inserción del ión sodio en los octaedros formados por cobalto-oxígeno.

Respecto a la muestra obtenida a alta temperatura, el espectro IR es diferente a los obtenidos en otras muestras. Esto se podría deber a que la muestra tiene mezcla de fases, como se vio en DRX, ya que en el difractograma aparecieron señales correspondientes a $LiCoO_2$, Co_3O_4 y $NaCo(CO)_4$.

Dentro de la búsqueda bibliográfica no se encontró el espectro infrarrojo del compuesto $NaCo(CO)_4$, por lo que no se puede asegurar si la banda de absorción a la frecuencia de 580 cm^{-1} corresponde a este compuesto. Asimismo, el análisis de EDX para la muestra HT-LCN3 muestra un cierto porcentaje de platino (Pt), por lo que también la presencia de este elemento podría alterar el espectro infrarrojo.

A continuación se presentan los espectros de ambas muestras en todo el intervalo de frecuencias analizado.

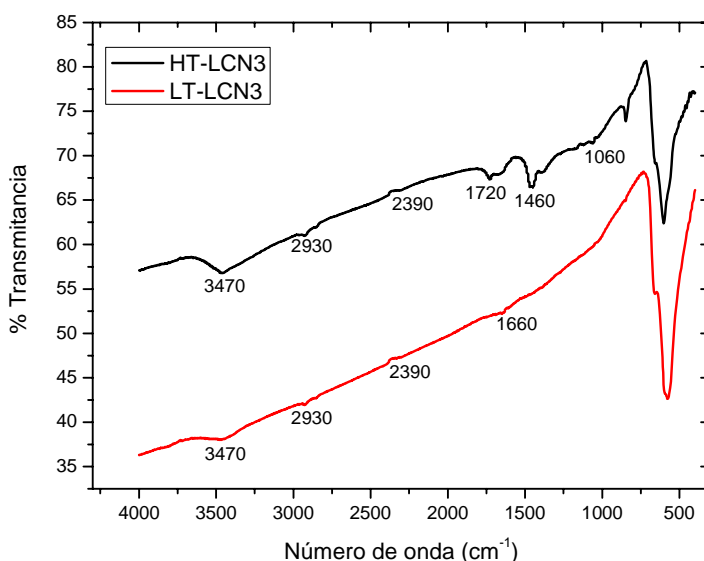


Figura 3.43: Espectro IR de las muestras LT-LCN3 y HT-LCN3 en todo el intervalo de frecuencias

En la Figura 3.43 se observa que la muestra de baja temperatura presenta pequeñas bandas de absorción a 1660 , 2390 , 2930 y 3470 cm^{-1} , las cuales se ha visto repetidamente que aparecen en las demás muestras analizadas. Dichas frecuencias se pueden deber a la presencia de los reactivos: Co_3O_4 , Li_2CO_3 y Na_2CO_3 , tal como se ha comentado para otras composiciones. Sin embargo, la muestra obtenida a alta temperatura absorbe a frecuencias que en las demás muestras no se habían presentado, es decir,

a 1060, 1460 y 1720 cm^{-1} . Complementando estos espectros con los resultados de DRX, sabemos que en el difractograma de la muestra HT-LCN3 se observaron picos correspondientes al compuesto $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (PDF 75-1367). Las bandas de absorción en el espectro IR podrían corresponder a la presencia de este compuesto en la muestra, sin embargo, esto no se puede asegurar ya que no se cuenta con el espectro IR del tetracarbonilo de sodio cobalto ($\text{NaCo}(\text{CO})_4$).

Finalmente, las diferencias observadas en las diferentes composiciones (en ambas condiciones de síntesis), se pueden ver de manera más clara cuando los espectros de las diferentes composiciones se encuentran en un solo esquema, por lo que ambas gráficas (HT y LT) se presentan a continuación.

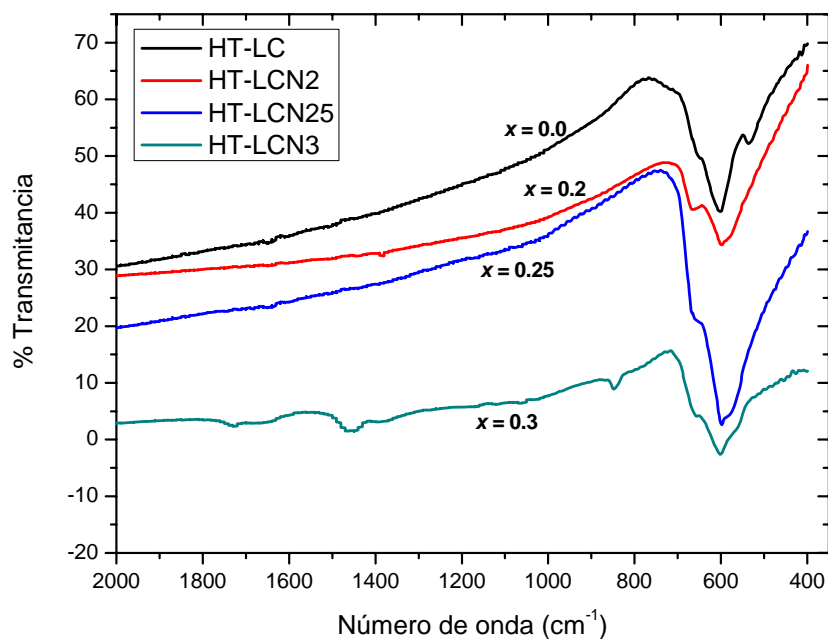


Figura 3.44: Espectros IR de las obtenidas a alta temperatura

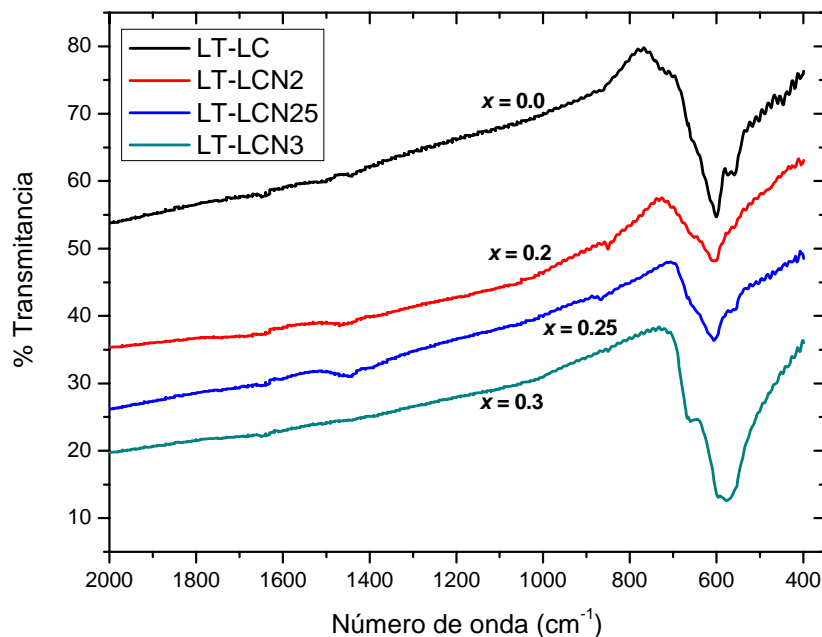


Figura 3.45: Espectros IR de las obtenidas a baja temperatura

De acuerdo a los resultados de Espectroscopía Infrarroja, se puede establecer lo siguiente a manera de corolario:

- 1) Cuando $x = 0.0$, para la muestra HT se observaron 4 bandas de absorción a 536, 550, 602 y 646 cm^{-1} , tal como se ha reportado anteriormente [9, 39], por lo que se puede decir con certeza que se obtuvo el compuesto LiCoO_2 . En el caso de la muestra LT, se observaron bandas a 536, 571, 602, 646 cm^{-1} , en este caso, la banda a 571 cm^{-1} corresponde al compuesto de partida Co_3O_4 , lo que indicaría que sí se obtuvo el compuesto LiCoO_2 , pero se tiene señal también correspondiente al reactivo Co_3O_4 .
- 2) En todas las composiciones analizadas, por encima de los 1000 cm^{-1} se encuentran bandas de baja/mediana intensidad correspondientes a los reactivos de partida: Li_2CO_3 y Na_2CO_3 , aunque es mucho más fuerte la absorción en LT que en HT.
- 3) Para $x = 0.2$, las bandas que se mencionan en el punto 1) (cuando $x = 0.0$) se encuentran desplazadas, tanto en HT como en LT, lo que nos indica que el compuesto LiCoO_2 sufre una sustitución. También se observan bandas correspondientes al reactivo Co_3O_4 . El mismo análisis aplica para las muestras con $x = 0.25$.
- 4) Cuando $x = 0.3$ en LT, se observan bandas correspondientes al Co_3O_4 y al LiCoO_2 , éstas últimas desplazadas con respecto a lo obtenido en $x = 0.0$, por lo que podríamos atribuir dicho desplazamiento a la inserción del ión sodio en los octaedros. La muestra HT presenta un espectro muy diferente a los observados en otras muestras, debido probablemente a que esta muestra contiene la fase $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ (observado en DRX), así como platino (observado en EDX).

Espectroscopía Raman

Tal como se describió en la sección de *Fundamentos Teóricos*, la dispersión Raman es sensible a cambios estructurales, por lo cual es una técnica ampliamente usada en compuestos donde se introduce un ión ajeno a la estructura cristalina.

El compuesto $LiCoO_2$ tiene una estructura romboedral con grupo espacial $R\bar{3}m$; presenta 2 modos vibracionales Raman activos [77], a 486 y 595 cm^{-1} [38].

A continuación se presenta el espectro Raman de las muestras con $x = 0.0$, obtenidas tanto a alta como a baja temperatura, en el intervalo de 400 a 800 cm^{-1} .

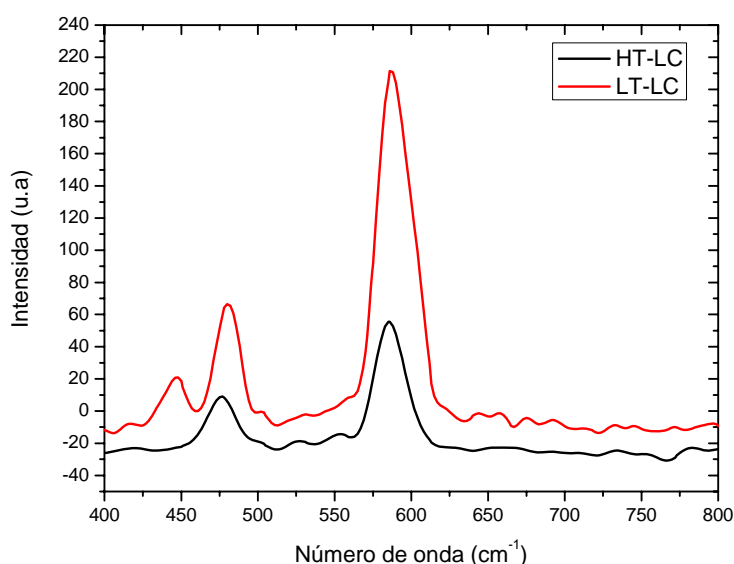


Figura 3.46 Espectro Raman de las muestras LT-LC y HT-LC en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

En el espectro de la muestra de alta temperatura (HT-LC) se observan dos bandas correspondientes a 480 y 590 cm^{-1} , con lo cual se confirma la obtención del compuesto $LiCoO_2$, sin embargo, las bandas se encuentran desplazadas a frecuencias menores que las reportadas [38, 78]. Este corrimiento se puede atribuir a que el compuesto obtenido experimentalmente presenta defectos en su estructura cristalina, es decir, la cristalización no fue óptima [79].

Como se comentó anteriormente, la dispersión Raman es muy sensible a cambios estructurales inducidos por oxígeno, debido a su gran polarizabilidad y por los defectos que puede causar en el ordenamiento. La banda que se encuentra entre 470 y 500 cm^{-1} corresponde al doblamiento de los enlaces químicos $O-Co-O$, mientras que la banda entre $580 - 610\text{ cm}^{-1}$ se origina del estiramiento asimétrico de los octaedros CoO_6 [78].

En el caso de la muestra obtenida a baja temperatura, además de las dos bandas mencionadas para la muestra HT-LC, se observa una pequeña banda antes de los 450 cm^{-1} .

Se ha reportado que el compuesto $LiCoO_2$ presenta dos polimorfos, dependiendo de las condiciones de síntesis: alta temperatura (HT) y baja temperatura (LT). La fase HT es una fase romboedral con una estructura laminar, descrita por planos de Li y Co alternados y separados por capas de oxígeno (grupo

espacial $R\bar{3}m$); mientras que la fase LT tiene estructura cúbica (grupo espacial $Fd3m$) caracterizada por desorden parcial entre los iones Li^+ y Co^{2+} [80]. Esto se puede ver de manera gráfica en la Figura 3.47.

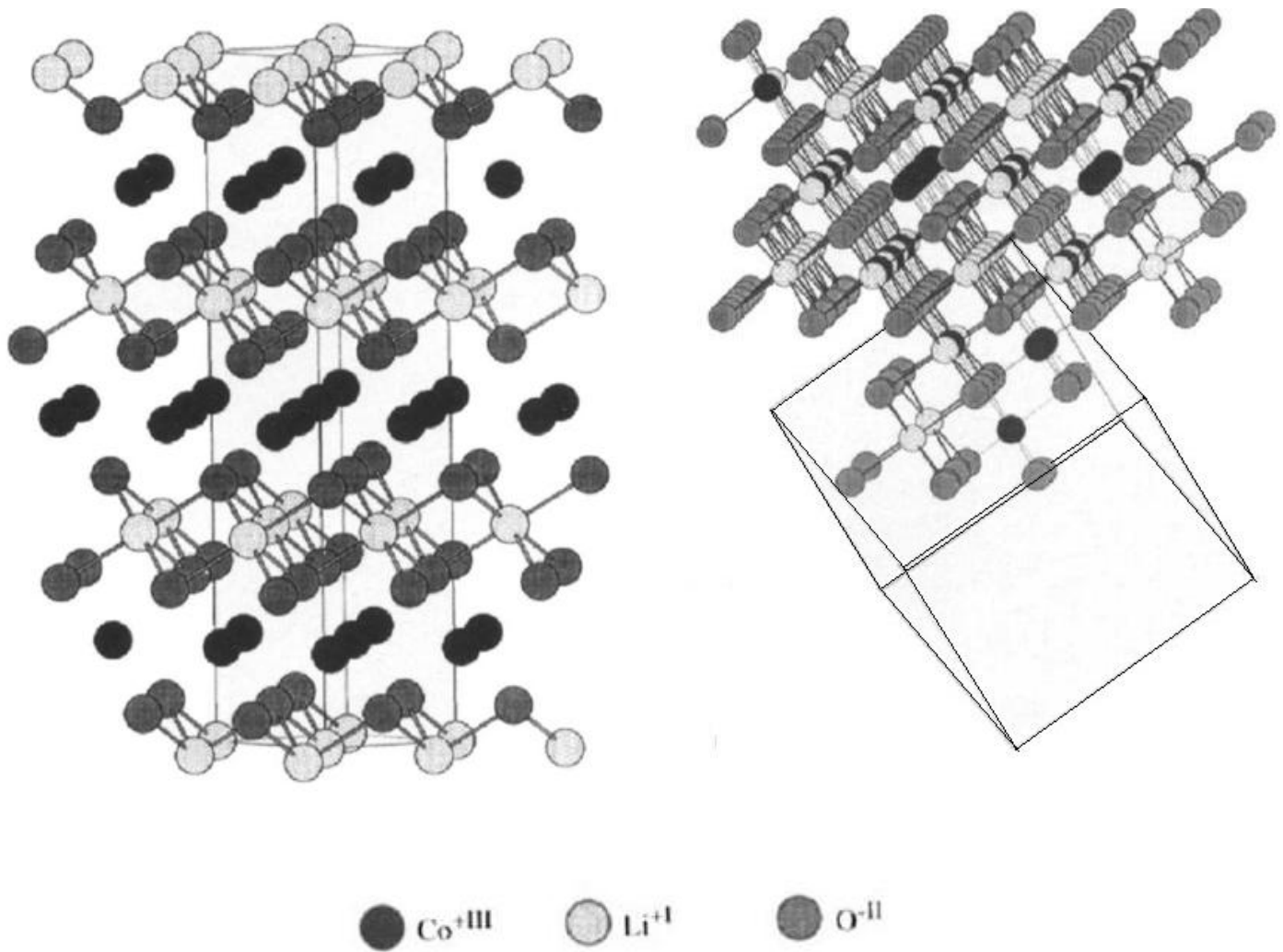


Figura 3.47: Representación esquemática de la estructura del compuesto $LiCoO_2$, mostrando la estructura de capas $Li-O-Co$ (izquierda) en el compuesto obtenido a alta temperatura (HT, sistema trigonal, $R\bar{3}m$) y el obtenido a baja temperatura (derecha, sistema cúbico, $Fd3m$) [80].

Estas dos fases no pueden ser diferenciadas fácilmente por medio de difracción de Rayos-X, ya que los difractogramas en polvo son prácticamente idénticos, tal como lo demostró Rossen y colaboradores [81]. Sin embargo, la espectroscopía Raman ha sido una herramienta muy útil para diferenciar ambas estructuras, ya que el análisis de grupo de los grupos espaciales $R\bar{3}m$ (fase HT) y $Fd\bar{3}m$ (fase LT) predice 2 y 4 bandas respectivamente en el espectro Raman [82].

De acuerdo al análisis de grupo, se observan dos bandas a 595 y 486 cm^{-1} para la fase HT, mientras que para la fase LT se observan 4 bandas en 603 , 583 , 478 y 445 cm^{-1} [38]. La Figura 3.48 muestra los espectros Raman obtenidos para ambas muestras.

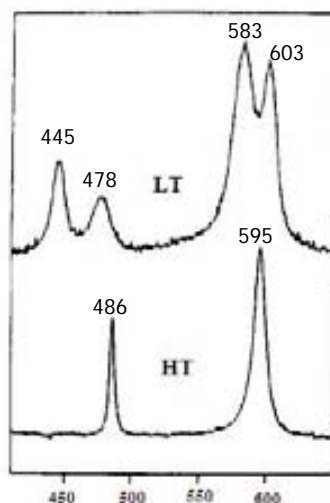


Figura 3.48: Espectro Raman del compuesto $LiCoO_2$ (HT y LT) en el intervalo de frecuencia de $410\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ [38].

De acuerdo a lo anterior, el espectro Raman de la muestra LT-LC presenta 3 bandas a las siguientes frecuencias: 478 , 590 y 685 cm^{-1} . La aparición de 3 bandas es un indicativo de la posible formación de la estructura cúbica en el $LiCoO_2$ obtenido a baja temperatura, a diferencia del obtenido a alta temperatura, en donde claramente se tiene la estructura bajo el sistema romboedral.

Muestras con sodio: $x = 0.2$

A continuación se presentan los espectros Raman obtenidos de la muestra obtenida a alta temperatura cuando $x = 0.2$.

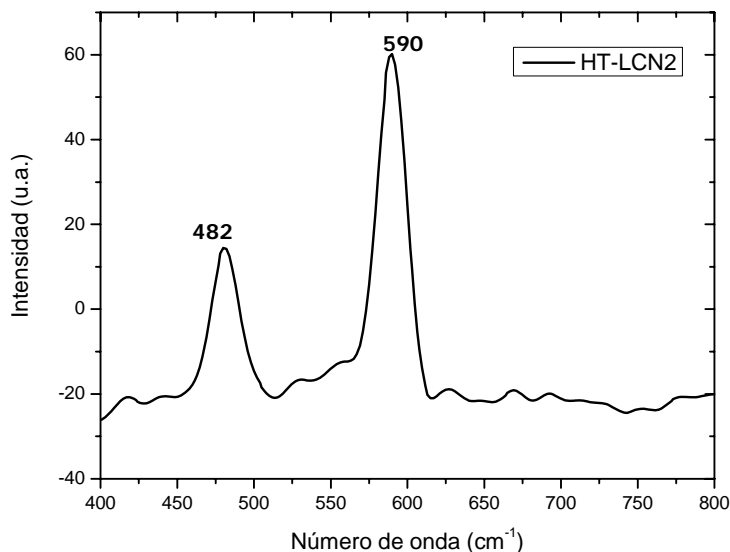


Figura 3.49: Espectro Raman de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

En la Figura 3.49 se puede ver que hay dos bandas de absorción a las frecuencias de 482 y 590 cm^{-1} correspondientes al compuesto LiCoO_2 . Al igual que en la muestra con $x = 0.0$, las bandas de absorción aparecen a frecuencias menores a las reportadas en la literatura, por lo que se puede hablar nuevamente de defectos en la estructura cristalina. Dichos defectos pueden deberse, en este caso, a la inserción del ión Na^+ . También se observa que la banda a frecuencias más bajas es más ancha con respecto a la muestra con $x = 0.0$; Gopukumar y colaboradores [49] así como Inaba [37] han atribuido el ensanchamiento de picos a la inserción de cationes a la estructura cristalina, por lo que se podría inferir que el ión sodio efectivamente está entrando en la estructura del compuesto LiCoO_2 . Durante el análisis de espectroscopía Raman, se enfocaron varios granos de la muestra y se observó que la fase no estaba pura, ya que se obtuvo un espectro diferente de la misma muestra. Dicho espectro se muestra a continuación.

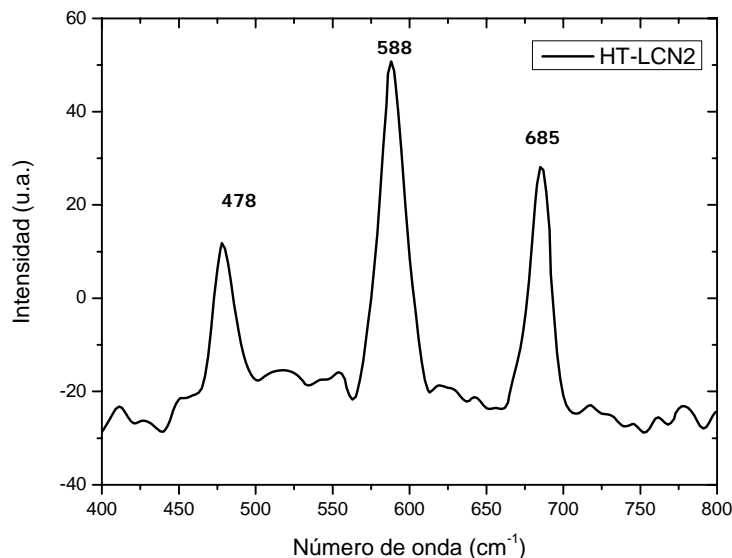


Figura 3.50: Espectro Raman de otro grano de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

Se observan 3 bandas en el intervalo de 400 a 800 cm^{-1} , correspondientes a las frecuencias 478, 588 y 685 cm^{-1} . Las dos primeras bandas de absorción corresponden al compuesto LiCoO_2 , mientras que la banda a 685 cm^{-1} corresponde al reactivo de partida Co_3O_4 de acuerdo a lo publicado por C. Julien [43-44]. Esto mismo fue observado en DRX, ya que aparecía señal correspondiente al reactivo Co_3O_4 . Asimismo, en las micrografías obtenidas para esta muestra se observan granos de dos diferentes tonalidades, lo que indica que hay más de una fase presente. Al momento de realizar EDS en uno de los granos, se observó que de acuerdo al porcentaje obtenido de cobalto y oxígeno, efectivamente se trataba del reactivo de partida Co_3O_4 , por lo que bajo tres diferentes técnicas (DRX, SEM y EDS) se obtienen los mismos resultados.

En el caso de la muestra obtenida a baja temperatura, se obtuvo el espectro de la Figura 3.51; Al igual que en la muestra de alta temperatura, se localizan 3 bandas en el intervalo de 400 a 800 cm^{-1} . Dos de ellas corresponden al compuesto LiCoO_2 y se localizan a 480 y 588 cm^{-1} . Una tercera banda, localizada a 687 cm^{-1} corresponde al Co_3O_4 , es decir, la muestra contiene parte del reactivo de partida. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por medio de DRX.

La única banda asociada al compuesto Co_3O_4 es la que se encuentra aproximadamente a 690 cm^{-1} , ya que como lo han establecido Hadjiev y colaboradores [83], dicho compuesto presenta más bandas en su espectro, pero las demás se pueden traslapar con las bandas correspondientes al compuesto LiCoO_2 , además de dicha frecuencia es el pico Raman más intenso de la espinela Co_3O_4 .

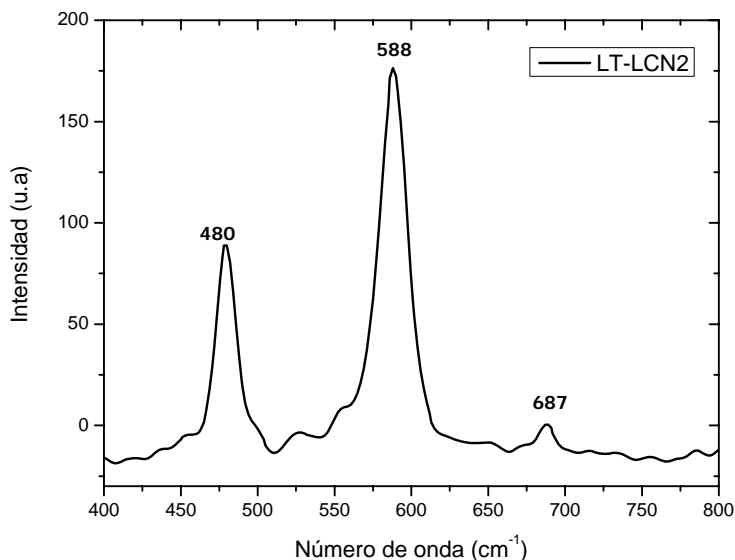


Figura 3.51: Espectro Raman de las muestras LT-LCN2 ($x = 0.2$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

Muestras con sodio: $x = 0.25$

La Figura 3.52 presenta el espectro Raman de la muestra con $x = 0.25$ obtenida a alta temperatura. Se observaron dos diferentes espectros, dependiendo del grano de muestra que fuera enfocado. La Figura 3.52 muestra un espectro con únicamente 2 bandas, a las frecuencias de 477 y 586 cm^{-1} . Dichas frecuencias son muy cercanas a las indicadas por Huang y colaboradores [38], pero se encuentran desplazadas por cierto intervalo, casi 10 cm^{-1} con respecto a lo reportado por Huang y también se encuentran desplazadas con respecto a lo obtenido experimentalmente en la muestra HT-LC ($x = 0.0$). Este corrimiento podría indicar que posiblemente parte del ión sodio adicionado se introdujo en la estructura y, consecuentemente, desplaza la frecuencia a la cual debieran aparecer las bandas correspondientes al LiCoO_2 .

Por otra parte, al enfocar otro grano, se obtiene el espectro de la Figura 3.53, en donde se ven predominantemente 3 bandas en 484, 590 y 689 cm^{-1} .

El desplazamiento de dichas bandas es menor en comparación con el otro espectro (Figura 3.52), sin embargo, aparece un pico en 689 cm^{-1} , indicativo de la presencia del compuesto Co_3O_4 , por lo que se puede decir que el material no se encuentra homogéneo y que ciertos granos de compuesto LiCoO_2 contienen, además, parte del reactivo Co_3O_4 que no reaccionó, corroborando con esto lo observado por DRX.

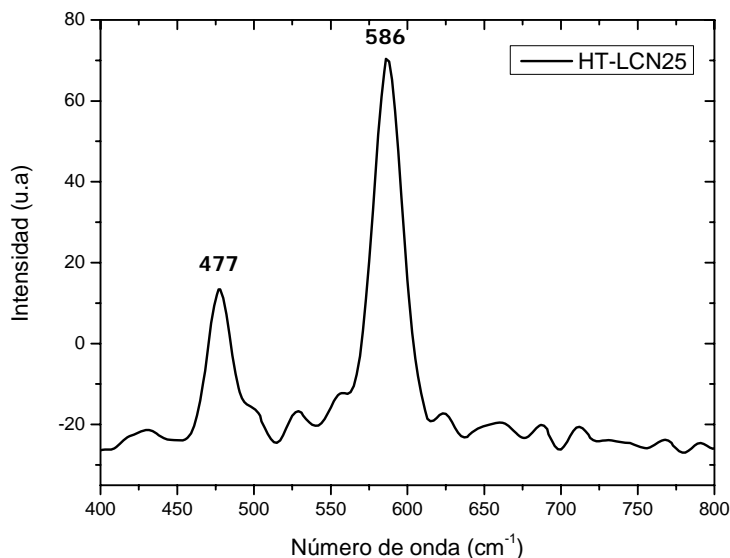


Figura 3.52: Espectro Raman de la muestra HT-LCN25 ($x = 0.25$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

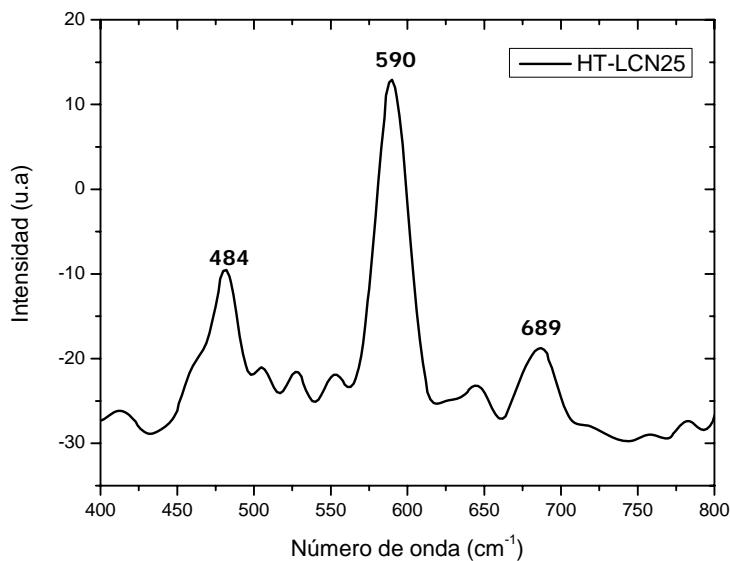


Figura 3.53: Espectro Raman de otro grano de la muestra HT-LCN25 ($x = 0.25$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

En el caso de la muestra obtenida a baja temperatura, se obtuvo un espectro en donde se observan 3 bandas (Figura 3.54) a 480, 588 y 691 cm^{-1} ; dos de ellas correspondientes al compuesto LiCoO_2 y la otra, al reactivo Co_3O_4 . Para dicha muestra, aplica el mismo análisis que la muestra de alta temperatura.

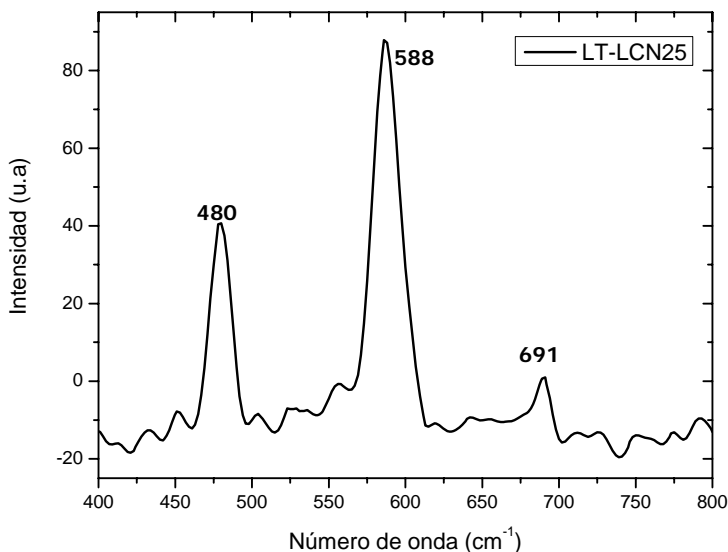


Figura 3.54: Espectro Raman de la muestra LT-LCN25 ($x = 0.25$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

El hecho de que en los espectros sigan apareciendo las señales correspondientes a los dos picos Raman del compuesto LiCoO_2 (bandas a frecuencias aproximadas de 486 y 595 cm^{-1}), indica que la sustitución del litio por sodio no cambia la estructura cristalina.

Muestras con sodio: $x = 0.3$

Las muestras con $x = 0.3$ obtenidas tanto a alta como a baja temperatura fueron analizadas para obtener su espectro Raman.

En el caso de la muestra obtenida a alta temperatura (Figura 3.55), se observan un par de bandas que corresponden al compuesto LiCoO_2 , localizadas a 477 y 588 cm^{-1} . En este espectro sucede lo mismo que en los espectros de las demás muestras: las bandas se encuentran desplazadas a frecuencias menores que las reportadas por Huang y colaboradores [38] y a lo obtenido experimentalmente en la muestra HT-LC, posiblemente por la inserción del ión sodio a la estructura cristalina del LiCoO_2 . También se observa una banda ancha después de los 650 cm^{-1} , con un máximo en 685 cm^{-1} . Esta banda corresponde a la presencia del reactivo de partida Co_3O_4 , como se observó en DRX.

Sin embargo, la banda de mayor intensidad presenta lo que parece ser un doblete con poco desdoblamiento, justo antes de los 565 cm^{-1} , este "hombro" no se observó en las demás muestras analizadas. Dicho "hombro" (banda) comienza en los 546 cm^{-1} y termina justo en los 565 cm^{-1} , pero se encuentra desdoblado en dos bandas, con máximos en 552 y 559 cm^{-1} . Este fenómeno no se había observado en los otros espectros obtenidos.

Relacionando el difractograma obtenido para esta muestra (HT-LCN3) con el espectro Raman, quizá la banda localizada a 546-565 cm^{-1} sea debida a la presencia del compuesto $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, el cual fue identificado por DRX.

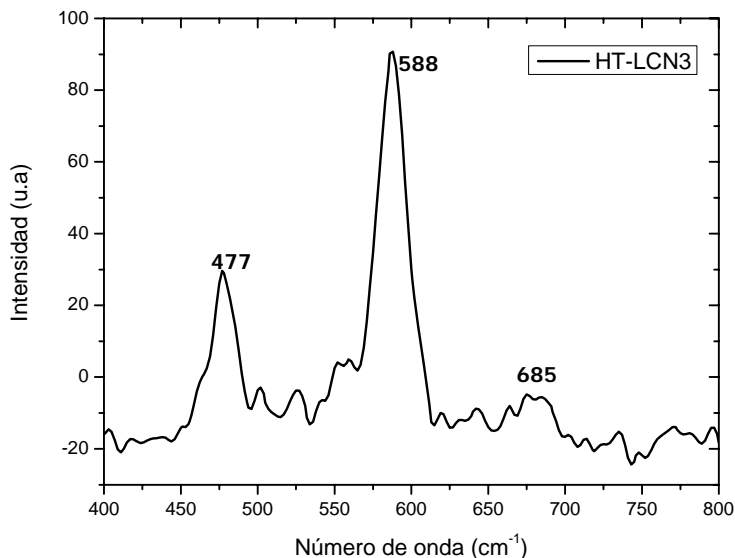


Figura 3.55: Espectro Raman de la muestra HT-LCN3 ($x = 0.3$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

Con respecto a la muestra obtenida a baja temperatura (LT-LCN3, Figura 3.56), se analizaron 3 diferentes granos y en ninguno de ellos apareció señal correspondiente al reactivo Co_3O_4 , a pesar de que en el difractograma obtenido de esta muestra se observó la señal correspondiente a dicho reactivo. Debido a esto, se puede decir que en este caso, la cantidad de muestra que se utilizó para el análisis, no contenía la fase del reactivo de partida Co_3O_4 . Puede ser que dentro de los granos analizados solo se encontraban granos de compuesto LiCoO_2 y por eso no se observa señal del reactivo Co_3O_4 , es decir, la muestra analizada quizá no fue representativa y por eso no se observó señal del reactivo a pesar de que la muestra lo contenía, tal como se verificó por medio de difracción de Rayos-X.

El espectro obtenido muestra un par de bandas, localizadas a 480 y 590 cm^{-1} , nuevamente a frecuencias menores que las reportadas por Huang y colaboradores [38] para el compuesto puro LiCoO_2 y una de ellas diferente a la obtenida en el espectro de la muestra LT-LC (478 cm^{-1} para LT-LC y 480 cm^{-1} para LT-LCN3), por lo propiamente no se podría inferir que el corrimiento en una de las señales se debe a que las vibraciones de los enlaces cambiaron, por la inserción del ión sodio en la estructura cristalina del compuesto LiCoO_2 .

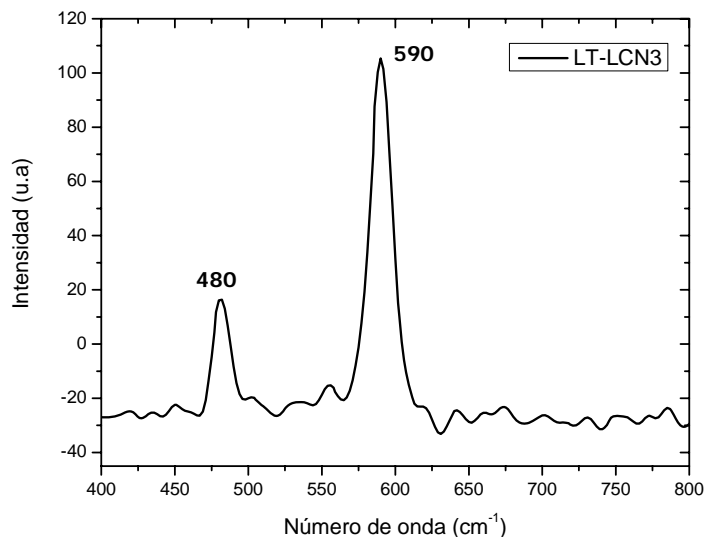


Figura 3.56: Espectro Raman de la muestra LT-LCN3 ($x = 0.3$) en el intervalo de frecuencias de 400 a 800 cm^{-1} .

Los espectros Raman fueron obtenidos en el intervalo de frecuencias de 100 a 4240 cm^{-1} . Hasta aquí se ha hecho el análisis en el intervalo de 400 a 800 cm^{-1} porque es el intervalo donde se encuentran las señales correspondientes a los doblamientos de los enlaces $O-Co-O$ así como el estiramiento de los octaedros CoO_6 . Sin embargo, a continuación se presentan los espectros en todo el intervalo de frecuencias analizado, separados en función de la temperatura de síntesis.

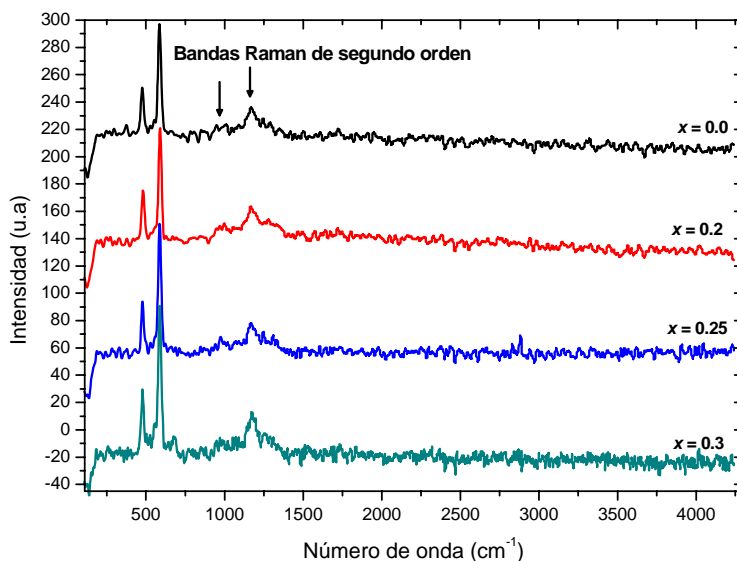


Figura 3.57: Espectro Raman de las muestras obtenidas a alta temperatura, en todo el intervalo de frecuencia.

La Figura 3.57 muestra los espectros Raman de las muestras obtenidas a alta temperatura, en todo el intervalo de frecuencias. Para el caso de HT-LCN2 y HT-LCN25, se trazaron las gráficas de los granos analizados en donde no se observa el compuesto Co_3O_4 . Se aprecia que en todas ellas aparecen un par de bandas en aproximadamente 1000 y 1200 cm^{-1} . Estas bandas han sido reportadas previamente en el espectro Raman del compuesto $LiCoO_2$ [84] y dichas bandas corresponden a bandas Raman de segundo orden.

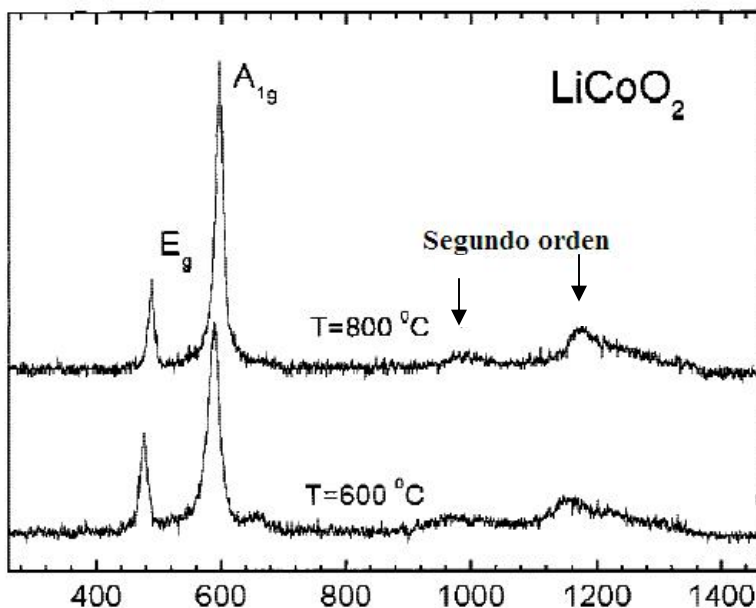


Figura 3.58: Espectro Raman a temperatura ambiente del compuesto $LiCoO_2$ sinterizado a 600 y 800 °C [84]

Los espectros de las muestras obtenidas a baja temperatura (Figura 3.59) también muestran estas dos bandas en aproximadamente 1000 y 1200 cm^{-1} , correspondientes también a bandas Raman de segundo orden.

Tal como se describió en la sección de *Fundamentos Teóricos*, la espectroscopía Raman surge de la interacción de luz incidente en un material y de la subsecuente luz dispersada que presenta una frecuencia distinta a la de la radiación incidente; a dicha dispersión se le llama “dispersión Raman”, compuesta de líneas Stokes y Anti-Stokes, dependiendo de la frecuencia vibracional de la que se esté discutiendo. La Figura 3.60 ilustra más claramente estos conceptos.

Lo que se observa en un espectro Raman son las llamadas transiciones vibracionales Stokes, en donde se parte de un estado energético base (fundamental), se alcanza un estado vibracional transitorio y se decae a un estado vibracional de menor energía, pero sin llegar al estado base (estado Stokes). Hay otra probabilidad, en la cual la energía vibracional de dicha molécula es transferida a otra molécula que se encuentre en un estado vibracional transitorio (diferente al estado base), por lo que la segunda molécula cambia a un estado vibracional diferente, en donde tiene más energía, prácticamente el doble de energía vibracional, ya que toda la energía de la primera molécula le fue transferida. Este suceso da lugar a una banda Raman de segundo orden, y, dada la energía vibracional final que tiene la segunda molécula, en el espectro aparecerá una señal que corresponde al doble de la energía que contenía la primera molécula, es decir, al doble de la frecuencia en la cual aparece la señal correspondiente a la transición vibracional de la primera molécula.

Es por esto, que se observan bandas de absorción a frecuencias aproximadas de 1000 y 1200 cm^{-1} , que, de manera práctica, son el doble de las bandas observadas a 486 y 595 cm^{-1} . También se observa que las bandas Raman de segundo orden son de baja intensidad y son anchas, en comparación con las bandas entre 400 y 600 cm^{-1} . Esto es debido a que la intensidad de las bandas está en función de la probabilidad de ocurrencia de las transiciones vibracionales. Dado que el hecho de que una molécula en un cierto estado vibracional le transfiera toda su energía a una segunda molécula, la cual se encuentra también en dicho estado vibracional, es poco probable, entonces se tiene una baja intensidad en las bandas Raman de segundo orden.

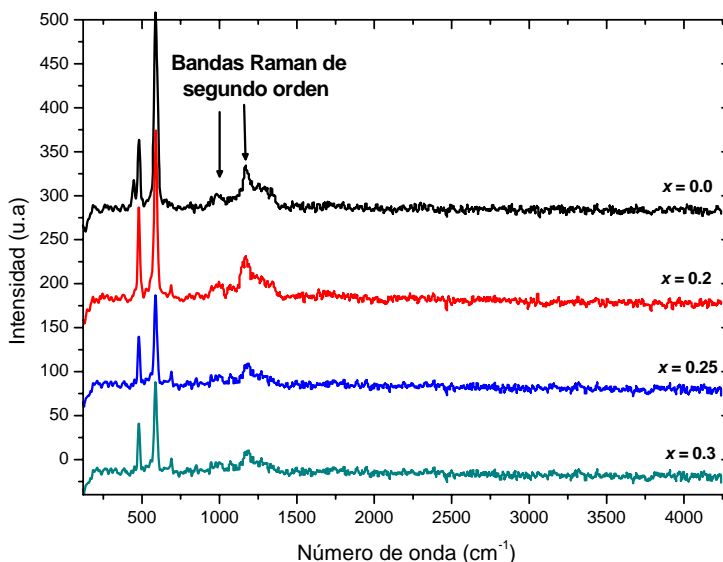


Figura 3.59: Espectro Raman de las muestras obtenidas a baja temperatura, en todo el intervalo de frecuencia.

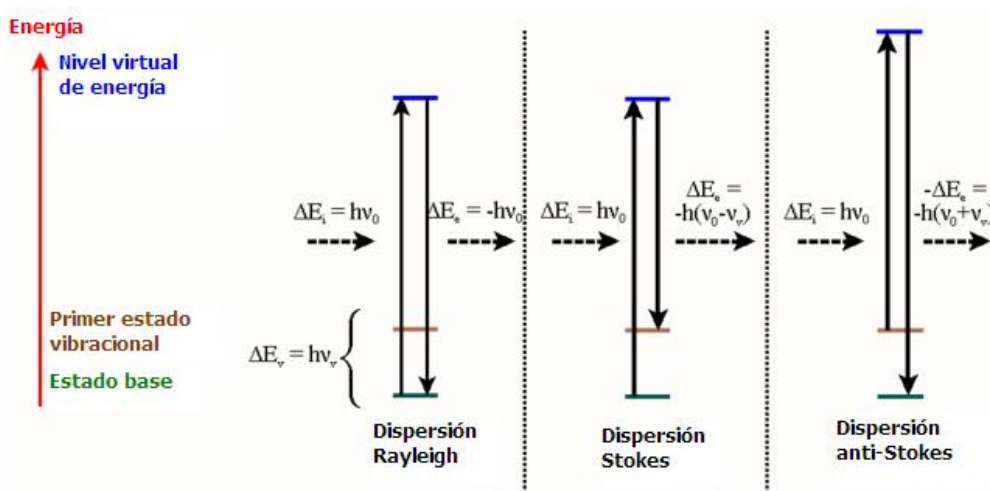


Figura 3.60: Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales (líneas azul y café) y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia.

De acuerdo a los resultados de Espectroscopía Raman, se puede establecer lo siguiente a manera de resumen:

- a) Cuando $x = 0.0$, para la muestra HT se observaron 2 bandas correspondientes a 480 y 590 cm^{-1} con lo cual se corrobora que es una fase romboedral con estructura laminar. Para la muestra LT, se observan 3 bandas de absorción, lo que nos indica que posiblemente se formó una estructura cúbica.
- b) Para $x = 0.2$, la muestra HT presenta dos bandas de absorción, correspondientes al compuesto LiCoO_2 . Dichas bandas se encuentran desplazadas respecto a lo obtenido cuando $x = 0.0$, por lo que podemos hablar de defectos en la estructura cristalina. En el caso de la muestra LT, aparece una banda correspondiente al compuesto Co_3O_4 , que es el reactivo de partida.
- c) Para $x = 0.25$, se obtuvieron dos espectros Raman diferentes en la muestra HT: uno que presenta dos bandas de absorción, correspondientes al compuesto LiCoO_2 , y otro con 3 bandas, en el cual la tercera banda corresponde al reactivo Co_3O_4 . Para el caso de LT solo se observan dos bandas de absorción. El hecho de que en los espectros sigan apareciendo las señales correspondientes a los dos picos Raman del LiCoO_2 , indica que la sustitución del litio por sodio no cambia la estructura cristalina.
- d) Para $x = 0.3$, se observan dos bandas de absorción correspondientes al compuesto LiCoO_2 , sin embargo, para HT se presenta un posible doblete en la banda de mayor intensidad. Este doblete quizá podría deberse a la presencia del compuesto $\text{NaCo}(\text{CO})_4$, el cual fue identificado por DRX.
- e) El espectro Raman obtenido en todo el intervalo de frecuencias (de 100 a 4240 cm^{-1}), tanto para HT como para LT, muestra bandas de absorción aproximadamente a 1000 y 1200 cm^{-1} , correspondientes a bandas Raman de segundo orden.

Conclusiones

1. Se ratificaron algunas de las condiciones de síntesis reportadas en la literatura para obtener el compuesto $LiCoO_2$, particularmente la síntesis a 900°C .
2. Se sintetizó el compuesto $LiCoO_2$ a una temperatura de 620°C y a 900°C .
3. Se logró la introducción parcial del ión sodio, de mayor radio atómico respecto al ión litio (1.02 \AA para el Na^+ y 0.76 \AA para el Li^+) en la estructura del compuesto $LiCoO_2$, esto se concluye con base en los resultados de DRX, EDX, espectroscopía IR y Raman. El intervalo en el cual se logró introducir parcialmente Na^+ en el sistema $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2\pm d}$ fue de $x = 0.0$ a 0.3 para LT y $x = 0.0$ a 0.25 para HT.
4. El volumen de la celda cristalina se incrementa, no linealmente, al adicionar sodio (tomando como referencia cuando $x = 0.0$), esto aplica para ambas condiciones de síntesis. Sin embargo, los valores de los parámetros de red siguen este orden $x = 0.0 < x = 0.25 < x = 0.2$. Esta tendencia se puede explicar en función de la cantidad de sodio que se introdujo a la celda unitaria. A mayor cantidad de sodio solubilizado, mayores los valores de los parámetros de red, por lo tanto, se puede decir que la muestra con $x = 0.2$ contiene más sodio que la muestra con $x = 0.25$.
5. No se lograron obtener fases puras (excepto para $x = 0.0$ y $x = 0.2$ en LT) debido muy probablemente a la volatilización de los iones alcalinos. Esto se observó en todas las diferentes técnicas usadas: DRX, SEM, IR y Raman.
6. Los análisis por IR de las muestras sintetizadas a baja temperatura (540 a 620°C por 4 h) muestran que aun se tienen carbonatos, por lo que el efecto de la temperatura para la formación de los compuestos es fundamental.
7. Cuando $x = 0.0$, los parámetros de red son menores a los reportados. Estequiométricamente y bajo atmósfera ambiental, se tiene el compuesto $LiCoO_2$ deficiente de oxígeno; esto podría provocar defectos en la estructura cristalina, repercutiendo directamente en los valores de los parámetros de red.
8. El tamaño de los granos es del orden de micras (1 a 6 micras), tal como se esperaba inicialmente debido a la ruta de síntesis de reacción en estado sólido.
9. La morfología de los granos cambió en función de la temperatura de síntesis, así como del contenido de sodio.
10. La espectroscopía infrarroja realizada a las diferentes muestras indica corrimiento en las bandas de absorción, lo cual generalmente se presenta cuando un compuesto sufre una sustitución. En este caso, debido al corrimiento observado, se puede decir que el ión sodio se introdujo en la estructura del compuesto $LiCoO_2$ cuando $x = 0.2$ y 0.25 , tanto en condiciones de síntesis de alta temperatura (HT) como a baja temperatura (LT).
11. En condiciones de alta temperatura (HT), el compuesto $LiCoO_2$ solidifica en una celda unitaria romboédrica. En condiciones de baja temperatura (LT), el compuesto $LiCoO_2$ delimita a un sistema cúbico. Esto pudo ser identificado por medio de espectroscopía Raman.

Trabajo a futuro

- ☑ Para caracterizar la cinética y la termodinámica del sistema reaccionante, se propone la realización de DSC, DTA y TG a diferente rapidez de calentamiento / enfriamiento así como bajo diferentes atmósferas (aire, O_2 o N_2).
- ☑ Realizar análisis elemental para conocer la composición precisa de las diferentes muestras sintetizadas, se sugiere el uso de Absorción Atómica.
- ☑ Obtener el estado de oxidación del ión Cobalto dentro del sistema y relacionar esta información con lo obtenido en los diferentes análisis térmicos realizados. Se sugiere el uso de espectroscopia XPS.
- ☑ Llevar a cabo el refinamiento de la estructura, esto con la finalidad de conocer las posiciones que ocupan los diferentes iones que constituyen el sistema: Li^+ , Co^{3+} y O^{2-} .
- ☑ Realizar estudios de adsorción de N_2 del sistema propuesto $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2±d}$, $x = 0.0 - 0.25$, $d = 0.1$, para verificar la capacidad adsorbente de dicho sistema.

Apéndices

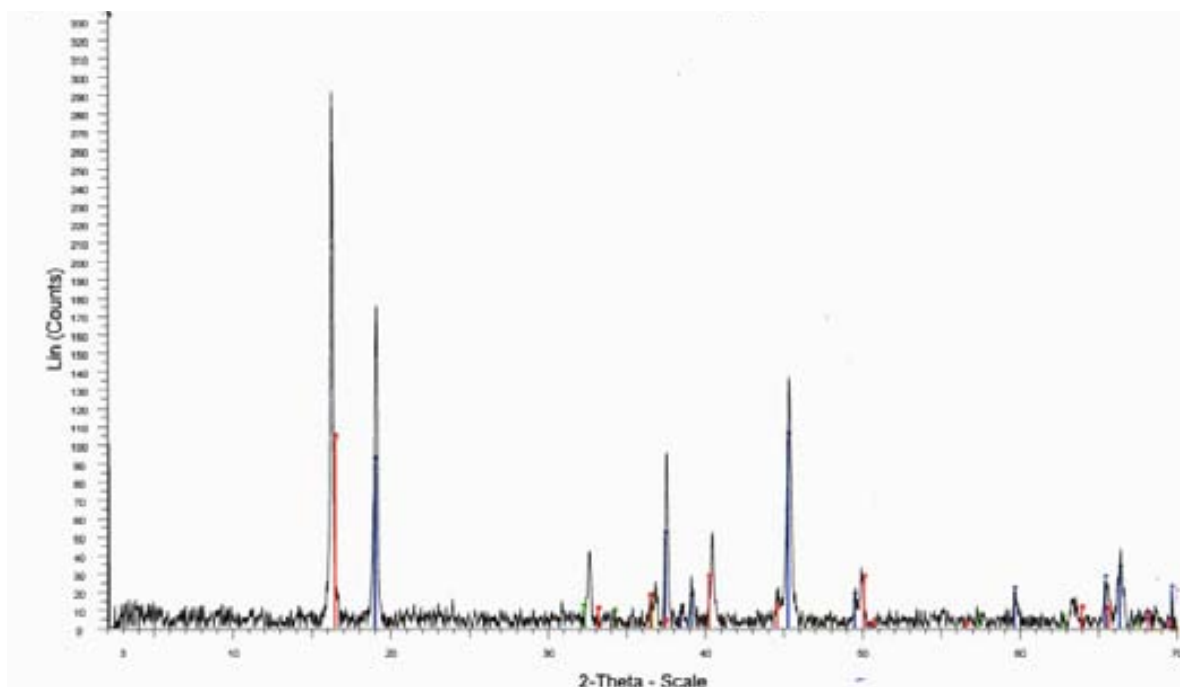
APÉNDICE A

Otros sistemas.

Se sabe que el material Na_xCoO_2 presenta buenas propiedades termoeléctricas, sin embargo, su rendimiento es del mismo orden de los materiales termoeléctricos comunes (89). Debido a esto, es necesaria la obtención de nuevos materiales con mejores propiedades.

Dentro de este proyecto, inicialmente, se trató de obtener el compuesto $NaCoO_2$ sustituido con litio por medio de reacción en estado sólido, es decir, un sistema del tipo $(Na_{1-x}Li_x)CoO_2$, para tal fin, se pesaron las cantidades de reactivos Co_3O_4 , Na_2CO_3 y Li_2CO_3 adecuadas para tratar de obtener un compuesto con estequiometría $(Na_{0.5}Li_{0.5})CoO_2$, es decir, cuando $x = 0.5$.

Se pesaron las cantidades de reactivo adecuadas y se mezclaron en un mortero de ágata. Se pusieron a reaccionar $660\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas en un crisol de platino y se dejó enfriar de manera lenta. Se obtuvo el difractograma correspondiente, el cual se muestra a continuación.



	Óxido de litio cobalto – $LiCoO_2$ – PDF 70-2685
	Óxido de sodio cobalto – $NaCo_2O_4$ – PDF 73-0133
	Óxido de cobalto – Co_3O_4 – PDF 14-4003

En dicho difractograma, podemos ver que no se forma el compuesto $NaCoO_2$, asimismo, se observan las señales correspondientes a los compuestos $LiCoO_2$ (PDF 70-2685) y $NaCo_2O_4$ (PDF 73-0133); sin embargo, la señal de cada uno de los compuestos se encuentra desplazada respecto a los PDF's correspondientes, lo que nos podría estar hablando de solubilidad tanto del ión litio en el compuesto $NaCo_2O_4$ como del ión sodio en el compuesto $LiCoO_2$.

Partiendo de este hecho, se trató de sintetizar el compuesto $NaCo_2O_4$ por medio de reacción química en estado sólido, para después intentar obtener la sustitución de sodio por iones litio, es decir, obtener una solución sólida del tipo $Na_{1-x}Li_xCo_2O_4$.

Sin embargo, después de varias síntesis con diferentes tiempos de reacción, las cuales se detallan en la tabla A.1, no se pudo obtener el compuesto $NaCo_2O_4$ puro, ya que en los difractogramas siempre apareció la señal del reactivo Co_3O_4 .

Después de 4 intentos de reacción (NC-2 a NC-5) y debido al porcentaje de peso perdido, se asumió que parte del ión sodio se volatilizó durante las diferentes síntesis, por lo que se calculó el porcentaje de Na^+ perdido. Una vez calculado, este porcentaje perdido se adicionó en peso de Na_2CO_3 para compensar la cantidad de ión sodio volatilizado y se puso a reaccionar nuevamente, bajo el nombre de NC-6.

Al obtener el difractograma de la muestra NC-6, se volvió a obtener las señales correspondientes a los compuestos $NaCo_2O_4$ y Co_3O_4 .

Con base en estos resultados, se dejó de lado la síntesis del compuesto $NaCo_2O_4$ y del sistema en general, ya que de momento no se pudo obtener dicho compuesto de forma pura.

Muestra	Temperatura de síntesis	Tiempo de síntesis	Porcentaje de peso perdido	Particularidades
NC-1	-	-	-	Mezcla inicial de reactivos
NC-2	700 °C	2 h	8.7760 %	Señal de $NaCo_2O_4$ (PDF 73-0133) y Co_3O_4 (PDF 42-1467) en DRX.
NC-3	720 °C	2 h	0.4808 %	Ídem.
NC-4	720 °C	6 h	0.5596 %	Ídem.
NC-5	720 °C	24 h	1.8717 %	Ídem.
Total de peso perdido (hasta NC-5) = 11.6881%				
Porcentaje teórico de peso perdido debido a liberación de CO_2 = 10.03 %				
Por lo tanto, la diferencia de porcentaje (11.69 % - 10.03 % = 1.66 %) se asume que es debida a pérdida de Na^+ . Se adiciona 1.66 % en peso de Na_2CO_3 para compensar la cantidad de sodio perdida y se pone a reaccionar la mezcla nuevamente bajo el nombre de NC-6.				
NC-6	720 °C	10 h	-	Ídem.

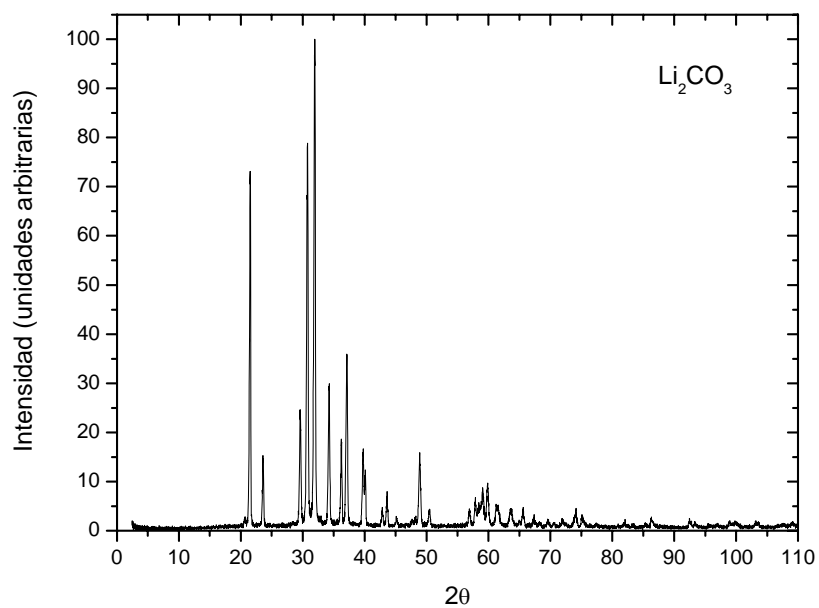
Tabla A1: Condiciones de síntesis

De manera simultánea, se trató de sintetizar el compuesto $LiCoO_2$ igualmente por reacción en estado sólido. Este compuesto sí se pudo obtener de manera pura y se continuó con el estudio de dicho compuesto al tratar de introducir el ión sodio en su estructura cristalina.

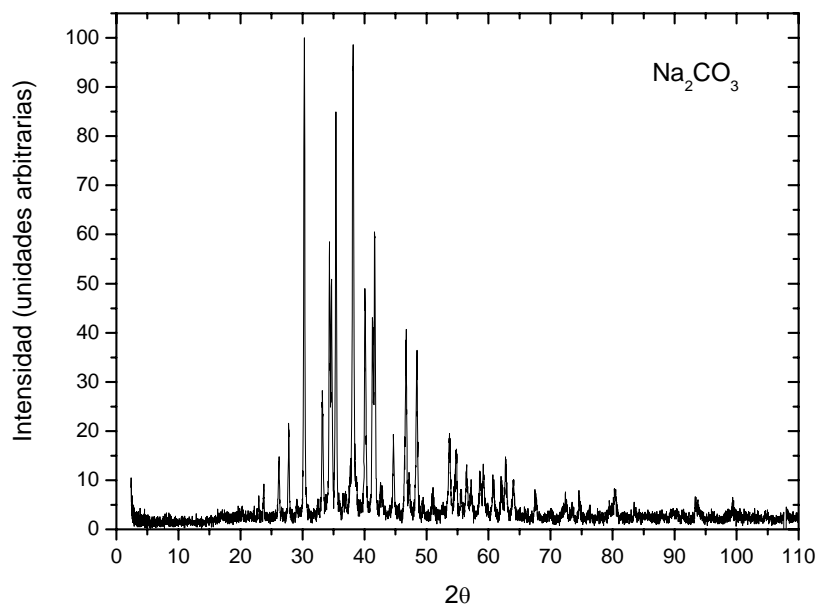
APÉNDICE B

Difractogramas de los reactivos utilizados:

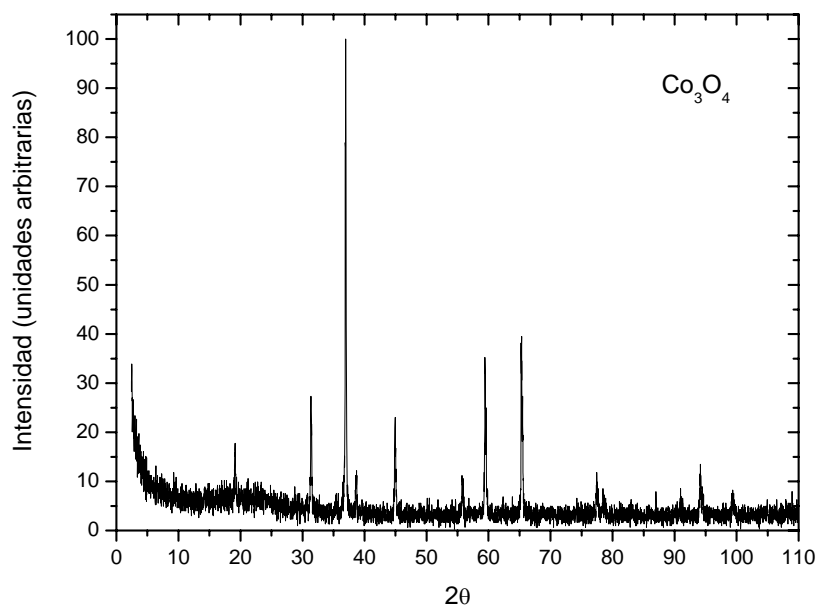
a) Carbonato de litio, Li_2CO_3 (PDF 83-1454, Estructura cristalina: Monoclínica)



b) Carbonato de sodio, Na_2CO_3 (PDF 37-0451, Estructura cristalina: Monoclínica).



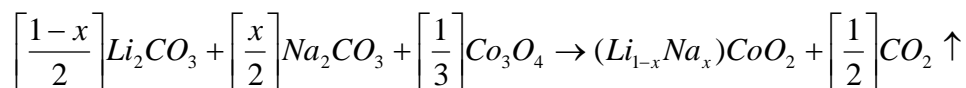
c) Óxido de Cobalto (II, III), Co_3O_4 (PDF 43-1003, Estructura cristalina: cúbica).



APÉNDICE C

Cálculo del porcentaje teórico de peso perdido, debido a la liberación del CO_2 por parte de los carbonatos de litio y sodio (Li_2CO_3 y Na_2CO_3 respectivamente).

Para llevar a cabo los cálculos, nos basamos en la estequiometría de la siguiente reacción propuesta:

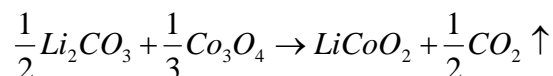


Tomaremos una composición para ejemplificar el cálculo, cuando $x = 0.0$, que es la primera composición indicada en la tabla 3.4.

Muestra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Peso perdido (g)	Porcentaje de peso perdido (experimental)	Porcentaje teórico perdido debido a liberación de CO_2
LC	0.6158	0.5108	0.1050	17.0510	18.7735
LCN2	0.8048	0.6849	0.1199	14.8981	18.2731
LCN4	0.8055	0.7109	0.0946	11.7443	17.7987
LCN6	0.8589	0.7536	0.1053	12.2599	17.3483
LCN8	0.8751	0.7767	0.0984	11.2444	16.9201

Tabla C1: Porcentaje de peso perdido al término de las reacciones.

Cuando $x = 0.0$, tenemos la siguiente reacción propuesta:



	Li_2CO_3	Co_3O_4	→	$LiCoO_2$	CO_2
Masa Molar	73.8900 g/mol	240.7950 g/mol		97.873 g/mol	44.0086 g/mol
Moles involucradas en la reacción	½	1/3		1	½
Cantidad en gramos	36.9450 g	80.2650 g		97.8730 g	22.0043 g
Cantidad pesada para preparar 2 g de mezcla	0.6304 g	1.3696 g		-	-
Cantidad en moles	8.5316×10^{-3} mol	5.6878×10^{-3} mol		0.0171 mol	8.5316×10^{-3} mol
Cantidad en gramos	-	-		-	0.3755 g

De acuerdo a la estequiometría de la reacción y a las cantidades pesadas de reactivo, se producen 8.5316×10^{-3} moles de CO_2 . Esta cantidad es equivalente a 0.3755 g ó 375.5 mg de CO_2 .

La cantidad inicial pesada de la mezcla fue de 0.6158 gramos, tal como se observa en la misma tabla 3.4, y el peso al término de la reacción (peso final), fue de 0.5108 g, por lo que se perdieron 0.1050 g.

Si se hubieran puesto a reaccionar los 2 gramos de mezcla, se esperaría que se perdieran 0.3755 g debido a la liberación del CO_2 , pero como solo se pusieron a reaccionar 0.6158 gramos de mezcla, entonces se esperaría que se liberaran 0.1156 g de CO_2 liberado, tal como se describe a continuación:

$$0.6158 \text{ g de mezcla} \left(\frac{0.3755 \text{ g de } CO_2}{2 \text{ g de mezcla}} \right) = 0.1156 \text{ g de } CO_2 \text{ liberados}$$

Experimentalmente, como el peso perdido fue de 0.1050 g, es decir, el peso final fue de 0.5108 g, entonces tenemos:

$$0.5108 \text{ g de mezcla final} \left(\frac{100\%}{0.6158 \text{ g de mezcla inicial}} \right) = 82.95\%$$

o bien, $(100\% - 82.95\%) = 17.05\%$ de peso perdido experimentalmente.

Teóricamente, se debió haber perdido el siguiente peso:

$$\frac{0.3755 \text{ g liberados de } CO_2}{2 \text{ g iniciales de mezcla}} * 100 = 18.77\%$$

Por lo tanto, hay una diferencia entre el porcentaje de peso perdido experimentalmente y el porcentaje teórico de peso perdido.

Y así es como se obtuvieron las cantidades que se observan en la tabla 3.4

APÉNDICE D

Micrografías obtenidas a diferentes aumentos de las siguientes muestras:

Alta temperatura (HT)

- ❖ HT-LC ($x = 0.0$, obtenida a 900 °C por 72 horas).
- ❖ HT-LCN2 ($x = 0.2$, obtenida a 880 °C por 72 horas).
- ❖ HT-LCN25 ($x = 0.25$, obtenida a 880 °C por 72 horas).
- ❖ HT-LCN3 ($x = 0.3$, obtenida a 880 °C por 72 horas).

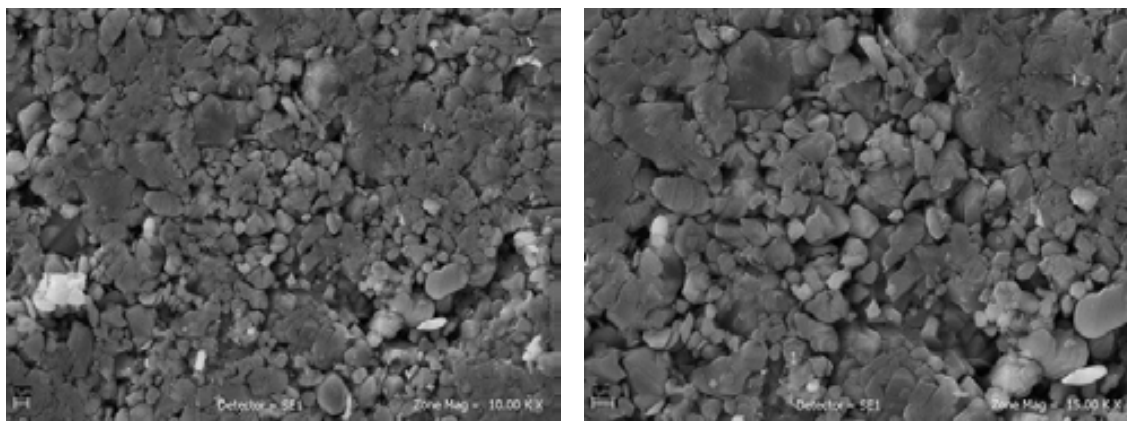
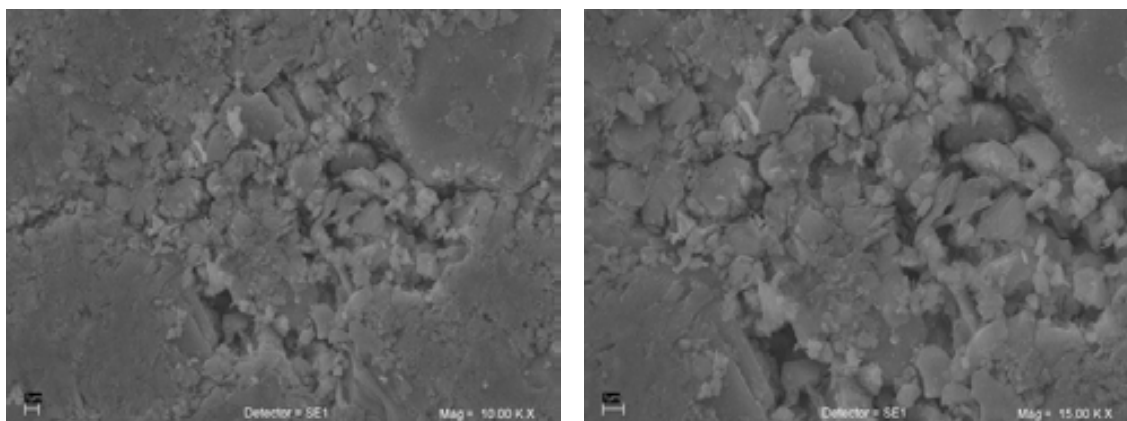


Figura D1: Micrografía de la muestra HT-LC ($x = 0.0$) a 10,000 aumentos (izquierda) y 15,000 aumentos (derecha).



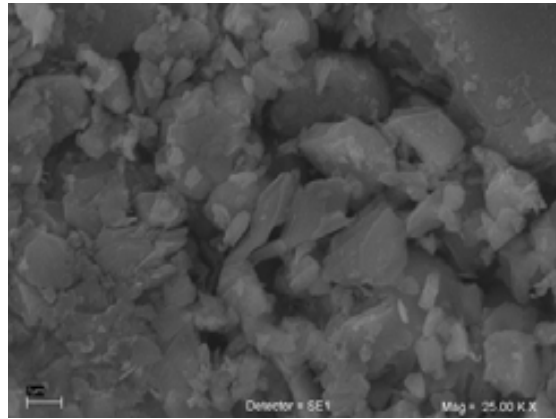


Figura D2: Micrografía de la muestra HT-LCN2 ($x = 0.2$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).

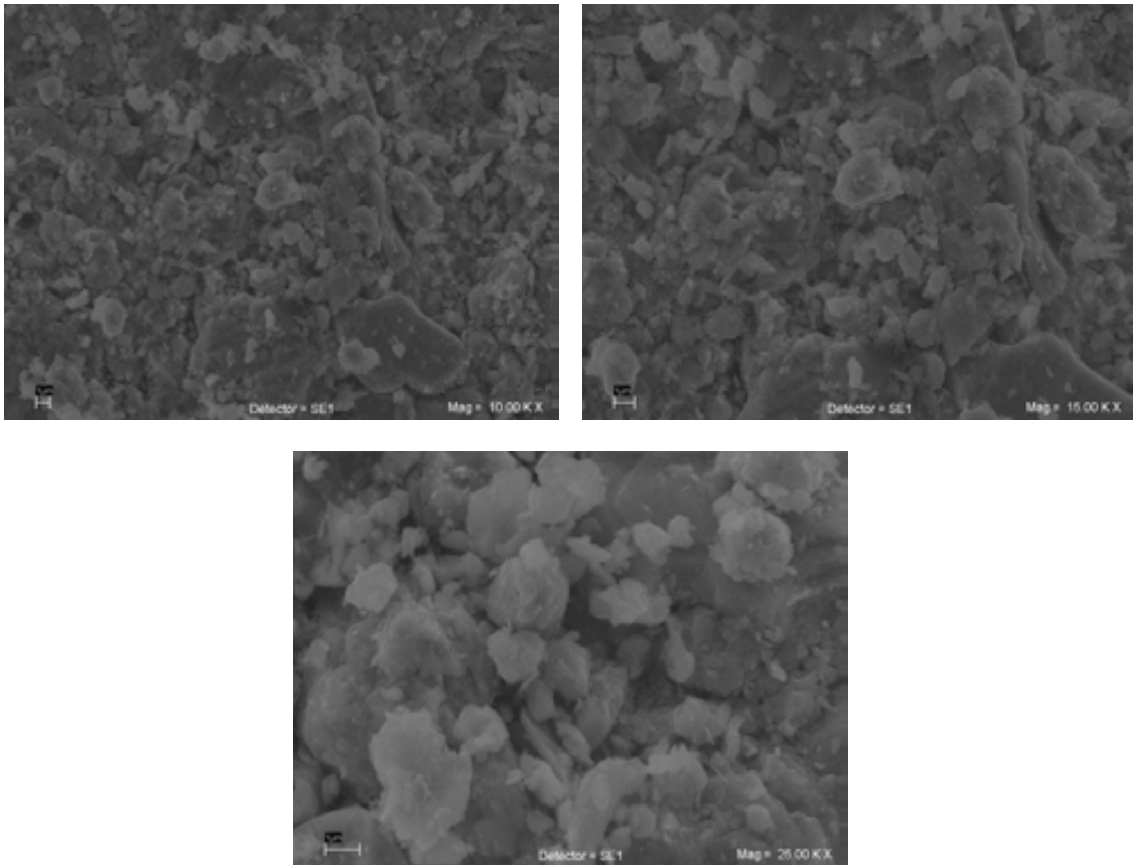


Figura D3: Micrografía de la muestra HT-LCN25 ($x = 0.25$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).

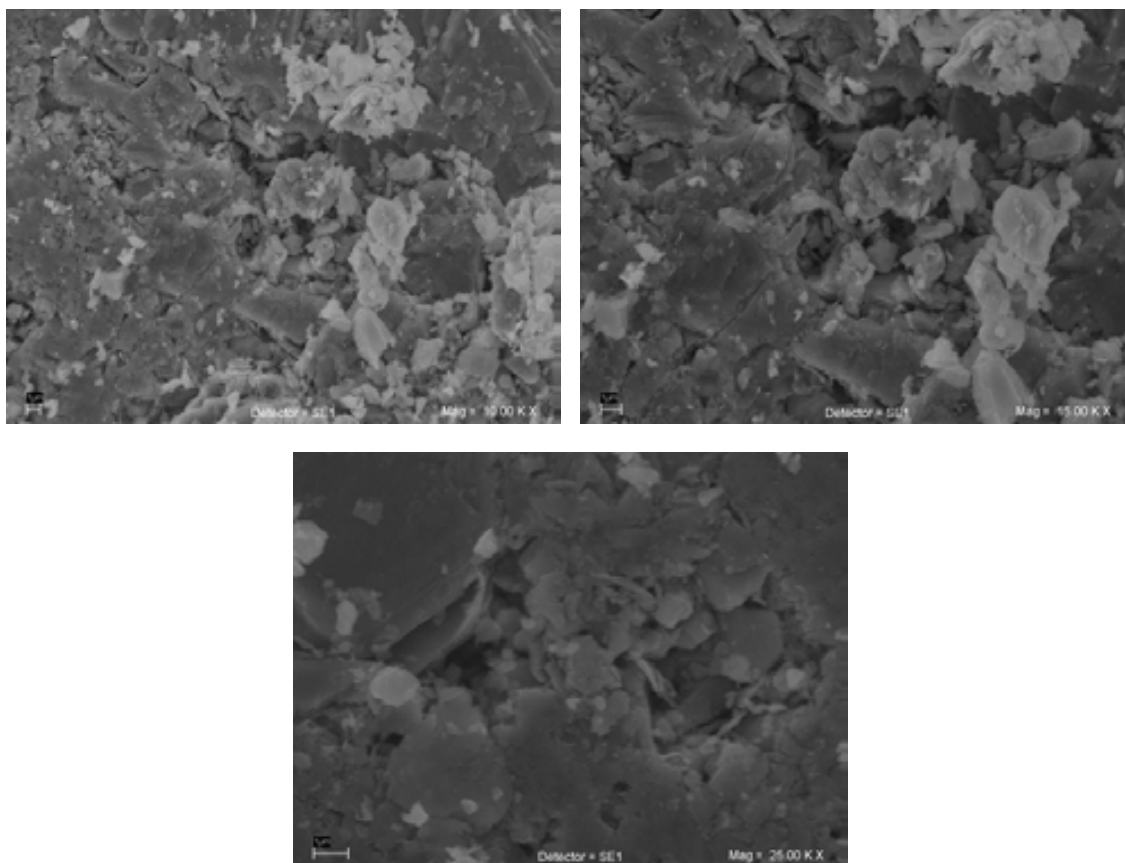


Figura D4: Micrografía de la muestra HT-LCN3 ($x = 0.3$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).

Micrografías obtenidas a diferentes aumentos de las siguientes muestras:

Baja temperatura (LT)

- ❖ LT-LC ($x = 0.0$, obtenida a 620 °C por 2 horas).
- ❖ LT-LCN2 ($x = 0.2$, obtenida a 620 °C por 4 horas).
- ❖ LT-LCN25 ($x = 0.25$, obtenida a 540 °C por 4 horas).
- ❖ LT-LCN3 ($x = 0.3$, obtenida a 540 °C por 4 horas).

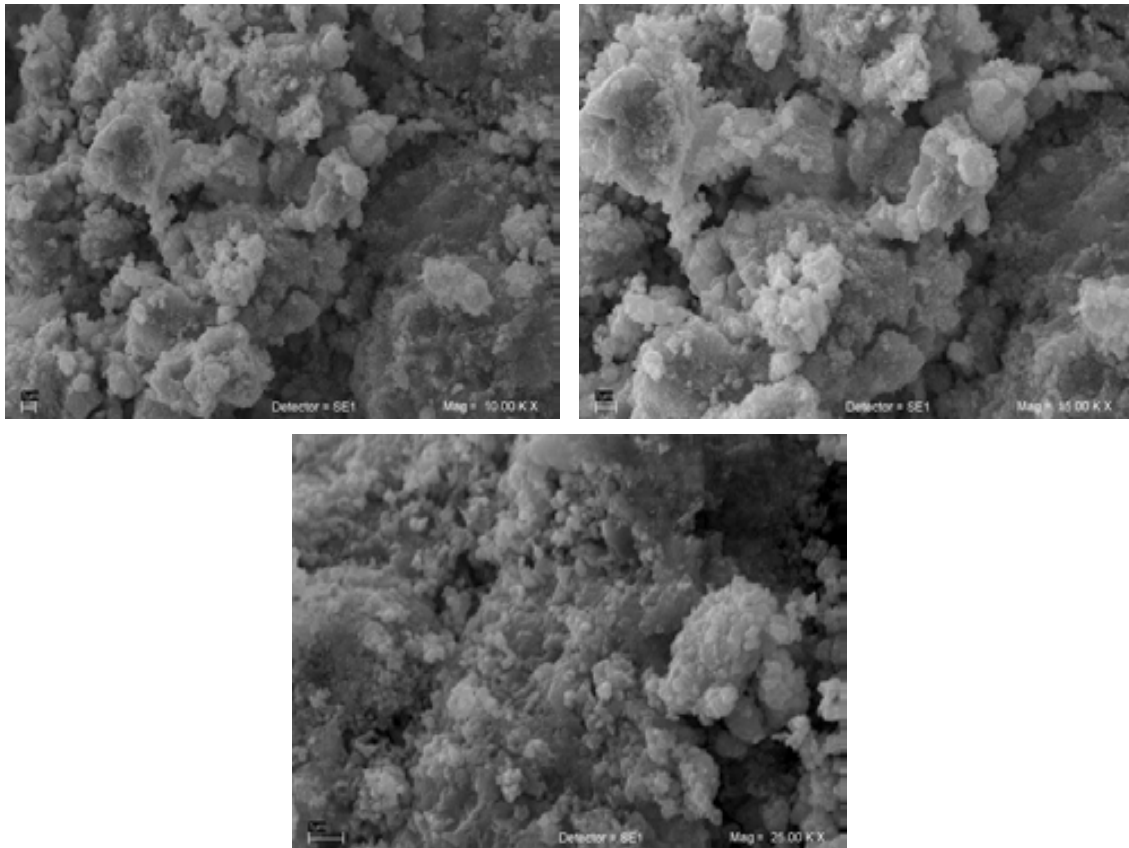
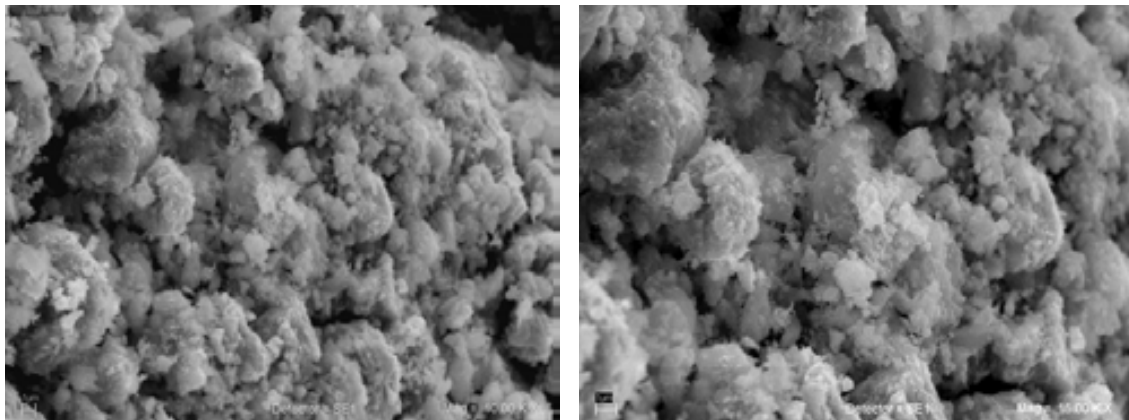


Figura D5: Micrografía de la muestra LT-LC ($x = 0.0$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).



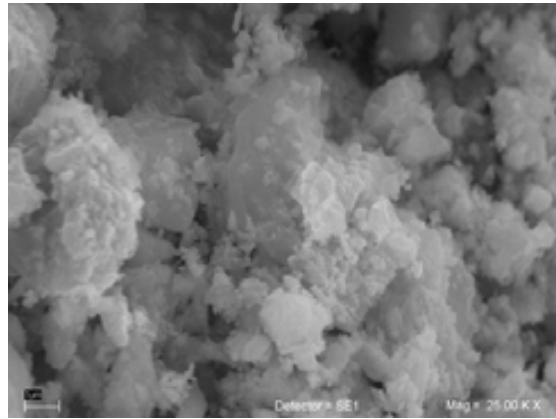


Figura D6: Micrografía de la muestra LT-LCN2 ($x = 0.2$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).

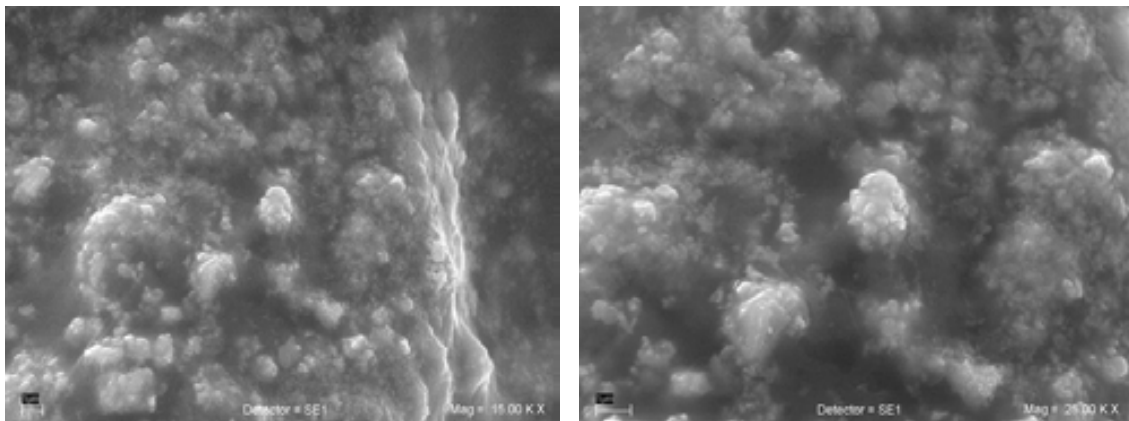
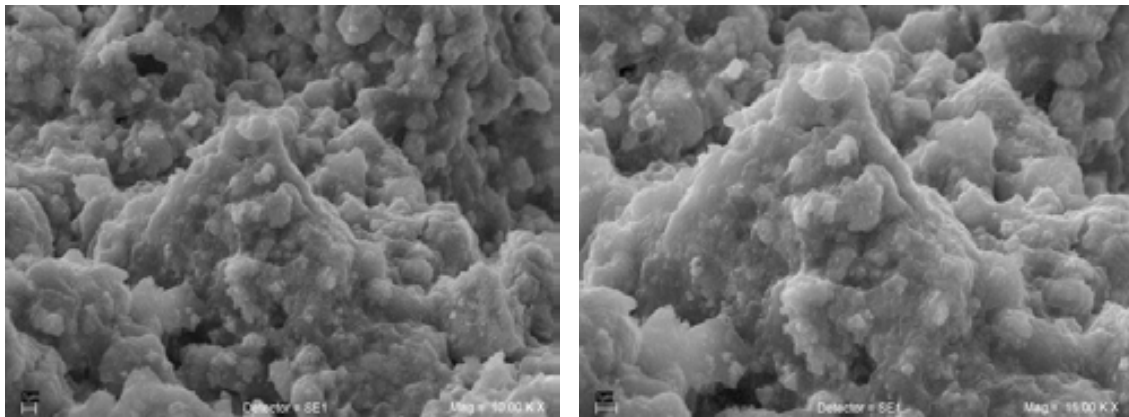


Figura D7: Micrografía de la muestra LT-LCN25 ($x = 0.2$) a 15,000 aumentos (izquierda) y 25,000 aumentos (derecha).



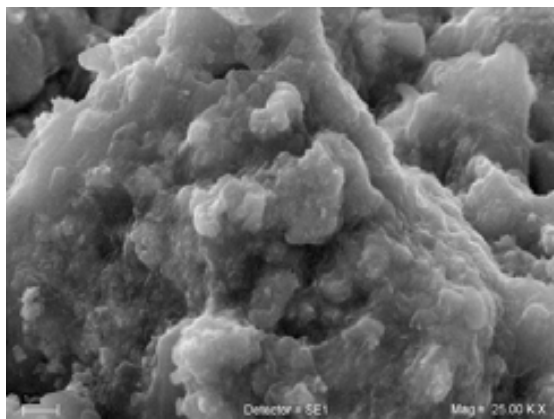
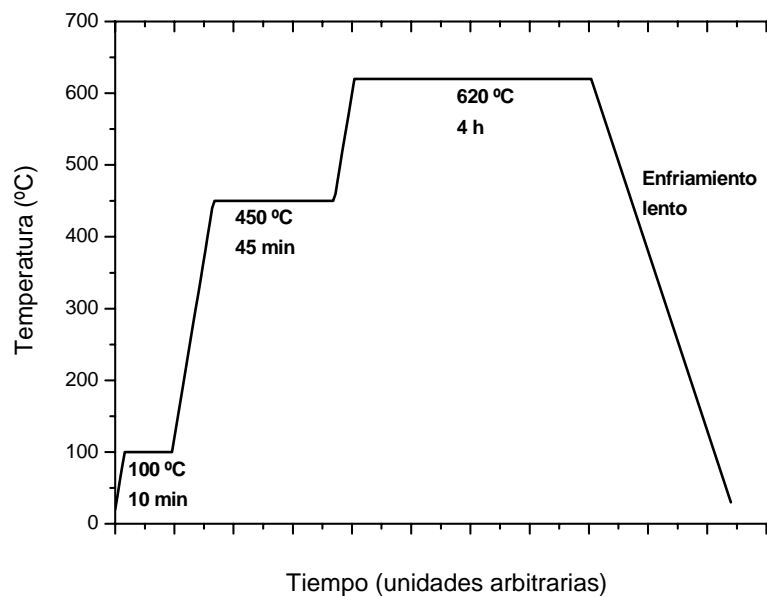


Figura D8: Micrografía de la muestra LT-LCN3 ($x = 0.2$) a 10,000 aumentos (izquierda); 15,000 aumentos (derecha) y 25,000 aumentos (abajo-centro).

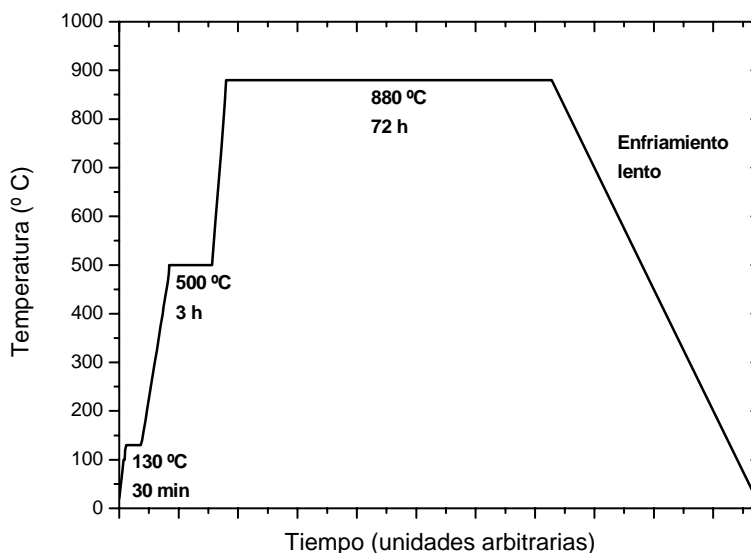
APÉNDICE E

Rampas de calentamiento usadas durante la síntesis de las muestras de baja y alta temperatura.

a) Baja Temperatura



b) Alta temperatura



APÉNDICE F

Cantidad de reactivos pesados para preparar 2 gramos de muestra.

Para $x = 0.5$.

Reactivo	Cantidad en gramos
Li_2CO_3	0.2952
Na_2CO_3	0.4234
Co_3O_4	1.2814

Para otros valores de "x".

Fórmula	Valor de x	Cantidad de Li_2CO_3	Cantidad de Na_2CO_3	Cantidad de Co_3O_4
$LiCoO_2$	0.0	0.6304 g	0.0000 g	1.3696 g
$(Li_{0.8} Na_{0.2})CoO_{2+z}$	0.2	0.4912 g	0.1763 g	1.3325 g
$(Li_{0.6} Na_{0.4})CoO_{2+z}$	0.4	0.3687 g	0.3431 g	1.2981 g
$(Li_{0.4} Na_{0.6})CoO_{2+z}$	0.6	0.2333 g	0.5017 g	1.2652 g
$(Li_{0.2} Na_{0.8})CoO_{2+z}$	0.8	0.1138 g	0.6525 g	1.2337 g

APÉNDICE G

Parte de este trabajo fue presentado en:

E-MRS Fall Meeting 2007, Varsovia, Polonia, del 17 al 21 de septiembre del 2007. Título del trabajo: "New Solid Solution: $(Li_{1-x}Na_x)CoO_{2+z}$, $0.0 < x < 0.8$, $z = 0.3$ ".

Bibliografía

- [1] Orman, H.J; Wiseman, P.J, *Cobalt (III) lithium Oxide, $CoLiO_2$: Structure Refinement by Powder Neutron Diffraction*, Acta Cryst. **C40**, 12-14, 1984.
- [2] Alcántara, R; Lavela, P; Tirado, J.L; Stoyanova, R; Zhecheva, E, *Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped $LiCoO_2$* , Journal of Solid State Chemistry **134**, 265-273, 1997.
- [3] Wu, Y.P; Rahm, E; Holze, R, *Effects of heteroatoms on electrochemical performance of electrode materials for lithium ion batteries*, Electrochimica Acta **47**, 3491-3507, 2002.
- [4] Amatucci, G; Tarascon, J.-M, *Optimization of Insertion Compounds Such as $LiMn_2O_4$ for Li-ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, K31-K46, 2002
- [5] Ohzuku, T; Makimura, Y, *Layered lithium insertion material of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for Lithium-ion batteries*, Chemistry Letters **30**, 642-643, 2001
- [6] Wu, X; Chang, S.H; Park, Y.H; Ryu, K.S, *Studies on capacity increase of $Li_{1.27}Cr_{0.2}Mn_{0.53}O_2$ -based lithium batteries*, Journal of Power Sources **137**, 105-110, 2004.
- [7] Sun, Y; Xia, Y; Noguchi, H, *Effects of Cr contents on the physical and electrochemical properties of $LiNi_{0.5-x}Cr_{2x}Mn_{0.5-x}O_2$ cathode materials for Lithium-ion batteries*, Electrochemical and Solid State Letters **8**, A637-A640, 2005.
- [8] Delmas, C; Saadoune, I, *Electrochemical and physical properties of the $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$ phases*, Solid State Ionics, **53-56**, 370-375, 1992.
- [9] Alcántara, R; Lavela, P; Tirado, J.L; Zhecheva, E; Stoyanova, R, *Recent advances in the study of layered lithium transition metal oxides and their application as intercalation electrodes*, J. Solid State Electrochem **3**, 121-134, 1999.
- [10] Linden, D, *Handbook of batteries*, 2a edición, McGraw-Hill, New-York, 1995
- [11] Aurbach, D; Markovsky, B; Salitra, G; Markevich, E; Talyossef, Y; Kolytyn, M; Nazar, L; Ellis, B; Kovacheva, D, *Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries*, Journal of Power Sources **165**, 491-499, 2007.
- [12] Yang, W.S; Li, X.M; Yang, L; Evans, D.G; Duan, X, *Synthesis and electrochemical characterization of pillared layered $Li_{1-2x}Ca_xCoO_2$* , Journal of Physics and Chemistry of Solids **67**, 1343-1346, 2006.
- [13] ASTM C242-01, "Standard Terminology of Ceramic Whitewares and Related Products", ASTM International. For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org
- [14] *About Ceramics*. Obtenido el 13 de junio del 2007 en http://www.ceramics.org/aboutus/about_ceramics/index.aspx
- [15] West, A.R; *Basic Solid State Chemistry*, 2a edición, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000
- [16] Cheetham, A.K; Day, P, *Solid State Chemistry. Techniques*, 1a edición, Oxford University Press, Oxford, 1987.

- [17] West, A.R, *Solid State Chemistry and its Applications*, 1a edición, John Wiley & Sons, Aberdeen, 1984.
- [18] Bhadeshia, H.K, *Solid solutions: The Hume-Rothery Rules*, University of Cambridge, obtenido el 26 de Julio del 2007 en <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2004/titanium/hume.rothery.html>
- [19] Ćwik, J; Palewski, T; Nenkov, K; Burkhanov, G.S, *Magnetic, electrical and thermodynamic properties of the $La_xHo_{1-x}Ni_2$ solid solutions*, Journal of Alloys and Compounds **399**, 7-13, 2005.
- [20] Bazán, J; García, N.J; Dristas, J.A; Spetter, C.V, *Ionic conductivity in montmorillonite-doped Silver Iodide*, Solid State Ionics **170**, 57-61, 2004.
- [21] Brown, M.E, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, 1ª edición, Chapman & Hall, London, 1988.
- [22] Haines, P.J, *Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems*, 1a edición, Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995.
- [23] Wold, A; Dwight, K, *Solid State Chemistry: Synthesis, Structure and Properties of Selected Oxides and Sulfides*, 1a edición, Chapman & Hall, London, 1993.
- [24] Goldstein, J.I et al, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: a text for Biologists, Materials Scientists and Geologists*, 2a edición, Plenum Press, New York, 1992
- [25] Watt, I.M, *The principles and practice of electron microscopy*, 2a edición, Cambridge University Press, Cambridge, 1997.
- [26] Wade, L.G, *Organic Chemistry*, 5a edición, Pearson Education Inc, New Jersey, 2003.
- [27] Colthup, N.B; Daly, L.H; Wiberley, S.E, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2a edición, Academic Press Inc, New York, 1975.
- [28] Ferraro, J.R; Nakamoto, K, *Introductory Raman Spectroscopy*, 1ª edición, Academia Press Inc, 1994.
- [29] Ando, Y; Miyamoto, N; Segawa, K; Kawata, T; Terasaki, I, *Specific-heat evidence for strong correlations in the thermoelectric material $(Na,Ca)Co_2O_4$* , Physical Review B **60**, 10580- 10583, 1999
- [30] Mizushima, K; Jones, P.C; Wiseman, P.J; Goodenough, J.B, *Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density*, Mat. Res. Bull. Vol **15**, 783-789, 1980.
- [31] Kikkawa, S; Miyazaki, S; Koizumi, M, *Deintercalated $NaCoO_2$ and $LiCoO_2$* , Journal of Solid State Chemistry **62**, 35-39, 1986
- [32] Gummow, R.J; Thackeray, M.M; David, W.I.F; Hull, S, *Structure and Electrochemistry of Lithium Cobalt Oxide Synthesised at 400 °C*, Mat. Res. Bull. Vol **27**, 327-337, 1992.
- [33] Gummow, R.J; Liles, D.C; Thackeray, M.M, *Spinel versus layered structures for lithium cobalt oxide synthesised at 400 °C*, Mat. Res. Bull, Vol **28**, 235-246, 1993.
- [34] Reimers, J.N; Dahn, J.R, *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO_2* , J. Electrochem. Soc **139**, 2091-2097, 1992
- [35] Liles, D.C; Gummow, R.J; Thackeray, M.M; David, W.F.I, *A reinvestigation of the structures of lithium-cobalt-oxides with Neutron-Diffraction data*, Mat. Res. Bull. Vol **28**, 1177-1184, 1993.
- [36] Ohzuku, T; Ueda, A, *Solid-state redox reactions of $LiCoO_2$ (R̄m) for 4 Volt secondary lithium cells*, J. Electrochem. Soc. **141**, 2972-2977, 1994

- [37] Inaba, M; Todzuka, Y; Yoshida, H; Grincourt, Y; Tasaka, A; Tomida, Y; Ogumi, Z, *Raman Spectra of $\text{LiCo}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_2$* , Chemistry Letters, 889-890, 1995
- [38] Huang, W; Frech, R, *Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}$ or Ti)*, Solid State Ionics **86-88**, 395-400, 1996.
- [39] Alcántara, R; Jumas, J.C; Lavela, P; Olivier-Fourcade, J; Pérez Vicente, C; Tirado, J.L, *X-Ray Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer and step potential electrochemical spectroscopy study of $\text{LiFe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ compounds*, J. Power Sources **81-82**, 547-553, 1999.
- [40] Alcántara, R; Lavela, P; Pérez Vicente, C; Tirado, J.L; Olivier-Fourcade, J; Jumas, J.C, *X-Ray and Neutron Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Iron-Substituted Lithium Cobaltate*, Solid State Communications **115**, 1-6, 2000.
- [41] Stoyanova, R; Zhecheva, E; Alcántara, R; Lavela, P; Tirado, J.L, *EPR studies of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ solid solutions*, Solid State Commun. **102**, 457-462, 1997.
- [42] Jang, Y.I; Huang, B; Wang, H; Sadoway, D; Ceder, G; Chiang, Y.M; Liu, H; Tamura, H, *$\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ (R $\bar{3}\text{m}$) Intercalation Cathode for rechargeable lithium batteries*, J. Electrochem. Soc. **146**, 862-868, 1999
- [43] Julien, C; Camacho-López, M.A; Escobar-Alarcón, L; Haro-Poniatowski, E, *Fabrication of LiCoO_2 thin-film cathodes for rechargeable lithium microbatteries*, Materials Chemistry and Physics **68**, 210-216, 2001.
- [44] Julien, C; Gastro-García, S, *Lithiated cobaltates for lithium-ion batteries. Structure, morphology and electrochemistry of oxides grown by solid-state reaction, wet chemistry and film deposition*, Journal of Power Sources **97-98**, 290-293, 2001
- [45] Julien, C, *Local structure and electrochemistry of lithium cobalt oxides and their doped compounds*, Solid State Ionics **157**, 57-71, 2003
- [46] Rao, K.J; Benlilou-Moudden, H; Desbat, B; Vinatier, P; Lévassieur, A, *Infrared Spectroscopic Study of LiCoO_2 thin films*, Journal of Solid State Chemistry **165**, 42-47, 2002
- [47] Shao-Horn, Y; Hackney, S.A; Kahaian, A.J; Thackeray, M.M, *Structural stability of LiCoO_2 at 400 °C*, Journal of Solid State Chemistry **168**, 60-68, 2002.
- [48] Shao-Horn, Y; Croguennec, L; Delmas, C; Chris Nelson, E; O'Keefe, M.A, *Atomic Resolution of lithium ions in LiCoO_2* , Nature Materials, Vol 2, 464-467, 2003.
- [49] Gopukumar, S; Jeong, Y; Bum Kim, K, *Synthesis and Electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO_2 in lithium rechargeable cells*, Solid State Ionics **159**, 223-232, 2003.
- [50] Zhang, J; Xiang, Y.J; Yu, Y; Xie, S; Jiang, G.S; Chen, C.H, *Electrochemical evaluation and modification of commercial lithium cobalt oxide powders*, Journal of Power Sources **132**, 187-194, 2004
- [51] Ren, Z; Shen, J; Jiang, S; Chen, X; Feng, C; Xu, Z; Cao, G, *Enhanced thermopower in an intergrowth cobalt oxide $\text{Li}_{0.48}\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2$* , J. Phys.: Condens. Matter **18**, L379-L384, 2006
- [52] FIZ/NIST (Inorganic Crystal Structure Database V. 1.3.3), 2005
- [53] Levin, E.M; Robbins, C.R; McMurdie, H.F, *Phase Diagrams for Ceramists*, 4a edición, The American Ceramic Society, Ohio, 1979
- [54] Balsys, R.J; Kinsay Davis, R, *The structure of $\text{Li}_{0.43}\text{Na}_{0.36}\text{CoO}_{1.96}$ using neutron powder diffraction*, Solid State Ionics **69**, 69-74, 1994.
- [55] *The Merck Index: an Encyclopedia of chemicals, drugs and biologicals*, 13a edición, Merck & Co Inc, New Jersey, 2001

- [56] Akimoto, J; Gotoh, Y; Oosawa, Y, *Synthesis and structure refinement of LiCoO₂ single crystals*, Journal of Solid State Chemistry **141**, 298-302, 1998.
- [57] Holzapfel, M; Haak, C; Ott, A, *Lithium-Ion conductors of the system LiCo_{1-x}Fe_xO₂, Preparation and Structural Investigation*, Journal of Solid State Chemistry **156**, 470-479, 2001.
- [58] Douakha, N; Holzapfel, M; Chappel, E; Choteau, G; Croguennec, L; Ott, A; Ouladdiaf, B, *Nuclear and magnetic structure of layered LiFe_{1-x}Co_xO₂ (0 ≤ x ≤ 1) determined by High-Resolution Neutron Diffraction*, Journal of Solid State Chemistry **163**, 406-411, 2002.
- [59] Carlier, D; Croguennec, L; Ceder, G; Ménétrier, M; Shao-Horn, Y; Delmas, C, *Structural study of the T2-Li_xCoO₂ (0.52 < x ≤ 0.72) Phase*, Inorganic Chemistry **43**, 914-922, 2004.
- [60] Shannon, R.D, *Revised Effective Ionic radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides*, Acta Cryst. **A32**, 751-767, 1976.
- [61] Kanno, R; Kubo, H; Kawamoto, Y; Kamiyama, T; Izumi, F; Takeda, Y; Takano, M, *Phase Relationship and lithium deintercalation in lithium nickel oxides*, Journal of Solid State Chemistry **110**, 216-225, 1994.
- [62] Croguennec, L; Deniard, P; Brec, R, *Electrochemical cyclability of orthorhombic LiMnO₂*, J. Electrochem. Soc. **144**, 3323-3330, 1997.
- [63] Famery, R; Bassoul, P; Queyroux, F, *Morphology and twinning study of the ordered Q₁ form of LiFeO₂ ferrite*, Journal of Solid State Chemistry **61**, 293-300, 1986.
- [64] Balsys, R.J; Lindsay Davis, R, *Refinement of the Structure of Na_{0.74}CoO₂ using neutron powder diffraction*, Solid State Ionics **93**, 279-282, 1996.
- [65] Aldrich, Catálogo de Orgánicos e Inorgánicos para Síntesis Química, 2005-2006, México.
- [66] Arai, H; Okada, S; Ohtsuka, H; Ichimura, M; Yamaki, J, *Characterization and cathode performance of Li_{1-x}Ni_{1+x}O₂ prepared with the excess lithium method*, Solid State Ionics **80**, 261-269, 1995.
- [67] Nakatsugawa, H; Nagasawa, K, *Evidence for the two-dimensional hybridization in Na_{0.79}CoO₂ and Na_{0.84}CoO₂*, Journal of Solid State Chemistry **177**, 1137-1145, 2004.
- [68] Ohzuku, T; Ueda, A; Nagayama, N; Iwakoshi, Y; Komori, H, *Comparative study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 volt secondary lithium cells*, Electrochim. Acta **38**, 1159-1167, 1993
- [69] Tabuchi, M; Ado, K; Kobayashi, H; Sakaebe, H; Kageyama, H; Masquelier, C; Yonemura, M; Hirano, A; Kanno, R, *Preparation of LiCoO₂ and LiCo_{1-x}Fe_xO₂ using hidrothermal reactions*, J. Mater. Chem. **9**, 199-204, 1999.
- [70] Dahn, J.R; Von Sacken, U; Michal, C.A, *Structure and electrochemistry of Li_{1±y}NiO₂ and a new Li₂NiO₂ phase with the Ni(OH)₂ structure*, Solid State Ionics **44**, 87-97, 1990.
- [71] Reimers, J.N; Dahn, J.R; Greedan, J.E; Stager, C.V; Liu, G; Davidson, I; Von Sacken, U, *Spin Glass Behavior in the frustrated antiferromagnetic LiNiO₂*, Journal of Solid State Chemistry **102**, 542-552, 1993.
- [72] Tarte, P; Preudhomme, J, *⁶Li-⁷Li isotopic shifts in the infrared spectrum of inorganic lithium compounds-II: Rhombohedral LiXO₂ compounds*, Spectrochim. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **26**, 747-754, 1970
- [73] Nyquist, R.A; Kagel, R.O, *Handbook of Infrared and Raman spectra of inorganic compounds and Organic salts. Vol 4: Infrared Spectra of Inorganic Compounds (3800 – 45 cm⁻¹)*, Academic Press Inc, Massachusetts, 1997

- [74] Amatucci, G.G; Tarascon, J.M; Larcher, D; Klein, L.C, *Synthesis of electrochemically active LiCoO₂ and LiNiO₂ at 100 °C*, Solid State Ionics **84**, 169-180, 1996.
- [75] Nyquist, R.A & Putzig, C.L; Leugers, M.A, *Handbook of Infrared and Raman spectra of inorganic compounds and Organic salts. Vol 3: Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts*, Academic Press Inc, Massachusetts, 1997.
- [76] Zou, D; Xu, C; Luo, H; Wang, L; Ying, T, *Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles via an ionic liquid-assisted methodology at room temperature*, Mater. Lett, 2007 doi: 10.1016/j.matlet.2007.10.056
- [77] Moore, R.K; White, W.B; *Study of Order-Disorder in Rock-Salt-Related Structures by Infrared Spectroscopy*, J. Am. Ceram. Soc. **53**, 679-682, 1970
- [78] Ding, N; Zhu, J; Yao, Y.X; Chen, C.H, *The effects of γ -radiation on LiCoO₂*, Chemical Physics Letters **426**, 324-328, 2006
- [79] Inaba, M; Iriyama, Y; Ogumi, Z; Todzuka, Y; Tasaka, A, *Raman study of layered rock-salt LiCoO₂ and its electrochemical lithium deintercalation*, Journal of Raman Spectroscopy **28**, 613-617, 1997
- [80] Garcia, B; Farcy, J; Pereira-Ramos, J.P; Baffier, N, *Electrochemical properties of low temperature crystallized LiCoO₂*, J. Electrochem. Soc. **144**, 1179-1184, 1997
- [81] Rossen, E; Reimers, J.N; Dahn, J.R, *Synthesis and electrochemistry of spinel LT-LiCoO₂*, Solid State Ionics **62**, 5360, 1993
- [82] Mendoza, L; Baddour-Hadjean, R; Cassir, M; Pereira-Ramos, J.P, *Raman evidence of the formation of LT-LiCoO₂ thin layers on NiO in molten carbonate at 650 °C*, Applied Surface Science **225**, 356-361, 2004
- [83] Hadjiev, V.G; Iliev, M.N; Vergilov, I.V, *The Raman spectra of Co₃O₄*, J. Phys. C: Solid State Physics **21**, L199-L201, 1988
- [84] Dobal, P.S; Katiyar, R.S; Tomar, M.S; Hidalgo, A, *Raman spectroscopic determinations of phase evolutions in LiAl_xCo_{1-x}O₂ battery materials*, J. Mater. Res. Vol **16**, 1-4, 2001
- [85] Harris, D.C, *Quantitative Chemical Analysis*, 4a edición, W.H. Freeman and Company, New York, 1995.
- [86] Gersten, J.I; Smith, F.W, *The physics and chemistry of materials*, 1a edición, John Wiley & Sons, New York, 2001.
- [87] Caballero, A; Cruz, M; Hernán, L; Melero, M; Morales, J; Rodríguez Castellon,E, *Nanocrystalline materials obtained by using a simple, rapid method for rechargeable lithium batteries*, Journal of Power Sources **150**, 192-201, 2005.
- [88] Lundblad, A; Schwartz, S; Bergman, B, *Effect of sintering procedures in development of LiCoO₂-cathodes for the molten carbonate fuel cell*, Journal of Power Sources **90**, 224-230, 2000.
- [89] Koumoto, K; Terasaki, I; Funahashi, R, *Complex oxide materials for potential thermoelectric applications*, MRS Bulletin Vol **31**, 206-210, 2006.
- [90] Lide, David, R (Editor), *CRC Handbook of Chemistry and Physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 88a edición, CRC Press (Taylor & Francis Group), Florida, 2008.
- [91] Wilson, A.J.C (Editor), *International Tables for Crystallography, Vol C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*, 1a edición, Kluwer Academic Publishers, London, 1995.