



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTILÁN**

**“SÍNTESIS DE NANOESTRUCTURAS DE
 LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ Y LiFe_5O_8 ”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A :
JOSÉ DE JESÚS JARAMILLO ALCANTAR

ASESORA: DRA. ANA LETICIA FERNÁNDEZ OSORIO

CUAUTILÁN IZCALLI, EDO. DE MÉX.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

"Síntesis de Nanoestructuras de LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y LiFe_5O_8 ".

que presenta el pasante: José de Jesús Jaramillo Alcantar
con número de cuenta: 09917881-5 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 10 de Junio de 2008.

PRESIDENTE

Dra. Ana Leticia Fernández Osorio

Ana Leticia Fernández Osorio

VOCAL

MC. Leticia Zúñiga Gómez

Leticia Zúñiga Gómez

SECRETARIO

MC. Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo

Ma. del Rosario Rodríguez Hidalgo

PRIMER SUPLENTE

Dra. Esther Agacino Valdéz

Esther Agacino Valdéz

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Alejandro Solano Peralta

Alejandro Solano Peralta

AGRADECIMIENTOS

A dios por permitirme cumplir este sueño

**A mis padres Agustina y Jesús les agradezco su amor, comprensión y
esfuerzos**

**A mis hermanos Eduardo, Humberto, Adriana, Miguel y Gabriela por los
momentos compartidos**

A Cristina por su amor y cariño

**A la UNAM (F.E.S. Cuautitlán) por que me dio una formación
profesional**

A mi asesora Leticia Fernández Osorio por su apoyo y paciencia infinita

**A todos mis amigos Beatriz, Daniel, Gabino, Gabriela, Germán, Juan y
Jaime gracias por esos momentos de su vida que me regalaron**

ÍNDICE

Introducción.....	1
Objetivos.....	3
Capítulo 1. Generalidades	4
1.1 Nanociencia y nanotecnología	4
1.2 Estructuras cristalinas de los óxidos de litio.....	6
1.3 Descripción de la estructura de espinela.....	7
1.4 Propiedades químicas de compuestos de litio.....	10
1.5 Electrolitos sólidos, conductividades eléctricas y defectos cristalinos.....	11
1.6 Propiedades electrónicas de los óxidos de litio.....	18
Capítulo 2. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización	20
2.1 Métodos de síntesis	20
2.1.1 Método sol-gel.....	20
2.1.2 Método spray pirólisis	22
2.1.3 Método reacción en estado sólido	23
2.2 Técnicas de caracterización.....	24
2.2.1 Difracción de rayos X (XRD).....	24
2.2.2 Espectroscopía Raman.....	29
2.2.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	35
Capítulo 3. Trabajo Experimental.....	38
3.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$	40
3.1.1 Método sol-gel.....	40
3.1.2 Método reacción en estado sólido.....	41
3.2 Síntesis de LiMn_2O_4	41
3.2.1 Método sol-gel.....	41
3.2.2 Método reacción en estado sólido.....	42
3.3 Síntesis de LiFe_5O_8	42
3.3.1 Método sol-gel.....	42
3.3.1 Método reacción en estado sólido.....	43

Capitulo 4. Resultados y discusión	44
4.1 Difractogramas.....	44
4.1.1 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$	44
4.1.2 $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$	47
4.1.3 $\text{Li Fe}_5\text{O}_8$	50
4.2 Espectros Raman.....	52
4.2.1 LiMn_2O_4	52
4.2.3 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$	54
4.3 Micrografías.....	56
Conclusiones.....	58
Referencias y bibliografía.....	60
Anexo.....	64

Introducción

En la actualidad, el empleo de óxidos de litio con estructura cristalina de tipo espinela, AB_2O_4 , se ha incrementado debido a las numerosas aplicaciones prácticas y tecnológicas que se presentan en electroquímica como las baterías de ión litio, catálisis y electrónica [1].

Los óxidos de litio con estructura de espinela son ampliamente utilizados en las baterías de litio, que empezaron su comercialización en los años 90 y constituyen actualmente la última generación de baterías avanzadas [1].

La estructura cristalina de tipo espinela es una estructura de empaquetamiento compacto (FCC, cúbico centrado en caras) en donde los cationes ocupan sitios tetraédricos y octaédricos, de acuerdo a esta distribución generan estructuras normales o inversas, presentando enlaces iónicos [2].

Los óxidos de litio con esta estructura, son preparados por diversos métodos de síntesis como el método de sol-gel o el de reacción en estado sólido, en los que se parte generalmente de las sales y de óxidos, respectivamente. Se trata en todos los casos de reacciones heterogéneas con cinéticas complicadas y muy dependientes de la temperatura [3].

De manera reciente se ha investigado sobre las propiedades que presentan los óxidos de litio en el régimen de nanoescala; ya que se observan cambios en las propiedades químicas y se han optimizado sus aplicaciones como electrodos en baterías recargables de ión litio [4]. En este trabajo se sintetizaron 3 óxidos de litio nanoestructurados con tamaños de partículas entre 20-35 nm, ellos son: $LiMn_2O_4$, $Li_2Ti_2O_4$ y $LiFe_5O_8$

Los óxidos nanoestructurados se sintetizaron mediante el método de sol-gel para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y el método de reacción en estado sólido para el caso de LiMn_2O_4 obteniéndose en forma de polvos finos a los cuales se les determinó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (método de polvos) y espectroscopía Raman, y su morfología se estudió mediante microscopía electrónica de barrido.

Objetivos

General:

- Obtener compuestos de LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y LiFe_5O_8 en forma nanoestructurada.

Particulares:

- Sintetizar los compuestos LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y LiFe_5O_8 mediante los métodos de sol-gel y reacción en estado sólido.
- Caracterizar los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X (método de polvos).
- Caracterizar su morfología mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).
- Caracterizar las nanoestructuras mediante espectroscopía Raman.

Capítulo 1. Generalidades

1.1 Nanociencia y nanotecnología

La nanociencia estudia la composición química, la estructura y las propiedades que presentan partículas en las cuales al menos una de sus dimensiones se encuentra en el régimen de nanoescala (1-100 nm) [4]. En tanto, la nanotecnología tiene que ver con las aplicaciones de las propiedades que presentan las nanopartículas.

Cuando se tienen nanocristales del régimen de 1-100 nm de tamaño las propiedades intrínsecas cambian debido al tamaño de las partículas [5]. Entre las propiedades que cambian encontramos los puntos de fusión, los calores específicos, las propiedades magnéticas entre otras; esto tiene que ver con efectos de superficie, ya que las nanopartículas presentan muy grandes áreas superficiales de alrededor de 400-600 m²/g.

Históricamente, el término “nanotecnología” fue acuñado por Nomo Taniguchi en 1974 en relación con la fabricación de productos mediante métodos de mecanizado. Pero, el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología fue el ganador del premio Nobel de Física, Richard Feynman, 29 de diciembre de 1959, en su célebre discurso “Al fondo hay espacio de sobra” [6].

Otro visionario de esta área fue Eric Drexler quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas. Muchas de sus predicciones iniciales no se cumplieron, como los nanorobots que son de ciencia ficción, y sus ideas parecen exageradas en la opinión de otros expertos, como Richard Smalley [6].

Actualmente se han encontrado diversas aplicaciones de la nanotecnología en diversos campos como son la farmacia en la que se ha logrado sintetizar biomoléculas en tamaño nano que pueden responder a señales de células en descontrol en las que se absorben. En drogas terapéuticas las nanopartículas por su pequeño tamaño se absorben a través de la piel y se minimiza la cantidad usada por su alta área superficial [4].

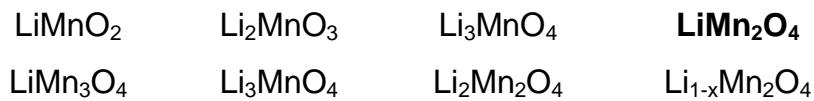
Así también, en almacenamiento de información, las nanopartículas son usadas en audio, videocasetes y discos dependiendo de sus propiedades magnéticas y ópticas. En celdas solares, las nanopartículas semiconductoras aumentan la eficiencia de una celda solar para la producción de electricidad fotovoltaica. En purificación de agua se emplean polvos ultra finos de metales reactivos dentro de membranas para la descontaminación de clorocarbonatos del agua. En catálisis, se emplean para acelerar o retardar reacciones químicas; por ejemplo nanopartículas de oro soportadas sobre titanio funcionan en la oxidación del CO a CO₂ [7,8]. En sensores de gases, los poros de nanopartículas semiconductoras cuando son llenados con gases de combustión, la conductividad eléctrica cambia detectando la presencia de algún tipo de incendio [4].

Es probable que la nanotecnología obtenga la posibilidad de manipular moléculas, modificar materiales y crear dispositivos que pueden ser muy útiles para resolver muchos problemas en diversos ámbitos, pero también es cierto que esa manipulación podría provocar desequilibrios en niveles micros que pueden traer nuevos problemas y formas de contaminación [9].

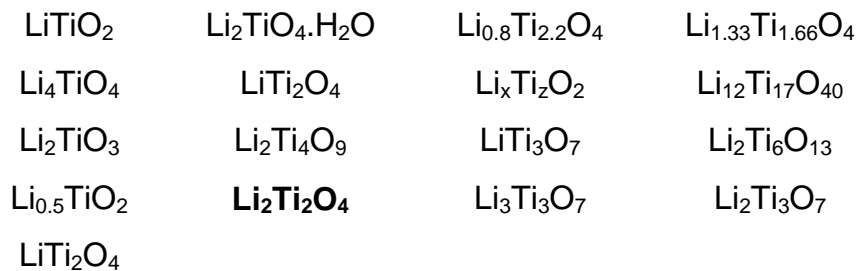
1.2 Estructuras cristalinas de los óxidos de Litio

Los óxidos de litio presentan varias estequiometrías formando diversas estructuras cristalinas.

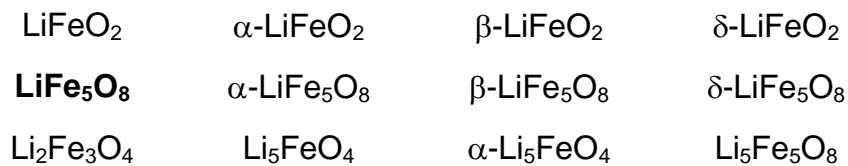
Debido a los diversos estados de oxidación que presenta el ión manganeso existen varios óxidos de litio y manganeso reportados, ellos son:



En tanto, los compuestos reportados de los óxidos de litio y titanio son:



Así también, las estructuras reportadas de los óxidos de litio y hierro son:



Se eligió LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y LiFe_5O_8 por presentar estructuras de tipo espinela, y se sabe que este tipo de óxidos se están utilizando como electrodos en baterías recargables de ión litio [1]; ya que presentan defectos cristalinos que permiten la movilidad de iones [14].

1.3 Descripción de la estructura de espinela

La estructura cristalina de tipo espinela es una estructura de empaquetamiento compacto (FCC, cúbico centrado en caras). La fórmula general que la representa es AB_2O_4 en donde A es un catión divalente y B es un trivalente y entonces es una espinela 2:3 ($A^{II}B_2^{III}O_4$), pero la estructura de espinela también la presenta sistemas 4:2 ($A^{IV}B_2^{II}O_4$), 1:5 ($A^I B_2^V O_4$), 3:2 ($A^{III}B_2^{II}O_4$), o con la mezcla de estados de oxidación de los cationes [10]. El prototipo de espinela 2:3 es el mineral $MgAl_2O_4$, el cual existe en la naturaleza como una gema semipreciosa conocida como rubí.

La celda unitaria contiene 8 fórmulas unidad, en donde existen 32 iones oxígeno como iones empacantes los cuales generan 32 sitios octaédricos de los cuales 16 están ocupados por cationes trivalentes, y generan 64 sitios tetraédricos de los cuales 8 están ocupados por cationes divalentes, en el caso de una espinela normal [1].

En el caso de la estructura inversa donde A esta en sitios octaédricos y B en sitios tanto octaédricos como tetraédricos, se hace necesario definir el parámetro de inversión el cual es la fracción de cationes trivalentes en sitios tetraédricos, cuando esta fracción es igual a 1 la estructura es perfectamente inversa [11]. Ambas estructuras se pueden representar como:



El grupo espacial que representa a la estructura de espinela es el $Fd\bar{3}m$ en donde F representa la estructura centrada en caras, d es un plano de deslizamiento ($\frac{1}{4}$ de cara) y $3m$ representa 3 planos de simetría, imagen [12].

La familia de las espinelas es muy grande, y agrupa a varios compuestos como son óxidos, fluoruros y nitruros.

Para el rubí (MgAl_2O_4) y en general para todas las espinelas 2:3 normales la celda unitaria se puede visualizar en la figura 1.1 donde los cationes Mg^{2+} ocupan los sitios tetraédricos y los Al^{3+} los sitios octaédricos [10,13].

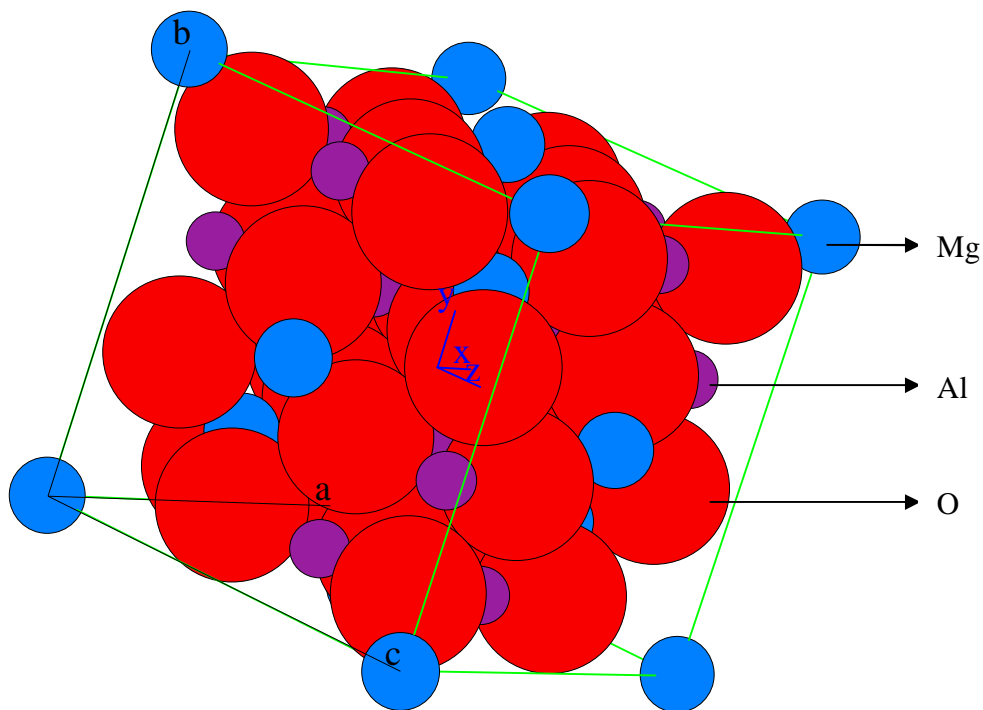


Figura 1.1 Proyección de la estructura de espinela para MgAl_2O_4

En un arreglo de poliedros, la estructura de espinela está formada por cadenas de sitios octaédricos unidos por aristas y cadenas de sitios tetraédricos unidos por vértices, como se puede observar en la figura 1.2 [14].

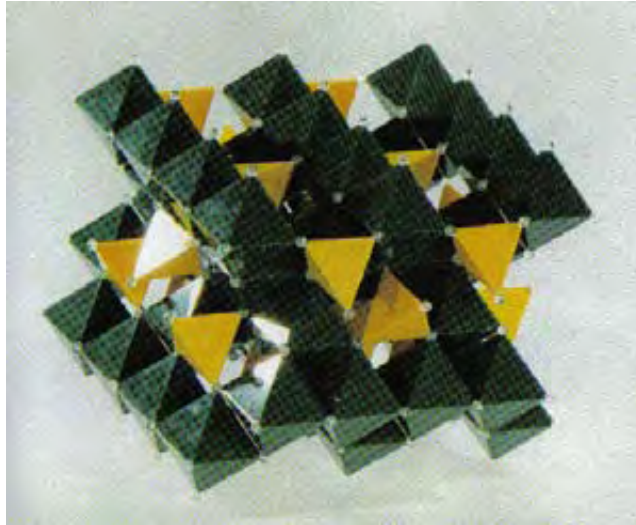


Figura 1.2 Un modelo de la estructura de espinela

Los sitios octaédricos son mayores a los sitios tetraédricos, las longitudes de enlace entre catión y oxígeno en sitios octaédricos es 1.155 veces más grande que la longitud de enlace en sitios tetraédricos [2].

Para las estructuras, en el compuesto LiMn_2O_4 los estados de oxidación de los iones son $\text{Li}^+(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{4+})\text{O}^{2-}_4$. Esta es una espinela de valencia mixta, en la que el ión Li^+ se encuentra en sitios tetraédricos y Mn^{3+} con Mn^{4+} se encuentran en sitios octaédricos [15].

En la espinela LiFe_5O_8 los estados de oxidación son: Li^+ , Fe^{3+} , O^{2-} . Los iones Li^+ se localizan en los sitios octaédricos y los 5 Fe^{3+} se localizan en sitios tetraédricos, formando una estructura de espinela perfectamente inversa [5].

Para la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ los estados de oxidación son: Li^+ , Ti^{3+} , O^{2-} . El ión Li^+ se encuentra en sitios tetraédricos y el ión Ti^{3+} se encuentra en sitios octaédricos, formando una estructura de espinela normal [16].

1.4 Propiedades químicas de compuestos de litio

El litio metálico rara vez se encuentra en más del 4 por ciento en algunos minerales, y su rendimiento así como su extracción de la naturaleza es difícil. Los principales minerales en los cuales se encuentra en pequeñas cantidades son lepidolita y espodumena [18]. La lepidolita contiene potasio, litio y aluminio; suele ser de color lila o rosa en tanto, la espodumena es un silicato de litio y aluminio con fórmula química $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. La separación del metal de esos minerales es complicado, pero usualmente se utiliza electrólisis con cloruro para separar el metal de los minerales [17].

El litio tiene baja densidad y presenta el más alto calor específico de todos los elementos. Este es el menos reactivo de los metales alcalinos.

El litio metálico es usado para remover las últimas trazas de oxígeno y nitrógeno de metales fundidos, como el cobre. Esto ocurre en algunas aleaciones con porte metálico como el German el cual consiste en plomo con pequeñas cantidades de calcio, sodio y litio (0.05%). Este se usa generalmente en pirotecnia para producir un color rojo carmín [18].

El hidróxido de litio LiOH , es algunas veces usado en el laboratorio como un agente de separación de sulfuros del antimonio, arsénico y estaño de otros sulfuros precipitados del grupo II [19].

El hidruro de litio aluminio, LiAlH_4 es empleado en química orgánica como agente reductor. Este es un reactivo peligroso ya que reacciona violentamente con el agua [19].

Los óxidos de litio son muy importantes a nivel tecnológico, ya que tienen una amplia aplicación en baterías de litio que son recargables y de tamaño pequeño. También son empleados en telecomunicaciones vía microondas, además en catálisis y en electroquímica [1].

1.5 Electrólitos sólidos, conductividades eléctricas y defectos cristalinos.

Se denomina electrólitos sólidos a determinados sólidos en el que se producen ciertos fenómenos de separación de cargas debido a una conductividad tipo iónica. La conductividad iónica es el transporte de iones por la aplicación de un campo eléctrico externo aplicado a sólidos iónicos cristalinos. Los iones del electrolito son oxidados o reducidos en un electrodo, de modo que los electrones son liberados en el ánodo y, a través del circuito externo, llegan al cátodo. Las baterías de estado sólido funcionan en un intervalo amplio de temperatura, larga vida media y tamaño pequeño. Por ejemplo, las baterías de litio que usan los marcapasos [20].

La conductividad iónica viene dada por [21]:

$$\sigma = \sum_i n_i e_i \mu_i \dots\dots\dots(1.1)$$

donde n_i es el número de carga de las especies i , e_i es la carga y μ_i es su movilidad.

La conductividad iónica depende de la temperatura según la expresión de Arrhenius

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \dots\dots\dots(1.2)$$

donde E es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta. El factor exponencial A , contiene algunas constantes, incluyendo la frecuencia vibracional de la potencialidad de los iones móviles.

Aplicamos \log_e a la ecuación 1.2 para tenerla en forma lineal.

$$\log_e \sigma = \log_e A - \frac{E}{R} \frac{1}{T} \dots\dots\dots(1.3)$$

Al graficar $\log_e \sigma$ contra $1/T$ se obtiene una recta de pendiente $-E/R$. Una gráfica para NaCl se muestra en la figura 1.3.

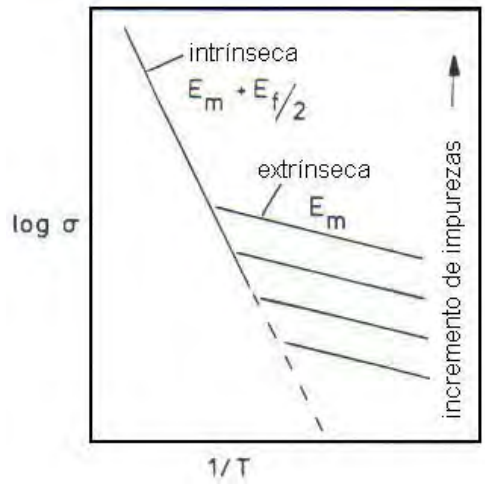


Figura 1.3 Conductividad iónica para cristales de NaCl con impurezas. Las líneas paralelas en la región extrínseca corresponden a las diferentes concentraciones de impurezas [21]

La representación es movida si existen impurezas, de modo que el segmento correspondiente a menor temperatura es debido a vacantes extrínsecas (a bajas temperaturas la concentración de vacantes intrínsecas es mínima) [21]. En esta región extrínseca la conductividad iónica σ y su dependencia de la temperatura esta dada por la movilidad del catión, μ (Ecuación 1.1) debida a los defectos extrínsecos, cuya dependencia con la temperatura viene dada por

$$\mu = \mu_0 \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \dots\dots\dots(1.4)$$

donde E_m es la energía de activación para la migración de los cationes vacantes.

En la región extrínseca, de la figura 1.3, la conductividad depende del porcentaje de vacancias y de la movilidad. Esto esta dado por la combinación de las ecuaciones 1.1 y 1.4:

$$\sigma = ne\mu_0 \exp\left(\frac{-E_m}{RT}\right) \dots\dots\dots(1.5)$$

La conductividad eléctrica en sólidos está relacionada con la presencia de defectos en los cristales. Un cristal perfecto, sin defectos, es un modelo ideal donde las diferentes especies moléculas, iones, átomos están colocados de forma ordenada, regular e infinita [22]. Pero en la realidad, cualquier cristal presenta defectos en este modelo ideal, empezando por la propia superficie del material. Es decir, que faltan átomos (vacancias), están desordenados, o bien presentan impurezas (otros átomos) que son de diferente naturaleza o son de diferente tamaño. Esto es importante porque si los defectos no existieran en la estructura cristalina, la conductividad iónica no sería posible. Los defectos cristalinos se clasifican en intrínsecos y extrínsecos. Los intrínsecos son naturales, propios del material; mientras que los extrínsecos son dados por impurezas [23].

Son estos defectos cristalinos los que dan ciertas propiedades a la materia, como la deformación plástica, la resistencia a la rotura, la conductividad eléctrica, el color, la difusión, etc [24].

Los óxidos de litio con estructura de espinela, presentan defectos del tipo Schottky y Frenkel. El defecto Schottky es típico de los materiales cerámicos, pues es un defecto que aparece para mantener la electroneutralidad del material. Se generan vacancias de iones de carga opuesta para anularse de forma estequiométrica; con el fin de mantener una carga total neutra en todo el material. Cada vacancia es un defecto de Schottky por separado [25].

Este defecto es ilustrado con un ejemplo de cloruro de sodio (NaCl); las figuras son una representación en 2 dimensiones de lo que ocurre realmente en 3, como se puede apreciar en la figura 1.4.

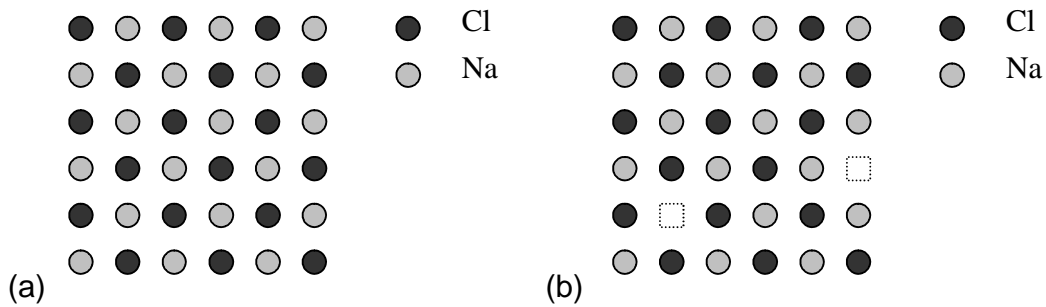


Figura 1.4 (a) Red de NaCl libre de defectos (b) Un catión Na⁺ y un anión Cl⁻ han migrado

El defecto Frenkel es el conjunto formado por un átomo en posición intersticial y el hueco que ha dejado tras la migración.

En el caso de un cristal iónico, los cationes son más pequeños que los aniones; lo que da una predominancia a los defectos Frenkel en los cationes. Este tipo de defectos son los que confieren movilidad iónica al sólido [26].

Este defecto es ilustrado en la figura 1.5 con un ejemplo de cloruro de sodio; los diagramas son una representación en 2 dimensiones de lo que ocurre realmente en 3:

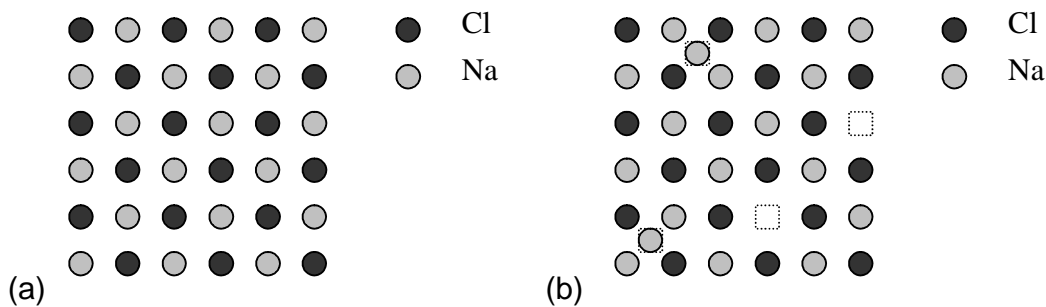


Figura 1.5 (a) Red de NaCl libre de defectos, (b) 2 cationes Na⁺ han migrado a posiciones intersticiales

El electrolito sólido generalmente más usado en baterías ha sido el compuesto a base de β -alúmina. La β -alúmina es una forma isomórfica del óxido de

aluminio (Al_2O_3) el cual es preparado para ser usado como soporte del electrolito. β -alúmina es complementada con iones móviles, como pueden ser Na^+ , K^+ , Li^+ , Ag^+ , H^+ , Pb^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} dependiendo de su aplicación [27].

Sodio β -alúmina ($\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$) es un compuesto no estequiométrico conocido por su transporte de iones Na^+ . La conductividad opera a temperaturas de 250 a 300°C; lo que la hace favorable en comparación con otros electrolitos usados en baterías convencionales como las de ácido sulfúrico e hidróxido de potasio. La estructura cristalina de sodio β -alúmina provee una estructura rígida con canales internos en los cuales las especies iónicas pueden migrar. Los iones son transportados de sitio a sitio a lo largo de esos canales.

En tanto, las baterías de sulfuro de sodio (NaS) consisten en sulfuro como electrodo positivo (cátodo), sodio como electrodo negativo (ánodo), y sodio β -alúmina en forma cerámica como separador de electrodos. En esta batería, a temperatura ambiente, los electrodos son líquidos y el electrolito es sólido. Esta batería se carga y descarga de manera reversible, por lo que la batería de NaS puede ser continuamente usada [28].

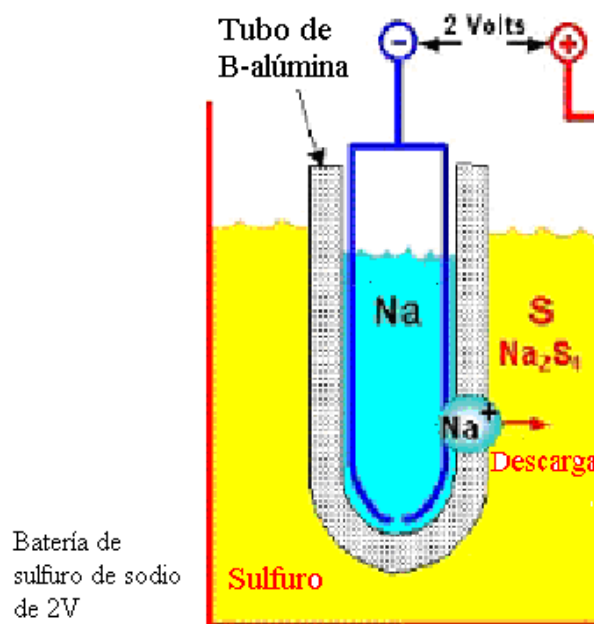
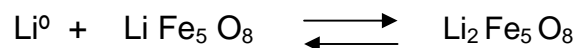


Figura 1.6 Batería de sulfuro de sodio

La batería de sulfuro de sodio fue usada mundialmente durante los años 1970-1980, pero los avances en tecnología para vehículos y razones económicas, causaron la disminución en su uso [29]. En la actualidad se utilizan en gran medida las baterías de ión-litio, donde los electrodos son sólidos.

La característica más representativa de las baterías de ión-litio es que, tanto el electrodo positivo (cátodo) como el electrodo negativo (ánodo), están constituidos por materiales capaces de insertar/desinsertar iones litio en su estructura de forma reversible [30], por ejemplo la reacción del cátodo de LiFe_5O_8 :



Así, la espinela LiFe_5O_8 y la espinela LiMn_2O_4 son empleadas como materiales de cátodo en las baterías de ión-litio. La espinela LiFe_5O_8 también es usada en dispositivos de comunicaciones de microondas y en sistemas de almacenamiento de información (memorias), esto gracias a sus propiedades electromagnéticas [28].

La espinela LiMn_2O_4 se perfila como el mejor material para sustituir al LiCoO_2 que comúnmente es usado como cátodo en baterías de ión-litio comerciales. Ello es debido fundamentalmente a que es menos contaminante y a su reducido precio. Sin embargo, el LiMn_2O_4 sufre una apreciable pérdida de capacidad durante los sucesivos ciclos de carga/descarga [3].

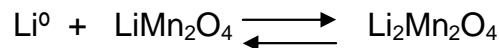
El material que se emplea como ánodo en las baterías de ión-litio comerciales es la espinela $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, esto debido a su bajo potencial redox (1.5V vs Li/Li+), el cual se mantiene prácticamente constante durante los ciclos de carga/descarga [31]. Este compuesto fue sintetizado por el método de sol-gel.

La principal ventaja de utilizar este material como ánodo radica en el hecho de que la batería se hace más segura, ya que evita la formación de dendritas de litio que generalmente se desarrollan cuando se utiliza litio metálico como ánodo. Las dendritas de litio son las ramificaciones que toma el litio metálico, estas dendritas pueden llegar a hacer corto circuito en la batería, y ésta puede hasta incendiarse [15].

1.6 Propiedades electrónicas de los óxidos de litio

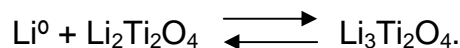
El descubrimiento de que las espinelas de litio $\text{Li}[\text{B}_2]\text{O}_4$ (B = metal catiónico) puede alojar litio en su estructura y que el $[\text{B}_2]\text{O}_4$ proporciona espacios intersticiales para la inserción y desinserción de litio; ha provocado el inicio de una intensa búsqueda por electrodos de espinela estable para baterías recargables de litio. Hay una gran variedad de cationes metálicos de transición que pueden ocupar el sitio B en las espinelas de litio. [29]

El LiMn_2O_4 es la espinela de litio más estudiada. La inserción de litio dentro de LiMn_2O_4 genera un voltaje de circuito abierto de 2.96 V de acuerdo a la reacción de dos fases [30].



En la cual la fase espinela LiMn_2O_4 es transformada en una reacción de primer orden a la sal $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. El incremento en la concentración del ión Mn^{3+} disminuye la simetría de la fase espinela de LiMn_2O_4 ($a = 8.24\text{\AA}$) a simetría tetragonal en la sal de $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($a = 8.007\text{\AA}$ y $c = 9.274\text{\AA}$). La transición de fase causa un aumento de 16% en la relación de los parámetros de red, c/a , de la celda unitaria [18]. Tal cambio anisótropo de longitud en los parámetros de red es también severo para el electrodo receptor el cual mantiene su integridad estructural cíclica. De esta manera, la celda de $\text{Li}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sufre una rápida pérdida capacitiva en un ciclo de 3V. En contraste, la extracción electroquímica del litio de los sitios tetraédricos del LiMn_2O_4 no altera la simetría cúbica de la espinela del electrodo [32].

El óxido de litio titanio, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, tiene propiedades estructurales que lo hacen ideal para ser usado como electrodo para las baterías de litio [31]. El litio es insertado dentro de la estructura de espinela de acuerdo a la siguiente reacción.



Así, el ánodo de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y el cátodo de LiMn_2O_4 se usan en una batería de ión litio [10] como se aprecia en la figura 1.7:

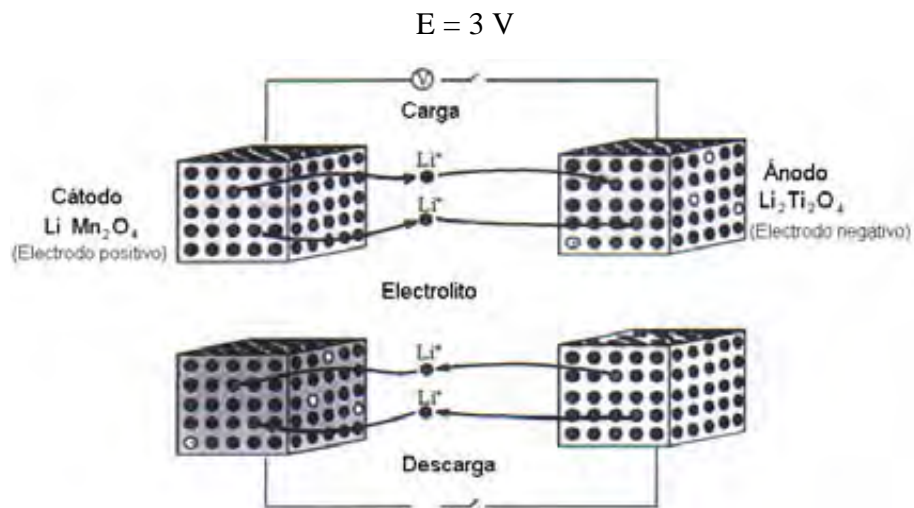


Figura 1.7 Ilustración de la espinela cátodo y espinela ánodo en una celda de ión-litio

Capítulo 2. Métodos de síntesis y técnicas de caracterización

Los métodos de preparación de nanoestructuras son el método sol-gel, el método de reacción en estado sólido y el método de “spray pirólisis”; con los cuales se busca obtener partículas de tamaño nanométrico [33].

La forma de las nanopartículas, así como las propiedades que presentan, dependen del método de síntesis utilizado para su obtención. Una vez obtenidas las nanoestructuras, se procederá al uso de técnicas de caracterización tales como difracción de rayos X (método de polvos), espectroscopía Raman para identificar los compuestos obtenidos y para estudiar su morfología se utilizará microscopía electrónica de barrido.

2.1 Métodos de síntesis

Existen diversas técnicas para la síntesis de partículas de tamaño nanométrico. Ejemplos de estas técnicas el método de sol-gel, de reacción en estado sólido y “spray pirólisis”; entre otros más como la molienda de cristales hasta la obtención de nanopartículas [33].

2.1.1 Método sol-gel

Entre los diversos métodos de síntesis se encuentra el método de sol-gel. Un sol es una suspensión coloidal de partículas (1-100 nm) en un líquido y un gel es un sólido semirígido en el que el disolvente está embebido en una red de material que es coloidal (un sol concentrado) o polimérico [34].

En este método se utilizan solventes acuosos y orgánicos. En solventes acuosos generalmente se parte de sales metálicas como cloruros, acetatos ó nitratos formando un gel a base de hidróxidos. En solventes orgánicos se

parte de alcóxidos de metal, formando un gel polimérico y posteriormente se le aplican tratamientos térmicos para obtener las nanopartículas de óxidos.

Para sintetizar sólidos se prepara en primer lugar un sol de los reactivos. El sol se trata o bien se deja que forme un gel, que se calienta para eliminar el disolvente, descomponer aniones precursores, y permitir el reordenamiento de la estructura del sólido y favorecer la cristalización [3].

De manera general la reacción se realiza en medio acuoso, con precipitación por medio de hidróxido de sodio; el gel obtenido es lavado y secado con posterior calcinación y trituración.

La precipitación directa del ión metálico en solución por adición de hidróxido puede iniciar la formación de gel y entonces de precipitados ultrafinos. Después, el lavado retira los iones que quedaron en solución y estos son retirados al quitar el exceso de agua.

Posteriormente, el secado y la deshidratación usualmente causan el colapso de las estructuras porosas, y pérdida del área superficial. Esto puede ocurrir porque el solvente agua al evaporarse abandona los poros causando un compactamiento del material. El producto resultante es duro y vitrioso (no es nanofase) y es llamado aerogel [2].

Para preservar la textura del gel húmedo, la interfase vapor debe ser eliminada durante el proceso de secado. Es por ello, que después de ser lavado se retira el exceso de agua y se deja secar a temperatura ambiente para la evaporación del agua que pudiera quedar [3].

Posteriormente a los geles secos se les aplica un tratamiento térmico para obtener las nanopartículas deseadas. Los tratamientos térmicos dependerán de cada sistema y las temperaturas pueden ser variadas [35].

2.1.2 Método “spray pirólisis”

El método de síntesis denominado “spray pirólisis” es comúnmente usado para la obtención de compuestos en tamaño nanométrico. Este ingenioso método complicado forma diminutas gotas de solución de la sal por medio de nebulización. Las gotas son entonces sometidas a un flujo de gas caliente. Como las diminutas gotas tienen flujo, cuando son calentadas son enviadas hacia arriba, causando primeramente la evaporación del solvente y entonces se realiza la reacción química [3].

Una ventaja de esta aproximación incluye el control del tamaño de partícula mediante el ajuste de la concentración de la solución y por el procedimiento de nebulización. Otra ventaja es que cada partícula puede ser multicomponente con pequeña o no segregación [5].

Un ejemplo típico puede ser demostrado en la preparación de $Gd_3Fe_5O_{12}$ en forma de nanopartícula. La preparación de este compuesto comienza con la solución de $Gd(NO_3)_{3(aq)}$ y el $Fe(NO_3)_{3(aq)}$ mezclados en una relación de 3:5 para Gd:Fe. La concentración de la solución puede ser variada para el control del tamaño final de las partículas [2].

El aparato de spray pirolisis incluye un nebulizador, formador de aerosol, secador, y colector. Este aparato proporciona muy altas temperaturas, arriba de 800°C. Usualmente, el nitrógeno es empleado como flujo de gas, aunque, en ocasiones el oxígeno es agregado como agente oxidante cuando es deseado [30].

2.1.3 Método reacción en estado sólido

Probablemente el método más empleado para la preparación de sólidos cristalinos es la reacción directa, en estado sólido. Los sólidos por lo general no reaccionan juntos a baja temperatura; para que la reacción se lleve a cabo se necesitan temperaturas superiores y escalas de tiempos considerables [2].

Inicialmente los reactivos que generalmente son óxidos, son pesados en las cantidades requeridas, posteriormente estos son mezclados y triturados en un mortero de ágata; el mortero de ágata es preferible a uno de porcelana por que no contamina la mezcla, no tiene poros en su superficie y es fácil de limpiar después de ser usado [14].

Para la subsecuente reacción a altas temperaturas, es necesario un crisol de porcelana que sea químicamente inerte a la reacción en las condiciones de calor usadas. En lugar del crisol de porcelana se puede emplear un crisol de platino, ya que soporta temperaturas de hasta 1700°C [2].

2.2 Técnicas de caracterización

Una vez sintetizados los compuestos se procede a caracterizarlos para comprobar su composición química, su estructura cristalina y su morfología. Así, la caracterización de las sustancias cristalinas se consigue mediante la utilización conjunta de técnicas de difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia Raman, junto con otras, tales como análisis térmico, medidas magnéticas, etc.

2.2.1 Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X fueron descubiertos por Roentgen en 1895. Los rayos X son radiaciones electromagnéticas de longitud de onda próxima a 1 Å. Se producen cuando partículas cargadas de alta energía (electrones acelerados a 30 kV) colisionan con la materia. Los espectros de rayos X que se producen tienen dos componentes, una absorción amplia de longitudes de onda, llamada "radiación blanca", y un determinado número de longitudes de onda monocromáticas [36].

Para la difracción se utilizan rayos X monocromáticos. Un filamento de tungsteno calentado se constituye como cátodo, con una diferencia de potencial de 30 kV respecto al ánodo, hecho de cobre, con lo que se emiten los rayos X. El tubo de rayos X está en vacío, para evitar la oxidación del cátodo. Los rayos X "salen" por "ventanas" de berilio. Los elementos de mayor peso atómico absorben los rayos X (como el plomo, que se utiliza como pantalla protectora), mientras que el berilio los deja pasar sin dificultad.

En 1912, Laue sugirió que los cristales actuaban frente a los rayos X como redes de difracción tridimensional, dado que el espacio entre los átomos es comparable a la longitud de onda de estas radiaciones. En 1913, esta

predicción fue comprobada al observar que los cristales dan imágenes de difracción sobre placas fotográficas [37,38].

Una muestra cristalina (polvos, monocristal) situado entre una fuente de rayos X (que se hace pasar por un colimador para dar un haz fino) y una placa fotográfica produce un punto oscuro, originado por el haz de rayos X no difractado, rodeado por una imagen simétrica de puntos causados por la difracción del haz de rayos X por el cristal. El modelo producido depende de la disposición geométrica de los átomos en el cristal.

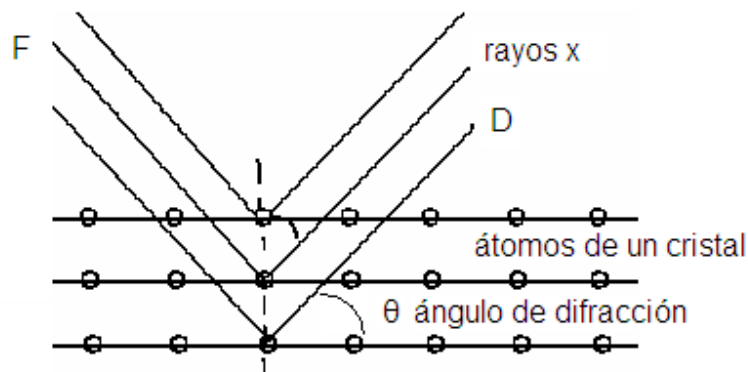


Figura 2.1 Difracción de un haz de rayos X en las capas de átomos de una muestra cristalina

La aproximación de Bragg a la difracción considera los cristales como una serie de capas o planos superpuestos, de modo que cada uno de ellos actúa como un espejo semi-transparente, de modo que parte de los rayos X se reflejan y otros se transmiten y son reflejados por los planos siguientes [36].

Si se imagina que un haz monocromático de rayos X incidiendo sobre un cristal con un ángulo θ , algunos rayos serán difractados por las capas de átomo del cristal como se muestra en la figura. El frente de onda F consta de un haz de rayos en fase. El frente de onda después de la difracción es D. El rayo se

difractará sin anularse por interferencia solo cuando la longitud recorrida es igual a un número entero de longitudes de onda ($n\lambda$) o

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{ley de Bragg})$$

La ley de Bragg permite calcular la distancia entre capas (d) si se conoce la longitud de onda λ y se mide el ángulo θ . De la misma forma se puede determinar la longitud de onda de un haz monocromático de rayos X utilizando un cristal con una distancia entre planos conocidos [2].

El dispositivo experimental de difracción de rayos X fundamentalmente tiene:

- la fuente de radiación monocromática de rayos X
- la muestra (monocristal, polvo o sólido en general)
- el detector de radiaciones



Figura 2.2 Fotografía de un difractómetro de Rayos X de polvos

Los métodos experimentales más importantes son:

- El método de polvos
- El método de Debye - Scherrer
- El método difractométrico

De los métodos experimentales anteriores el más empleado es el método de polvos. Los polvos son un conjunto de millones de partículas sólidas y diminutas que pueden ser cristales. La difracción de rayos X en polvos indica los compuestos cristalinos o fases que están presentes [4].

El difractómetro de polvo suele tener un contador Geiger conectado al registrador gráfico. Generalmente, el contador "barre" en un intervalo de valores de ángulo a una velocidad angular constante. El gráfico resultante suele ser lineal en ángulo y los valores del espaciado d interplanar se calculan mediante la aplicación de la ley de Bragg. Las intensidades se miden a partir de las alturas o de las áreas de los picos, dados en el diagrama de difracción o también llamado difractograma [39].

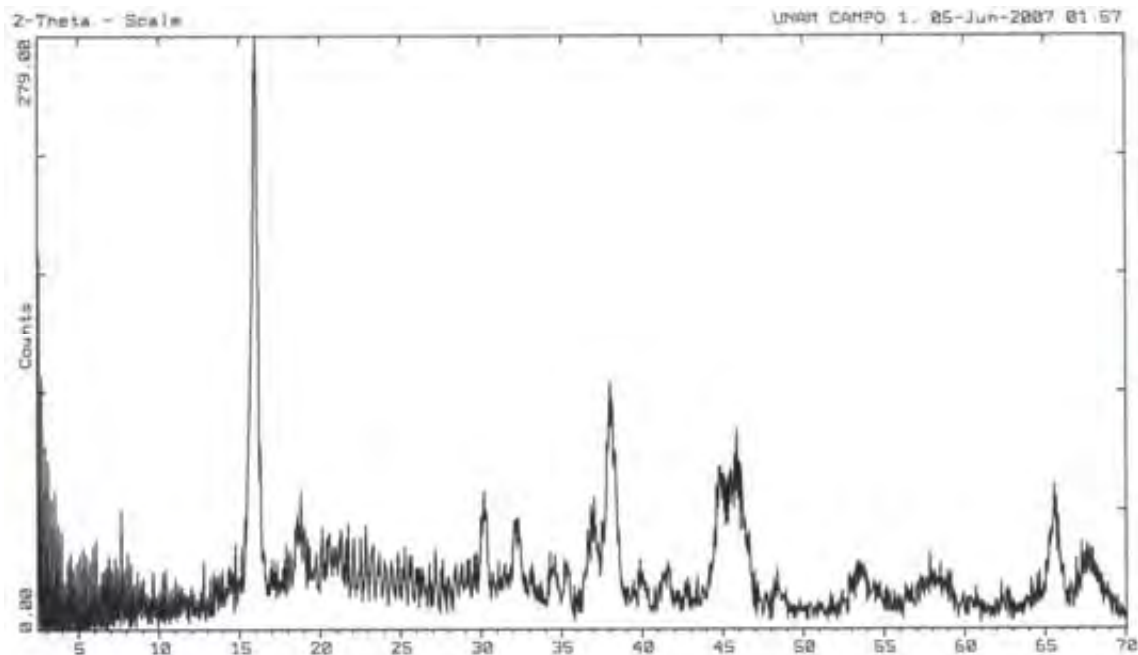


Figura 2.3 Ejemplo de un difractograma

El diagrama de difracción está determinado por dos factores:

- el tamaño y forma de la celda unidad,
- el número atómico y posiciones de los diversos átomos de la celda.

La intensidad de las líneas de difracción dependen de:

- la naturaleza del átomo dispersante de la radiación
- la cantidad de átomos dispersantes presentes en la red cristalina

La muestra se suele preparar espolvoreándola sobre una placa de vidrio o comprimiendo el polvo. Debe evitarse la formación de agregados orientados, especialmente en el caso de sustancias laminares, a menos que se haga a propósito [40].

Para la identificación se utiliza el Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA), también conocido como fichero JCPDS, el cual es una base de datos y que contiene los diagramas de difracción de diversos materiales [72].

2.2.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman emplea el efecto de dispersión Raman para el análisis de los materiales. La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente [42]. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones (la luz dispersada).

Existen dos tipos básicos de dispersión [43]:

Elástica. Misma frecuencia (longitud de onda) que la luz incidente, llamada dispersión Rayleigh.

Inelástica. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja (longitud de onda mayor) y la que tiene frecuencia más alta (longitud de onda más corta) que la luz incidente.

Es a la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman y, por lo tanto, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Raman Stokes [43]. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente, y se le llama dispersión Raman anti-Stokes [43]. En la dispersión Rayleigh (misma frecuencia) no hay cambio en la energía de la luz incidente (Figura 2.4).

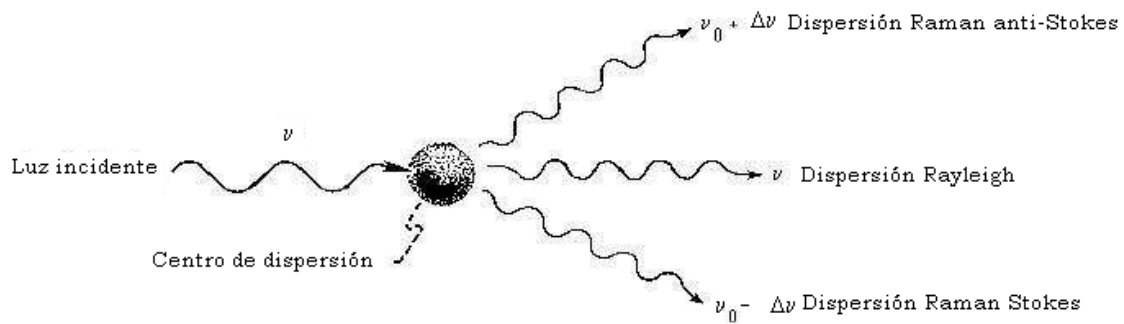


Figura 2.4 Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada

La frecuencia de la luz dispersada de una molécula puede ser cambiada según las características estructurales de los enlaces moleculares. La diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la incidente es independiente de la longitud de onda de la luz incidente [44].

La intensidad de la luz dispersada depende de los siguientes factores:

- 1.- El tamaño de la partícula o molécula iluminada.
- 2.- La posición de observación. La intensidad dispersada es una función del ángulo con respecto al haz incidente.
- 3.- La frecuencia de la luz incidente.
- 4.- La intensidad de la luz incidente.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula. Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular [46,47].

Fue 1928, cuando Chantry V. Raman descubrió el efecto que ahora lleva su nombre y se creyó que esta técnica podría ser aplicada al campo analítico.

Esto no fue así, debido a las limitaciones tecnológicas de aquella época. En particular, no se contaba con fuentes luminosas de intensidad adecuada y, además, la fluorescencia producida en la mayoría de los materiales estudiados ocultaba la señal Raman. Con el advenimiento de los láseres se resolvió el primer problema y aunque Chantry y Gebbie [43] sugirieron, en 1964, la utilización de láseres en el infrarrojo para disminuir o eliminar la fluorescencia, no fue sino hasta 20 años después que esto fue técnicamente posible.

En la actualidad se puede obtener el efecto Raman utilizando un sistema de espectroscopía Raman que tiene como componentes principales la fuente de iluminación de la muestra, un colector de la luz dispersada (espejo), el interferómetro y un sistema de detección consistente en un detector, un amplificador y un dispositivo de salida.

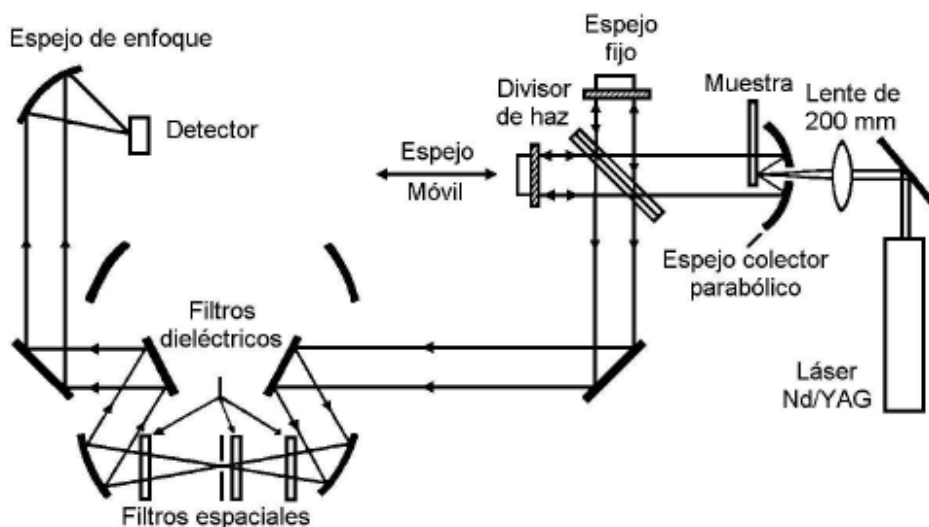


Figura 2.5 Diagrama óptico de un espectrómetro Raman

La Figura 2.5 muestra un diagrama de la óptica usada en un espectrómetro Raman. Se observa que la radiación del láser se dirige a la muestra por medio de una lente y un espejo parabólico recoge la luz dispersada haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y otro fijo) que componen la parte interferométrica.

La fuente de luz usada puede ser un láser Nd:YAG, el cual tiene una línea a 1064 nm (9395 cm⁻¹). El uso de este láser en el infrarrojo cercano (NIR) hace que la intensidad de la luz dispersada sea 16 veces menor que cuando se usa un láser en el visible de 514.5 nm [4,5]. La máxima potencia del láser es de alrededor de 5W, sin embargo generalmente se usa una potencia de 1W [45].

El módulo donde se coloca la muestra utiliza un sistema de retrodispersión con geometría de 180°.

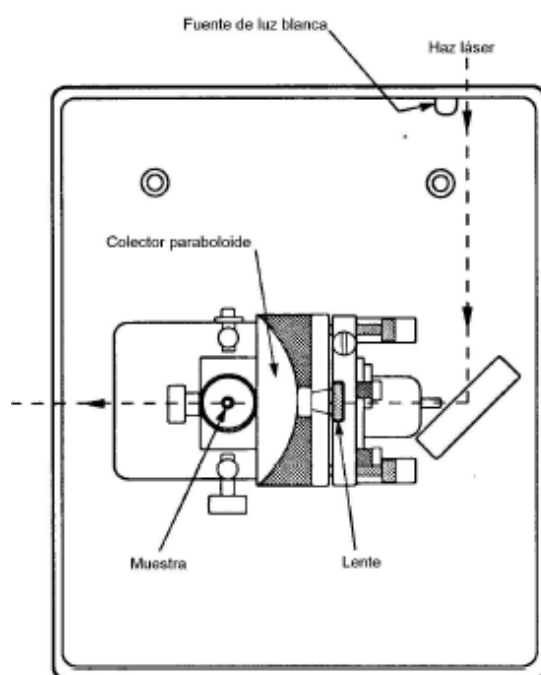


Figura 2.6 Módulo de la muestra

El haz láser se dirige desde la izquierda mediante un espejo plano para que una lente de silicio, de distancia focal grande, lo enfoque en la muestra. El haz enfocado tiene un diámetro aproximado de 50 μm [47].

Para polvos se usa un tubo de resonancia magnética nuclear o un tubo capilar de pyrex; esta técnica es de mucha ayuda cuando se tiene una cantidad pequeña de muestra. La Figura 2.7 ilustra como se coloca la muestra.

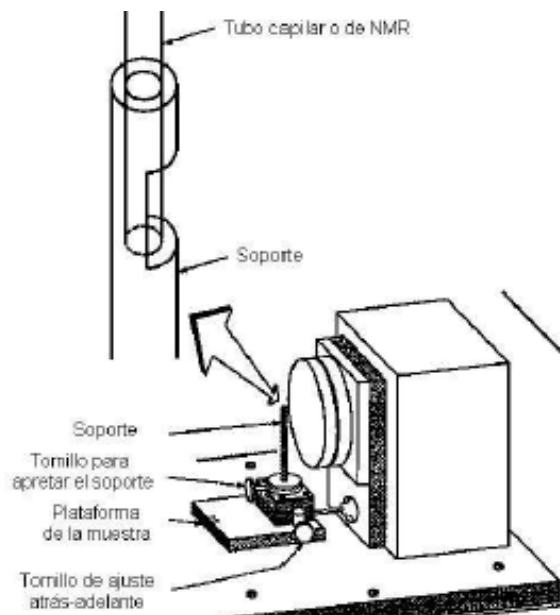


Figura 2.7 Dibujo de la colocación de la muestra

La radiación dispersada por la muestra es recogida por un espejo parabólico y dirigida a un filtro, para después llegar al espectrómetro FT-IR.

Un interferómetro se usa para medir todas las frecuencias ópticas simultáneamente; también modula la intensidad de las frecuencias individuales de la radiación antes de llegar al detector.

Para detectar la radiación se pueden usar distintos detectores. El detector más usado en los instrumentos Raman es el de arsenuro de indio y galio (IGA, indium galium arsenide) [48]. Un detector de 1 mm tiene un nivel de ruido del orden de 10-14 o menor cuando es enfriado. Otro detector es el de germanio (Ge) de muy alta pureza. El nivel de ruido en este detector se aproxima a 10-15 y pueden obtenerse espectros hasta 3500 cm^{-1} . Desgraciadamente, es susceptible a la radiación cósmica y por tanto se debe de proteger de dicha radiación para obtener una señal adecuada [47].

Ejemplos de la espectroscopía Raman son la variación de un espectro al cambiar la concentración en una mezcla de ácido acetilsalicílico (AAS) y ácido cítrico (AC). De hecho, contando con los espectros de AAS y AC puros, la espectroscopía Raman permite una determinación expedita de las concentraciones de estos compuestos en diversos productos medicinales [48].

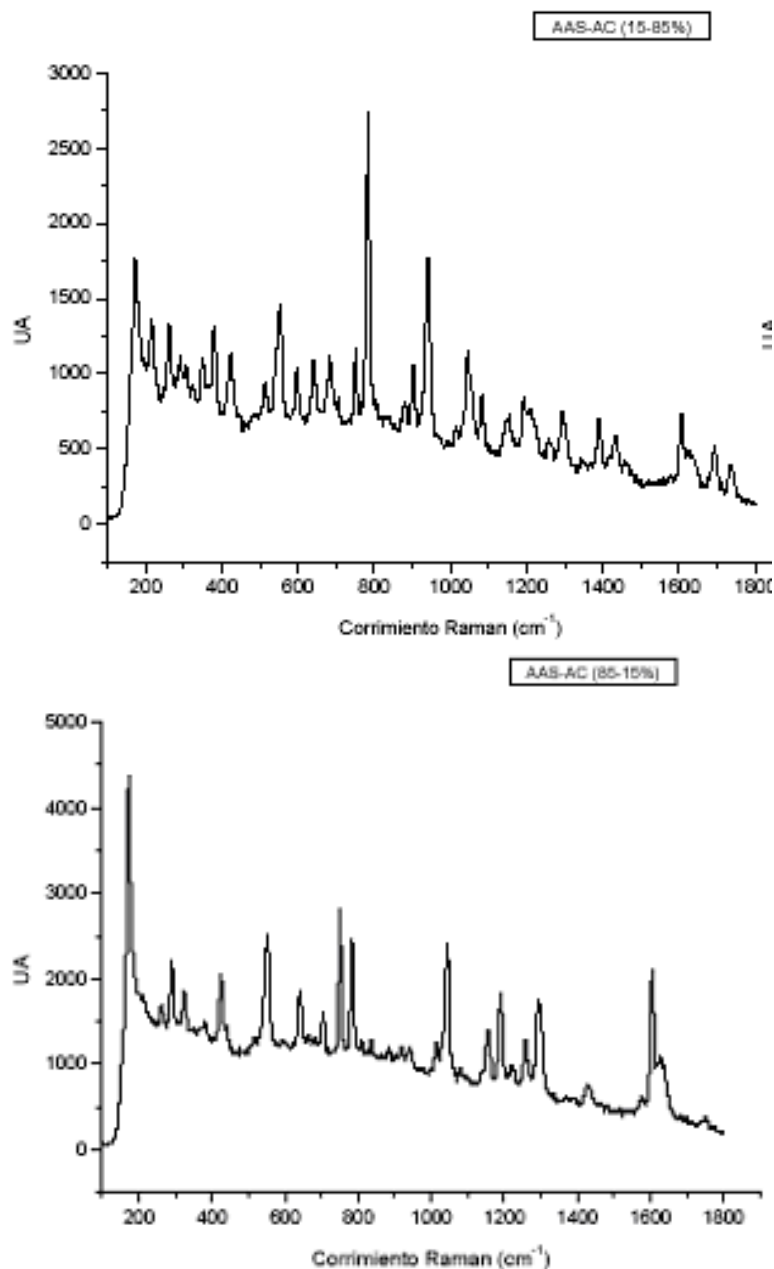


Figura 2.8 Espectros Raman de dos mezclas de ácido acetilsalicílico y ácido cítrico con distintas proporciones de cada componente

2.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado [49].



Figura 2.9 Fotografía de un microscopio de Barrido electrónico (SEM)

Este microscopio usa electrones y no “luz” para formar una imagen. La imagen se forma al incidir un haz de electrones sobre una muestra determinada. En el microscopio electrónico de barrido las muestras cuando no son conductoras son recubiertas con una capa de metal delgado a veces oro. Así, al incidir los electrones sobre la muestra, esta emite una serie de señales que permiten ser transformadas en imagen. Un detector mide la cantidad de electrones enviados

que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones proyectados en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio [50].

Este microscopio tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEMs sólo requieren que las muestras sean conductoras [4].

La figura 2.10 muestra los componentes de un microscopio electrónico de barrido, el cual tiene como parte principal la denominada columna de electrones, la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

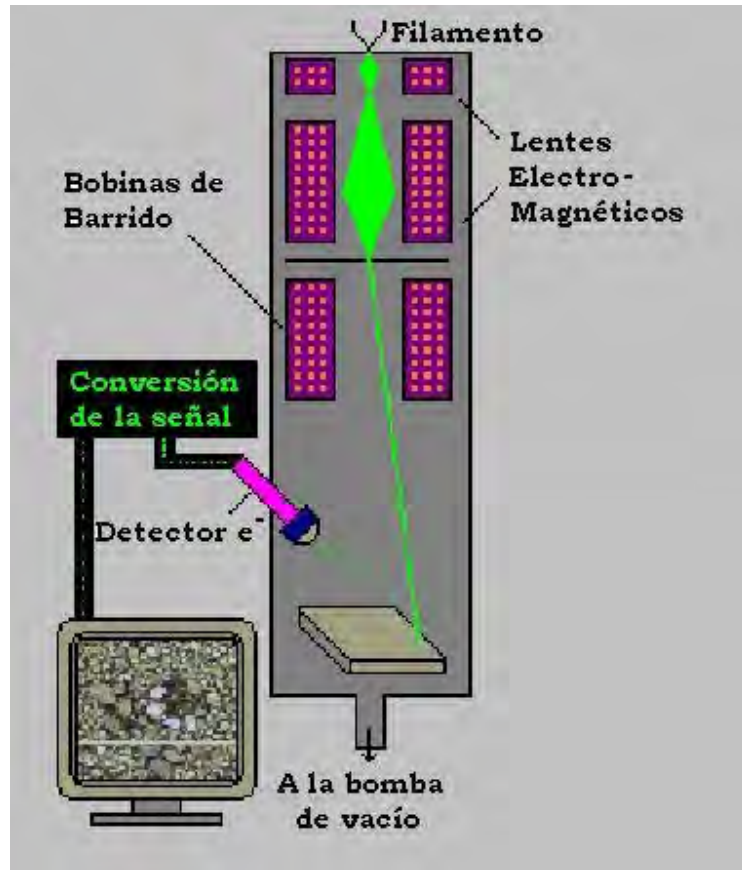


Figura 2.10 Representación de los componentes de un microscopio electrónico de barrido (SEM)

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc [4].

El microscopio electrónico de barrido tiene diversas aplicaciones, que van desde la industria petroquímica o la metalurgia hasta la medicina forense y biología. Sus análisis proporcionan datos como textura, tamaño y forma de la muestra [2].

Capítulo 3. Trabajo Experimental

La parte experimental de esta tesis se realizó en el laboratorio de materiales cerámicos en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1.

Los cálculos para la síntesis de las nanoestructuras se muestran en el anexo (a) en la pág. 64.

Los materiales, los reactivos y los equipos usados en la parte experimental son:

Reactivos

- nitrato de litio (LiNO_3)
- isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)
- 2-metoxietanol
- hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 1M
- dióxido de titanio (TiO_2)
- acetato de manganeso ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$)
- óxido de manganeso (IV) (MnO_2)
- óxido de manganeso (III) (Mn_2O_3)
- cloruro férrico (FeCl_3)
- acetato de litio $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- acetato férrico ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$)
- acetato de litio ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Todos de marca Sigma-Aldrich 98-99% pureza

- agua destilada

Material empleado

- vasos de precipitados de 50ml
- espátula
- pipeta graduada de 5ml
- probeta graduada de 20ml
- pipeta volumétrica de 1ml

- pH-metro
- piceta con agua destilada
- cristalizador
- crisol de porcelana

Equipo empleado

- balanza analítica
- agitador magnético
- barra magnética
- estufa eléctrica
- mufla eléctrica

Equipos de medición

Los patrones de difracción se obtuvieron de un difractómetro Siemens D5000, empleando radiación K_{α} de Cu (1.5406Å), la intensidad de la difracción fue obtenida en un intervalo de $2.5 - 70^{\circ}$ para 2θ .

Los espectros Raman, de 100 a 900 cm^{-1} fueron obtenidos de un espectrómetro Raman Nicolet Almega XR Dispersivo, con un haz de excitación láser de Nd:YVO₄ 532 nm y potencia incidente de 10 mW.

Las micrografías de las nanoestructuras se obtuvieron de un microscopio (TEM) JEOL 1200 EXII operado a 60 kV, mediante la disposición de una gota de dispersión coloidal de las nanopartículas sobre una rejilla de Cu de 300 divisiones, cubierta con carbón.

3.1 Síntesis de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

3.1.1 Método sol-gel

Para preparar la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método sol-gel se partió de nitrato de litio (LiNO_3) e isopropóxido de titanio ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) ambos reactivos de grado analítico. Se mezclaron en un vaso de precipitados de 50 ml, 0.794 g de nitrato de litio en 20 ml de 2-metoxietanol como disolvente con 3.42 ml de isopropóxido de titanio, a esa mezcla se le agitó por 30 minutos. A esta mezcla se le agregó 1ml de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 1 M, obteniéndose un gel de color blanco. El gel obtenido fue secado en un cristizador a temperatura ambiente. Posteriormente el producto (sólido) obtenido se colocó en un crisol de porcelana y se le aplicaron diferentes tratamientos térmicos en una mufla. El primero fue de 200°C , 400°C , 500°C , 600°C , 700°C por 2 horas a cada temperatura.

La figura 3.1 muestra el esquema de reacción química empleado:

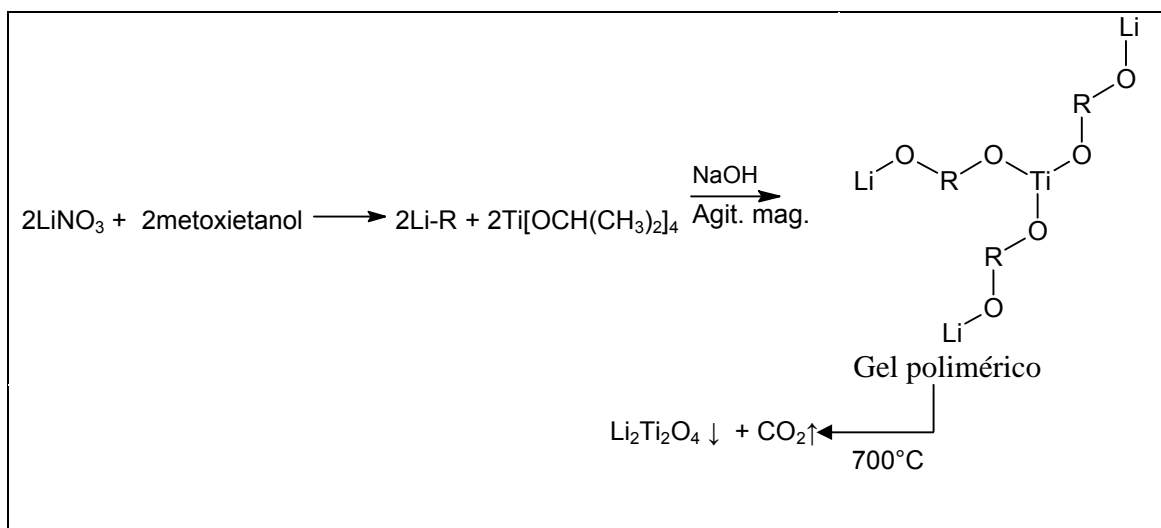


Figura 3.1 Esquema de la reacción química propuesta para la obtención de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método sol-gel

3.1.2 Método reacción en estado sólido

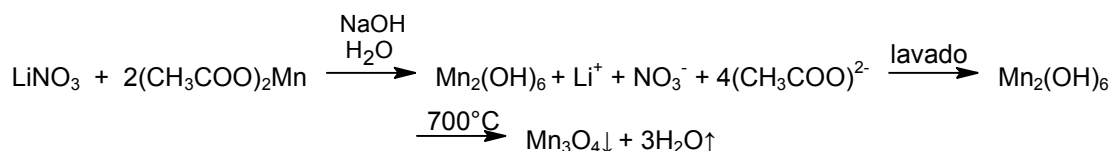
Para preparar la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método reacción en estado sólido se partió de nitrato de litio (LiNO_3) y dióxido de titanio (TiO_2) de grado analítico. Se mezclaron en un crisol de porcelana 0.794 g de nitrato de litio con 0.920 g de dióxido de titanio; después se colocaron en la mufla dando tratamientos térmicos a 500°C , 600°C y 700°C por 2 horas a cada temperatura.

3.2 Síntesis de $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$

3.2.1 Método sol-gel

Para preparar la espinela de LiMn_2O_4 por el método sol-gel se partió de nitrato de litio (LiNO_3) y acetato de manganeso ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$) grado analítico. Se pesaron en vasos de precipitados de 50 ml, 1.305 g de acetato de Manganeso y 0.381 g de nitrato de litio que se disolvieron por separado en 10 ml de agua destilada. A esta mezcla de soluciones se le agregó 1.5 ml de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 1M y se formó un gel de color café a un $\text{pH}=9.5$. Este gel se lavó tres veces con agua destilada y fue colocado en un cristizador para secarse en estufa a 60°C por 3 horas. Una vez seco fue colocado en un crisol de porcelana y se llevo a 500°C , 600°C y 700°C por 2 horas a cada temperatura en una mufla.

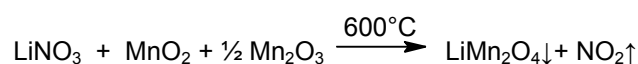
Se propone la siguiente reacción química:



3.2.2 Reacción en estado sólido.

Para preparar la espinela de LiMn_2O_4 por el método reacción en estado sólido se partió de los reactivos nitrato de litio (LiNO_3), óxido de manganeso (IV) (MnO_2) y óxido de manganeso (III) (Mn_2O_3) grado analítico. Se mezclaron en un crisol de porcelana, 0.381 g de nitrato de litio con los óxidos de manganeso; 0.480 g de MnO_2 y 0.425 g de Mn_2O_3 . A esta mezcla se le aplicaron tratamientos térmicos de 400°C por 2h, 500°C por 2 h y de 600°C por 2 h.

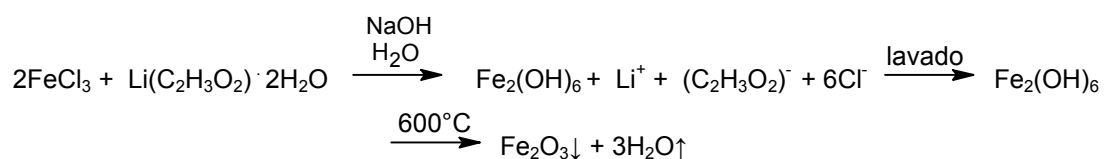
Se propone la siguiente reacción química:



3.3 Síntesis de LiFe_5O_8

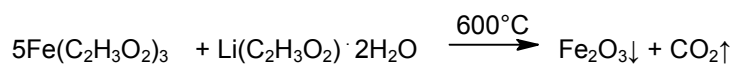
3,3,1 Método sol-gel

Para preparar la espinela de LiFe_5O_8 por el método sol-gel se partió de los reactivos cloruro férrico (FeCl_3) y acetato de litio $\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ ambos de grado analítico. Se preparó en un vaso de precipitados de 50 ml una solución de FeCl_3 pesando 1.958 g de cloruro férrico y agregando 10 ml de agua destilada. Se preparó también en un vaso de precipitados de 50 ml una solución de acetato de litio pesando en una balanza analítica 0.246 g de acetato de litio y disolviéndolos con 10 ml de agua. Se mezclaron las dos soluciones y se agregaron 1.5 ml de hidróxido de sodio (NaOH) de concentración 1M hasta formar un gel de color café oscuro. Este gel se lavó tres veces con agua destilada y se dejó secar en un cristizador a temperatura ambiente por una semana. Una vez seco se colocó en un crisol de porcelana y se le aplicaron tratamientos térmicos en una mufla eléctrica a 400°C , 500°C y 600°C por 2 horas a cada temperatura. Se propone la reacción química:



3.3.2 Reacción en estado sólido

Para preparar la espinela de LiFe_5O_8 por el método reacción en estado sólido se partió de los reactivos acetato férrico ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$) y acetato de litio ($\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de grado analítico. Se mezclaron en un vaso de precipitados de 50 ml 0.246g de acetato de litio con 2.099 g de acetato férrico. Posteriormente esta mezcla se colocó en un crisol de porcelana y la mezcla es tratada térmicamente en una mufla eléctrica a 600°C , 700°C y 800°C por 2 horas a cada una. Se propone la reacción química:



Capítulo 4. Resultados y discusión

4.1 Difractogramas

4.1.1 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

Ruta de síntesis sol-gel

La figura 4.1 muestra los difractogramas de la evolución térmica del producto obtenido.

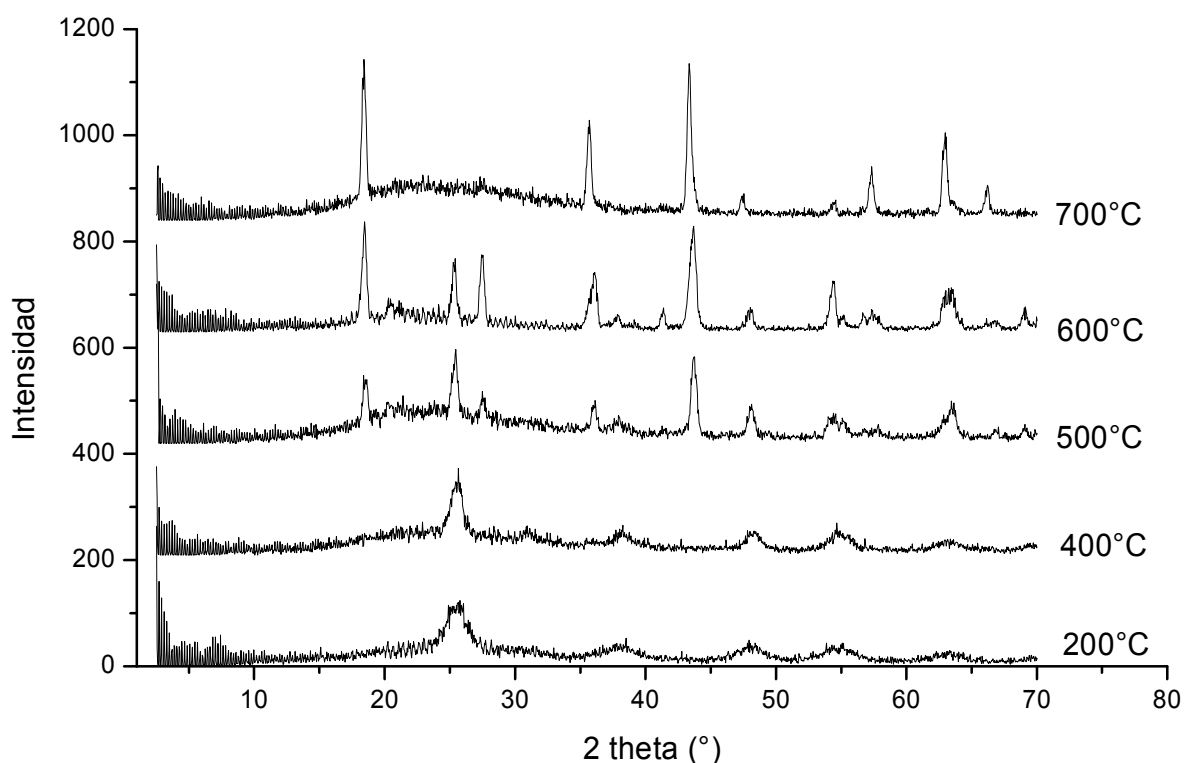


Figura 4.1 Difractogramas de la evolución de los tratamientos térmicos para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

El compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ se obtuvo a una temperatura de 700°C por 2 horas; esto se puede observar en la figura 4.2 que muestra la identificación de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ en el difractograma.

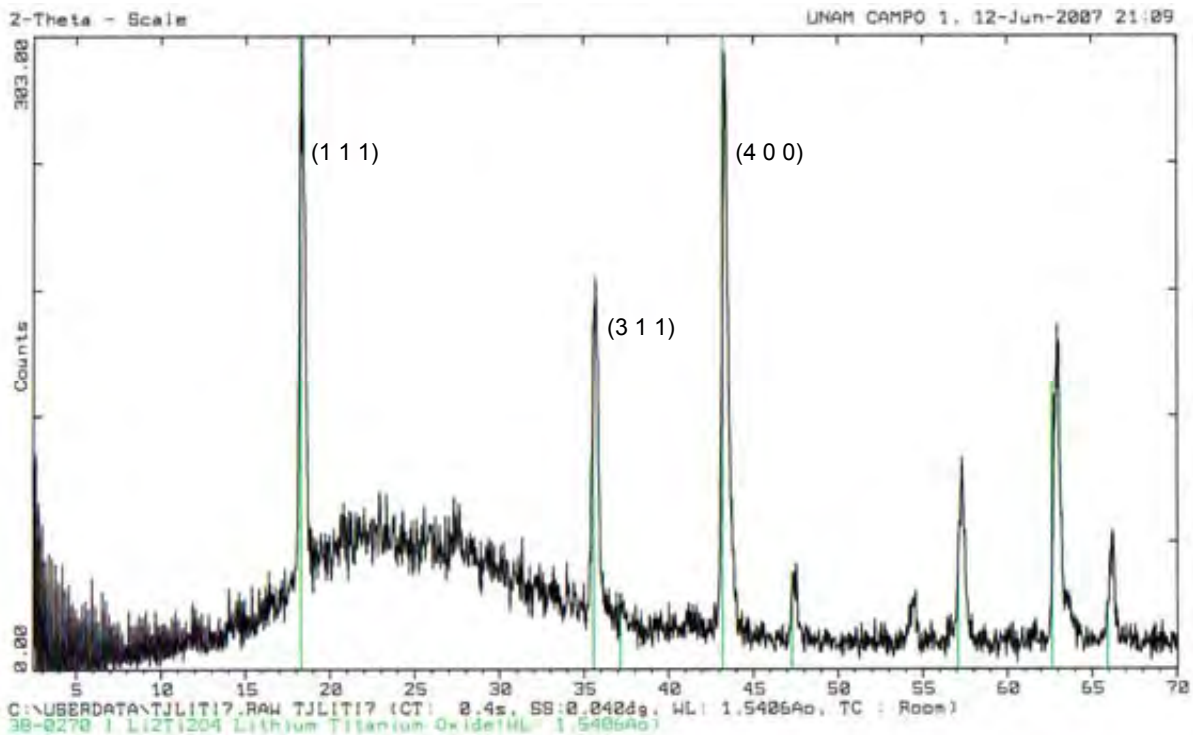


Figura 4.2 Difractograma de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ obtenido a 700°C por el método de sol-gel con identificación del compuesto

En el difractograma de la figura 4.2 se puede identificar una fase única que se identifica con número de tarjeta 38-0270 en el fichero JCPDS que corresponde a la fase $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ la cual se representa por el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ con parámetros de red de: $a = b = c = 8.3785 \text{ \AA}$.

Con estos datos de difracción, y con la ecuación de Scherrer, se calculó el tamaño de partícula utilizando las reflexiones 111, 311 y 400 que presentan intensidades altas [11].

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \text{ ecuación de Scherrer} \dots \dots \dots (4.1)$$

donde t es tamaño de partícula, k es una constante, λ es la longitud de onda de la radiación X [$k_\alpha \text{ Cu}$]=1, β es el ancho de los picos de difracción, θ es el ángulo de Bragg.

Para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ a 700°C el tamaño promedio de partícula fue de 32.734 nm. (véase Anexo (b) pág. 67)

Ruta de síntesis reacción en estado sólido

La figura 4.3 muestra el difractograma del producto resultante de esta reacción química llevada a 700°C por dos horas.

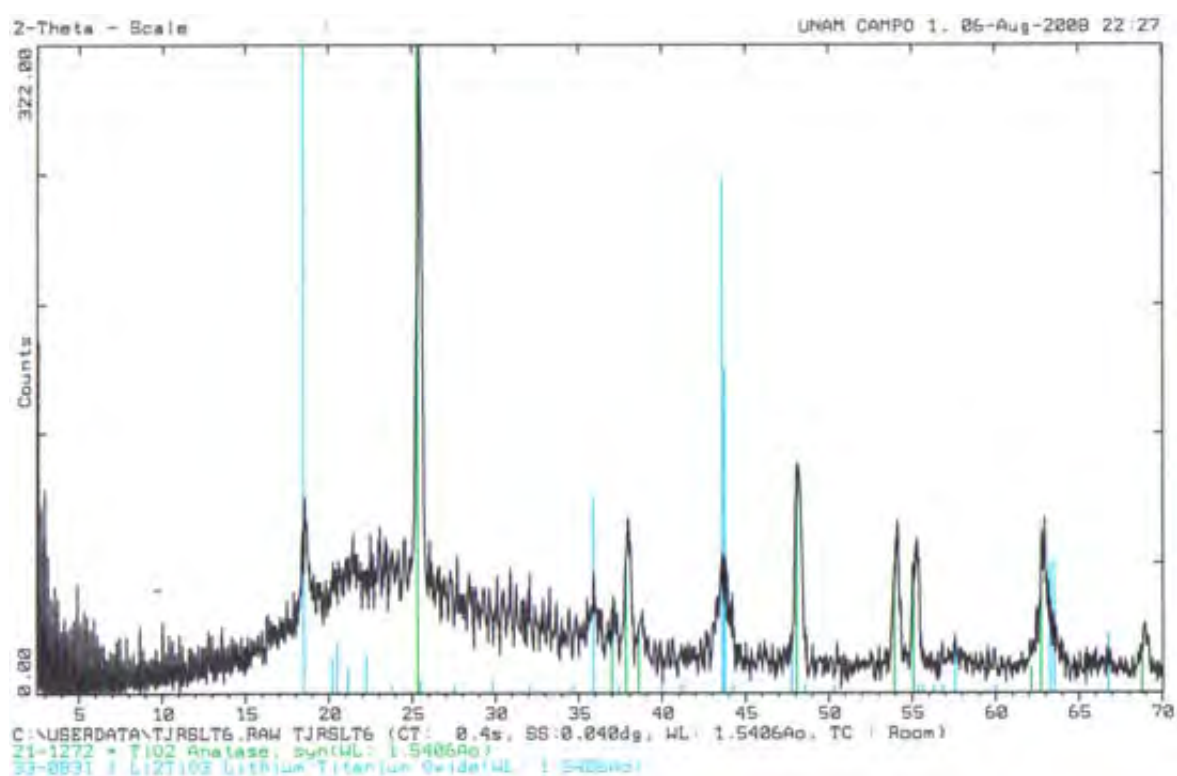


Figura 4.3 Difractograma del producto obtenido a 700°C por el método de reacción en estado sólido

En este difractograma se aprecia la formación de TiO_2 (Anatasa) y del Li_2TiO_3 , según se identifica con las tarjetas 21-1272 y 33-0831 del fichero JCPDS. No fue posible la obtención de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por esta ruta de síntesis a esta temperatura.

4.1.2 Li Mn₂O₄

Ruta de síntesis: sol-gel

Con este método de síntesis no es posible obtener el compuesto deseado con estructura de espinela LiMn₂O₄, se obtiene Hausmanita (Mn₃O₄) según la identificación del difractograma mediante la tarjeta 24-0734 del JCPDS, como se muestra en la figura 4.4.

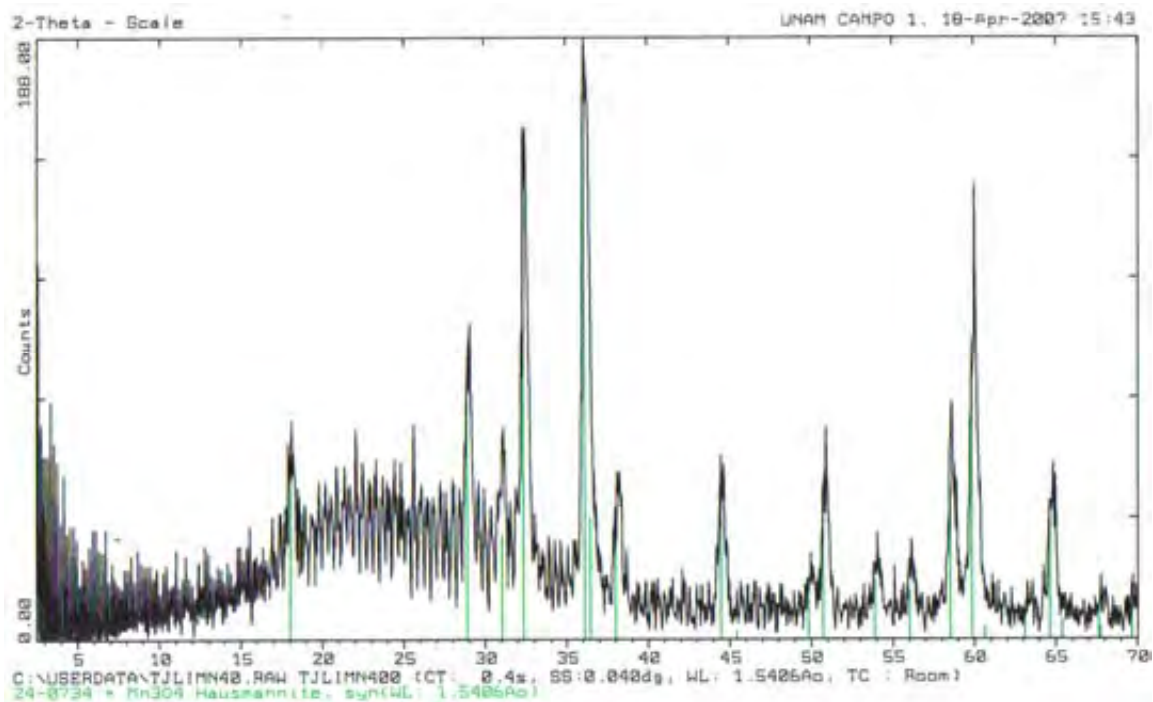
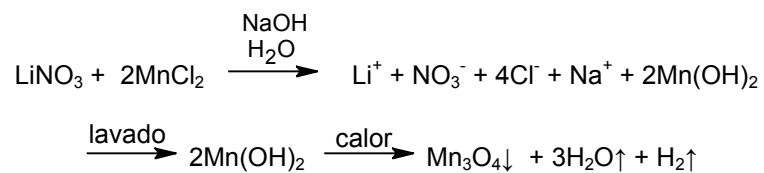


Figura 4.4 Difractograma de Mn₃O₄ obtenido a 700°C por el método sol-gel

Por lo que la reacción química propuesta es:



Se observa también una fase amorfa no identificada y que se presume sea un compuesto de litio.

Ruta de síntesis: reacción en estado sólido

La figura 4.5 muestra los difractogramas de la evolución térmica de LiNO_3 con MnO_2 y Mn_2O_3 llevados a 400°C , 500°C y 600°C por dos horas a cada temperatura.

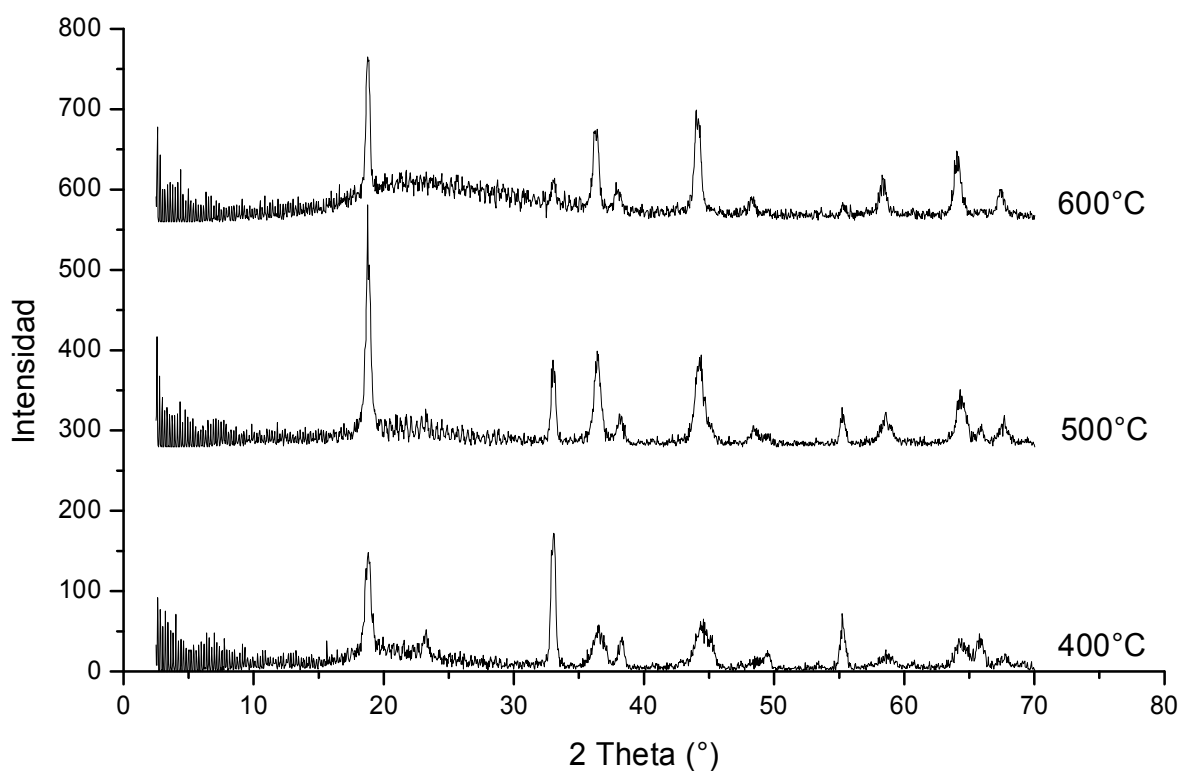


Figura 4.5 Evolución térmica de los difractogramas de LiMn_2O_4 obtenido por el método de reacción en estado sólido

La espinela de LiMn_2O_4 se obtuvo a 600°C como lo muestra el difractograma de la figura 4.6.

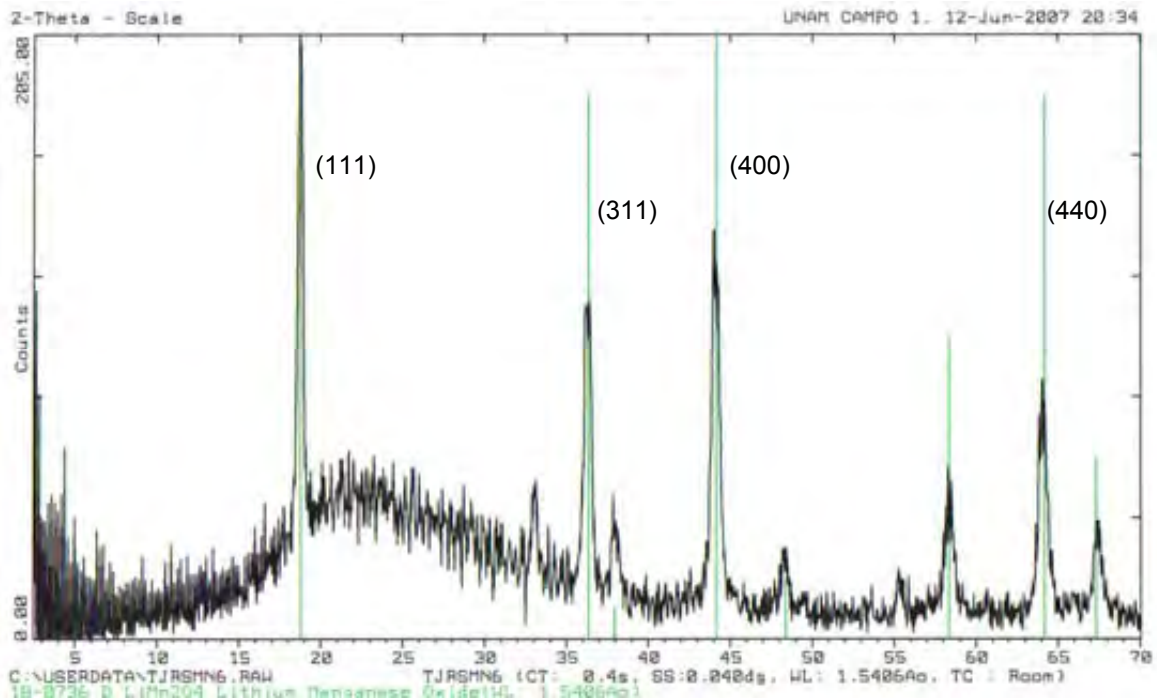
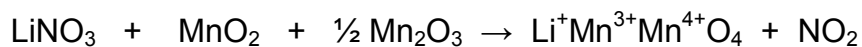


Figura 4.6 Difractograma con identificación de la muestra de $\text{Li Mn}_2\text{O}_4$ obtenida a 600°C por el método de reacción en estado sólido

Se observa una fase única identificada con el número de tarjeta 18-0736 del JCPDS que muestra ser una estructura de espinela con parámetros de red $a = b = c = 8.24 \text{ \AA}$.

Se propone la siguiente reacción química:



El tamaño de partícula se obtiene con estos datos de difracción y la ecuación de Scherrer (ecuación 4.1 pág. 45).

Obteniéndose un promedio de tamaño de partícula de 25.19nm. (véase anexo (c) pág. 69)

4.1.3 $\text{Li Fe}_5 \text{O}_8$

Las figuras 4.7 y 4.8 muestran los difractogramas de los polvos obtenidos mediante las rutas de síntesis sol-gel y reacción en estado sólido.

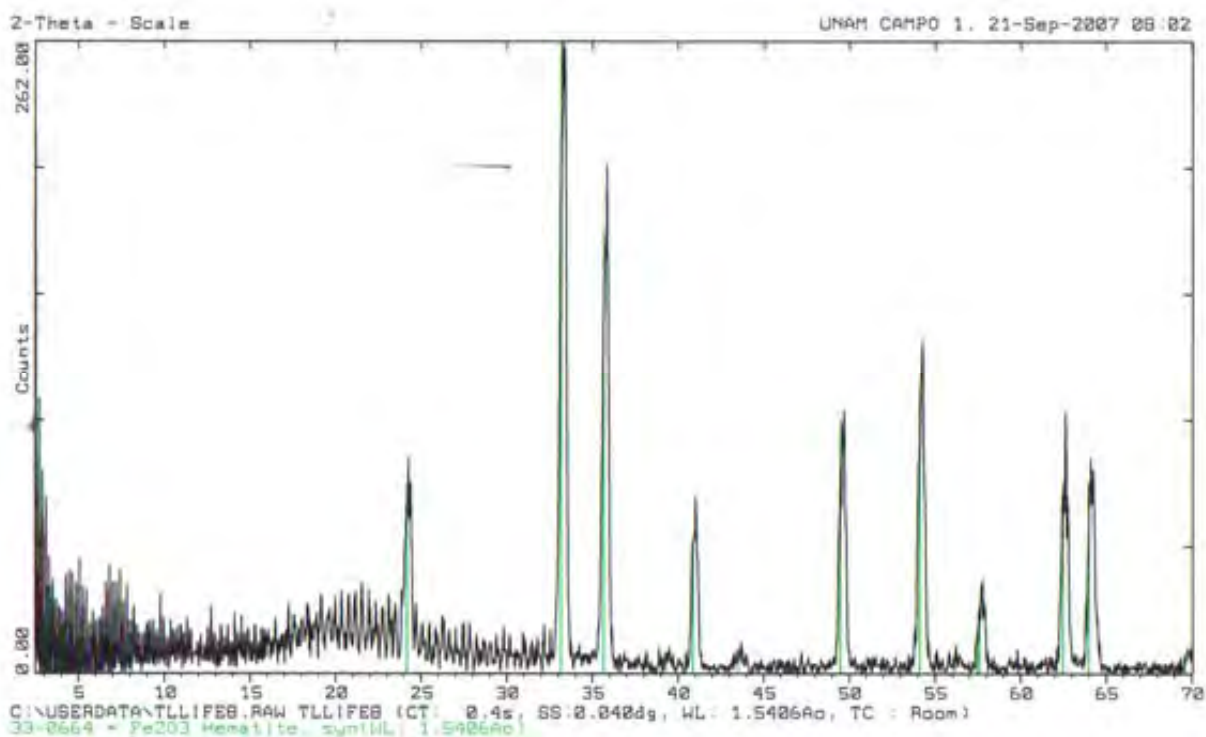


Figura 4.7 Difractograma de Hematita (Fe_2O_3) obtenida a 600°C por el método sol-gel.

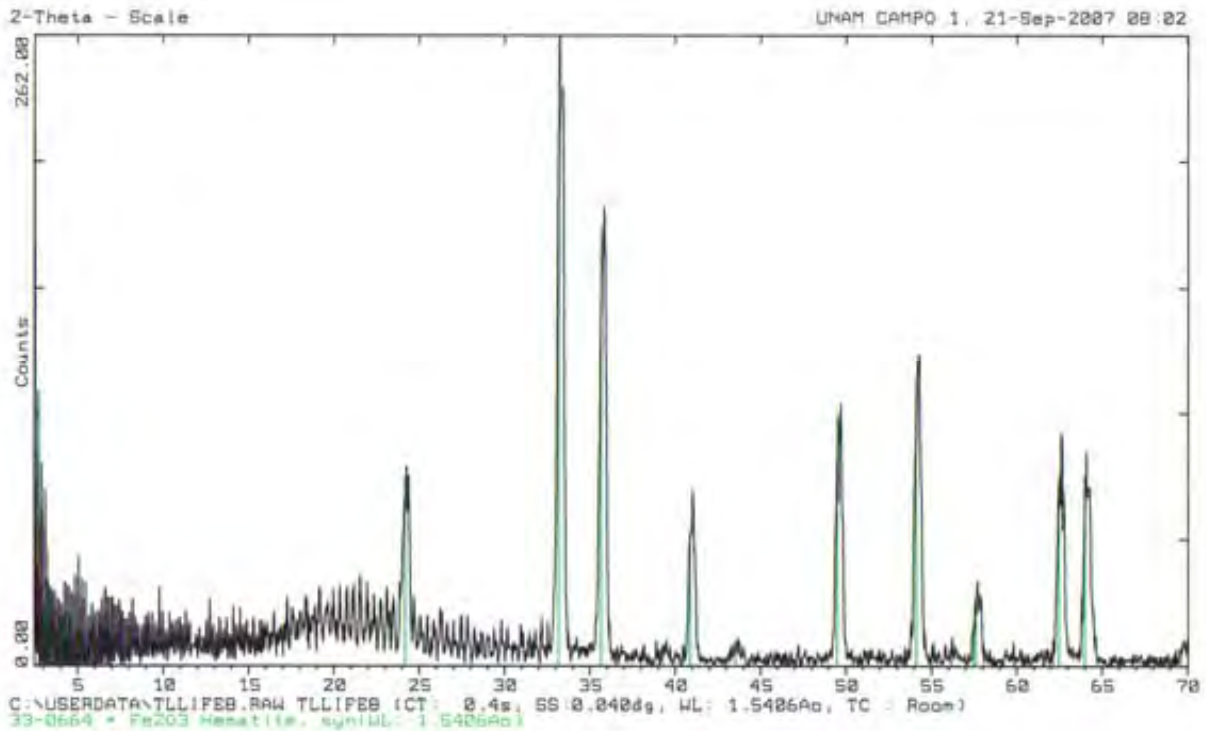


Figura 4.8 Difractograma de Hematita (Fe_2O_3) obtenida a 600°C por síntesis reacción estado sólido

En ambos difractogramas se pudo identificar Hematita (Fe_2O_3) mediante la ficha 33-0664 de JCPDS como fase cristalina única y una fase amorfa no identificada. No fue posible obtener LiFe_5O_8 con estructura de espinela, pues la Hematita es una fase que se forma muy fácilmente y presenta gran estabilidad.

Y existe una fase amorfa que no se identificó, y que podría corresponder a un compuesto de litio.

4.2 Espectros Raman

La espectroscopia Raman es una técnica experimental que analiza las propiedades vibracionales y estructurales de los materiales [52].

4.2.1 LiMn_2O_4

La Figura 4.9 muestra el espectro Raman del compuesto obtenido a 600°C por el método de reacción en estado sólido; el compuesto es un dispersor fuerte de radiación Raman, que presenta 6 bandas, una muy intensa ubicada en 615 cm^{-1} y las otras ubicadas en: 590 , 498 , 440 , 360 y 310 cm^{-1} con intensidad débil.

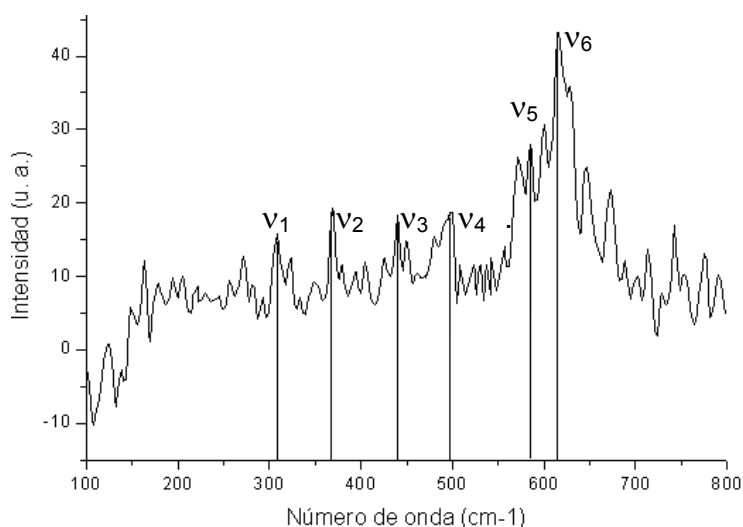


Figura 4.9 Espectro Raman para LiMn_2O_4 obtenido a 600°C por el método de reacción en estado sólido

En óxidos de tipo espinela estas bandas se deben a vibraciones relacionadas con movimientos de oxígenos dentro de la unidad octaédrica de MnO_6 . La asignación de los modos de vibración Raman en el espectro de LiMn_2O_4 han sido reportados por C.M. Julien [51]; y corresponden a ser modos activos de vibración en simetría O_h de un octaedro regular formado por MnO_6^{2-} : ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , ν_5 y ν_6 .

Así mismo, los espectros Raman de LiMn_2O_4 fueron comparados con datos de literatura [51] como se puede observar en la Figura 4.10.

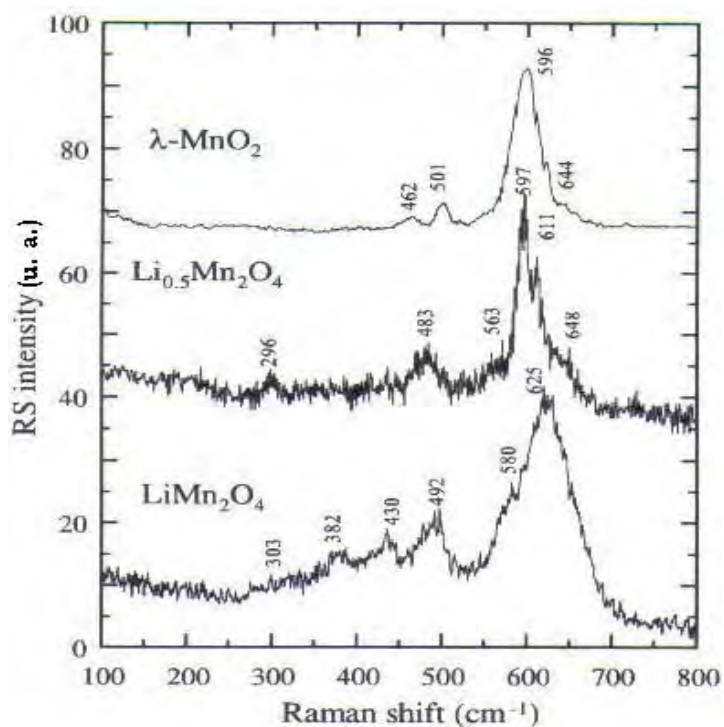


Figura 4.10 Espectros Raman de LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ y $\lambda\text{-MnO}_2$ [51]

frecuencia	experimental	literatura
ν_1	310 cm^{-1}	303 cm^{-1}
ν_2	360 cm^{-1}	382 cm^{-1}
ν_3	440 cm^{-1}	430 cm^{-1}
ν_4	498 cm^{-1}	492 cm^{-1}
ν_5	590 cm^{-1}	580 cm^{-1}
ν_6	615 cm^{-1}	625 cm^{-1}

El espectro Raman obtenido para nuestro compuesto confirma la estructura cristalina de LiMn_2O_4 .

4.2.3 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

La figura 4.11 muestra el espectro Raman de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ obtenido a 700°C por el método sol-gel.

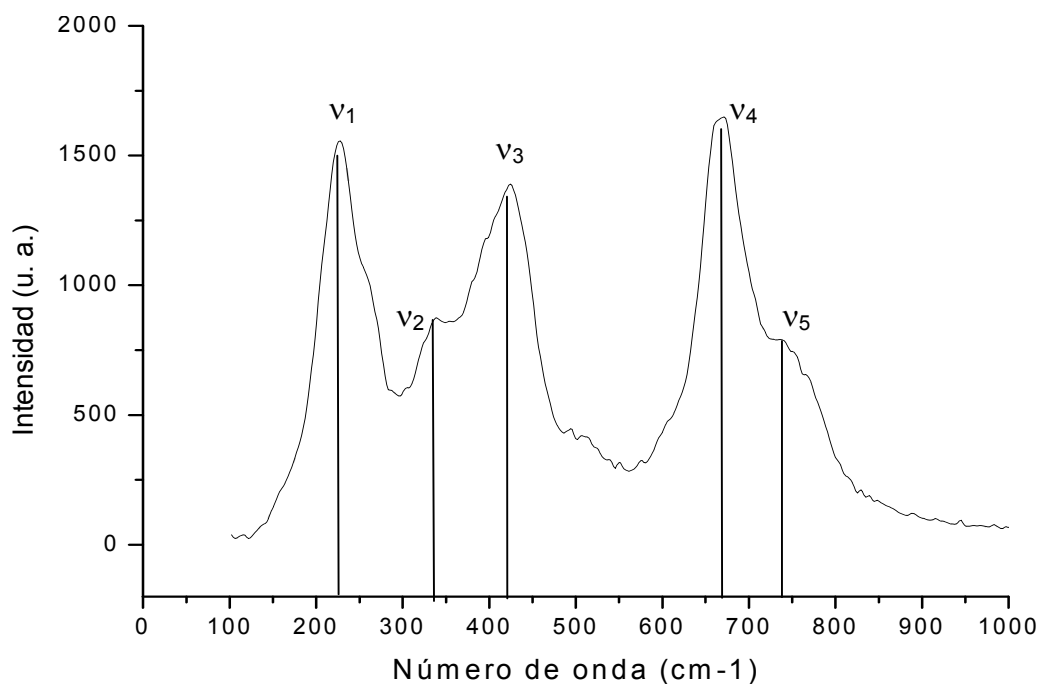


Figura 4.11 Espectro Raman para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ obtenido a 700°C por el método sol-gel, muestra los modos vibracionales Raman

De acuerdo al análisis por teoría de grupos el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ presenta 5 modos activos de vibración Raman que son característicos de una espinela normal (O_h). Los espectros Raman de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ obtenido fueron comparados con datos de literatura [53,54] como se puede observar en la Figura 4.12.

frecuencia	experimental	literatura
v ₁	220 cm^{-1}	225 cm^{-1}
v ₂	340 cm^{-1}	360 cm^{-1}
v ₃	420 cm^{-1}	425 cm^{-1}
v ₄	670 cm^{-1}	670 cm^{-1}
v ₅	740 cm^{-1}	740 cm^{-1}

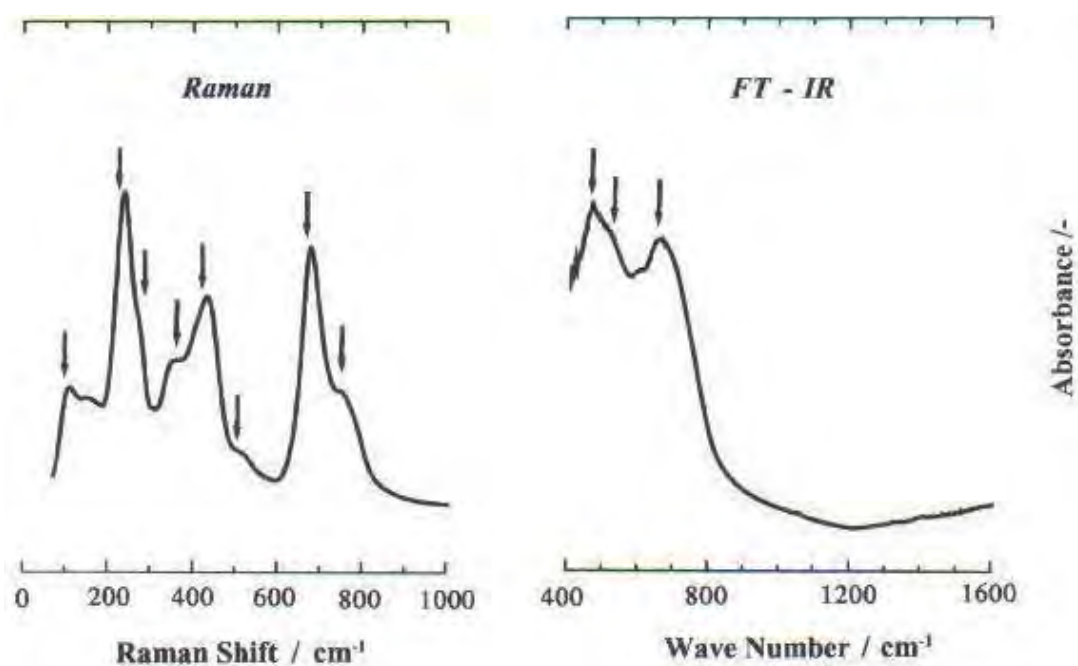


Figura 4.12 Espectros Raman y FT-IR de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ [53]

Comparando el espectro Raman experimental con el de la literatura se observa que muestran modos de vibración aproximados en las bandas 225 cm^{-1} , 360 cm^{-1} , 425 cm^{-1} , 670 cm^{-1} y 740 cm^{-1} , correspondientes a la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$.

En base a las bandas presentadas se confirma la estructura de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$.

4.3 Micrografías

LiMn_2O_4

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido muestran cristales en forma de octaedros regulares, figuras 4.13, 4.14 y 4.15.

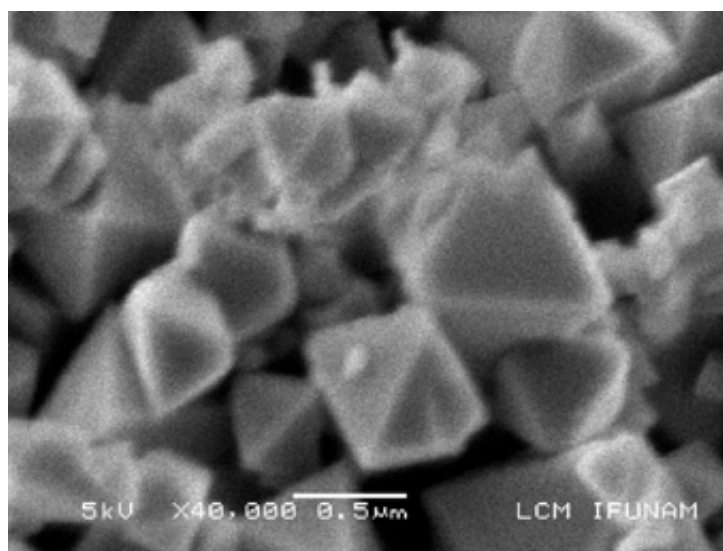


Figura 4.13 Micrografía de LiMn_2O_4 obtenido a 600°C por el método de reacción en estado sólido

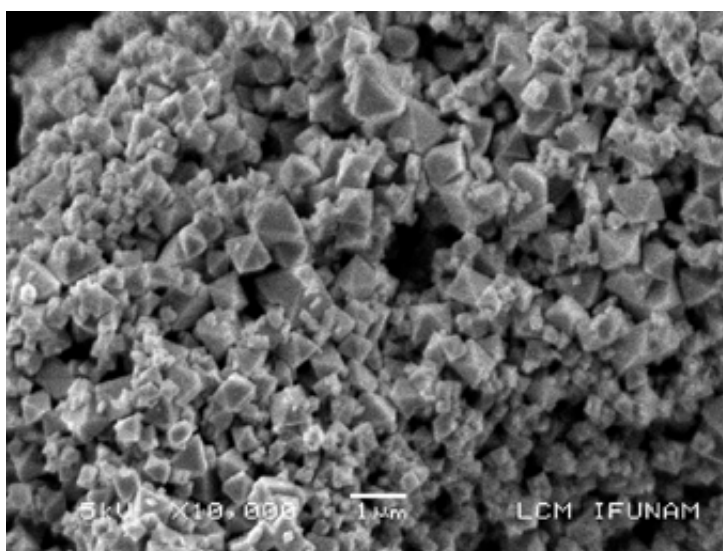


Figura 4.14 Micrografía de LiMn_2O_4 obtenido a 600°C por el método de reacción en estado sólido

Se aprecia que el hábito cristalino de espinelas es el octaedro, como se observa en la figura 4.15, también se puede observar que hay octaedros de diferentes tamaños. El compuesto es homogéneo con respecto a la forma de los cristales.

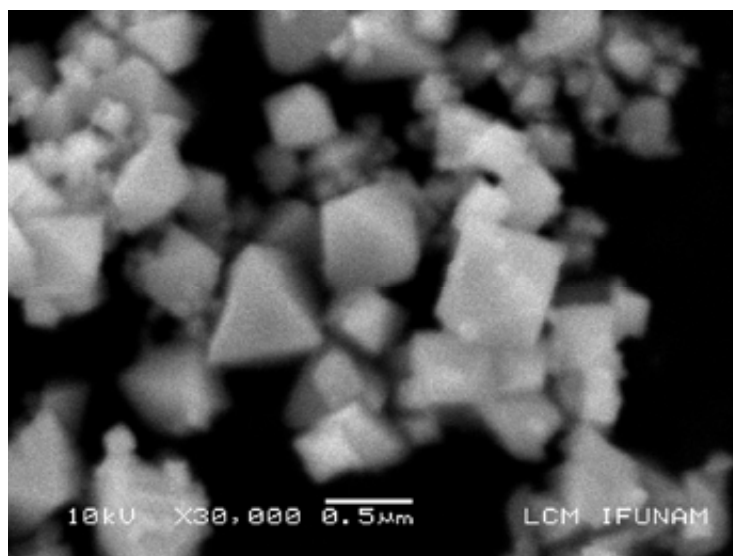


Figura 4.15 Micrografía de LiMn_2O_4 obtenido a 600°C por el método de reacción en estado sólido

Conclusiones

De los 3 compuestos nanoestructurados a obtener, se obtuvieron 2 en tamaños de 32.734 nm para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ y 25.149 nm para LiMn_2O_4 .

Se logro sintetizar $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método de sol-gel en fase única.

Se logró sintetizar LiMn_2O_4 en fase única por el método de reacción en estado sólido.

No fue posible obtener LiMn_2O_4 por el método de sol-gel en solventes acuosos partiendo de acetatos y nitratos, ya que se obtuvo como producto Hausmanita (Mn_3O_4) y otra fase amorfa de litio que no fue posible identificar.

Por medio de la reacción en estado sólido no fue posible obtener el compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$, se obtuvo Anatasa (TiO_2) y Li_2TiO_3 .

No fue posible sintetizar LiFe_5O_8 por medio del método de sol-gel, ni por el método de reacción en estado sólido, en ambos se obtuvo como producto final Hematita (Fe_2O_3) debido a que la hematita es un óxido muy estable que se forma muy fácilmente.

En general en todas las síntesis se observa una gran influencia de los tratamientos térmicos.

No se puede generalizar y afirmar que el método de sol-gel o de reacción en estado sólido es el mejor para sintetizar espinelas de litio, cada sistema presenta sus propias preferencias de síntesis.

Los compuestos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X por el método de polvos.

Los espectros Raman de las nanoestructuras de LiMn_2O_4 y $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ confirmaron la estructura de espinela.

Las imágenes obtenidas de SEM de las nanoestructuras de LiMn_2O_4 mostraron cristales en forma de octaedros, caracte cristales en forma de octaedros, característicos de estructuras de tipo espinela.

Referencias y Bibliografía

- [1] Ernst, F. O., et. al., "Mat. Chem. Phys.", 101(2007) 372-378.
- [2] West, A. R., Basic solid state chemistry. J. Wiley; Pennsylvania. (1988).
- [3] Xueliang, Li., X. Ruming., "Mat. Lett.", 61(2007) 3597-3600.
- [4] Klabunde, K., Nanociencia and Nanotecnología, Kansas., Kansas. (1999).
- [5] Hua, Y., "Mat. Chem. Phys.", 48(1997)60-63.
- [6] a) Matsuda, K. I., Taniguchi, J. "Pow. Sour.", 132 (2004) 156-160
b) <http://es.wikipedia.org/wiki/nanotecnologia>
- [7] Rebeca, G., "Síntesis de catalizadores bimetálicos de oro y plata para la reacción de oxidación del monóxido de carbono", Tesis de Licenciatura, FES-Cuautitlán, UNAM, 2007.
- [8] Zanella. R., "J. Catal.", 222(357)1994
- [9] a) Jeong, W. T., J. H. Joo, K. S. Lee., "Pow. Sour.", 119-121(2003) 690.
b) <http://mx.encarta.msn.com/encyclopedia/nanotecnologia>
- [10] Michael, M., "J. Amer. Ceram. Soc.", 82(1999) 3347-54.
- [11] West, A. R., Solid state chemistry and its applications. J. Wiley & sons; E.U.A. (1988)
- [12] Wolska, E., "Sol. State Ion.", 101(1997)527-531.
- [13] Rickert H., Solid ionic conductors principles and applications., Brisbane (1978).
- [14] Hyde, B.G., Inorganic crystal structures. J. Wiley and Sons., Pennsylvania. (1988).
- [15] Suzuki, S., M. Tomita., "Phys. Chem. Sol." 57 (1996) 1851-1856.
- [16] Wang G. J., "J. Pow. Sour." 10(2007)106-107.
- [17] James E. Huheey., Inorganic Chemistry : Principles of structure and reactivity. Harper & row., New York. (1997).
- [18] Barr L. W., Physical Chemistry. Academic Press., Toronto (1970).
- [19] McMurry J. Química Orgánica. Thompson editores., México (2001).
- [20] Taniguchi , I., et. al., "Sol. Stat. Ion.", 146(2002) 239-247.
- [21] Cotton, F.A. and G. Wilkinson., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley., New York. (1966).
- [22] a) An S. Y., et. al., "Magn. Soc.",14(2004) 71.
b) <http://www.lacoctelera.com/aleaciones/post/2006/07/27/defectos-cristalinos-los-metales-#c2798355>

- [23] a) Wert C. A., R. M. Thomson., Physics of solids., McGraw-Hill, New York. (1970).
 b) http://es.wikipedia.org/wiki/Defecto_cristalino
- [24] Ahniyaz, A., et. al., “Sol. Stat. Ion.”, 151 (2002) 419.
- [25] a) Ogihara, T., N. Ogata, et. al., “Electrochem.”, 68 (2000) 162-166.
 b) http://es.wikipedia.org/wiki/Defecto_Schottky
- [26] a) Hayes W. Superionic conductors. Contemp ., Singapore. (1978).
 b) http://en.wikipedia.org/wiki/Defecto_Frenkel
- [27] a) Johan, M. R. “J. Pow. Sour.”, 170 (2007) 490-494.
 b) [http://es.wikipedia.org/ Beta-alumina solid electrolyte](http://es.wikipedia.org/Beta-alumina_solid_electrolyte)
 c) http://hrst.mit.edu/hrs/materials/public/Whittingham/Whit_pubs/Whit_on_beta_alumina
- [28] Wittingham, M.S. “Chem. Rev.”, 104 (2004) 4271-4301.
- [29] Oikawa, K., T. Kamiyama, F. Izumi. “Sol. Stat. Ion.”, 109 (1998) 35.
- [30] Zhagqiang, L., Xiangming Liu. “Sol. Stat. Chem.”, 177(2004)1585.
- [31] Hao, Y. “J. Alloys and comp.”, 439 (2007) 330-336.
- [32] Arico, A. S., P. Bruce, et. al., W. Van Schalkwijk. “Nat. Mat.”, 4(2005) 366-377.
- [33] Hwang, B.J., R. Santhanam, D.G. Liu, J. “Pow. Sour.”, 97-98 (2001) 443-446.
- [34] Yoo, K. S., N. W. Cho. “ Electrochem. Soc.”, 143 (1996) 825-833.
- [35] Guan, J., M. Liu. “Sol. Stat. Ion.”, 110 (1998) 21
- [36] Cullity B.D. Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley., EUA (1978)
<http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>
- [37] Xu, J.J., G. Jain. “Electrochem. Sol. Stat. Let.”. 6 (2003) A 190-A193.
- [38] Petit, F., M. Lenglet. “Sol. Stat. Com.”, 86 (1993) 67.
- [39] Standley K. J., Oxide Magnetic Materials. Clarendon Press., Toronto. (1972).
- [40] Jeong, W. T., J. H. Joo, K. S. Lee. “Pow. Sour.”. 119-121(2003) 690.
- [41] Tarascon, J.M., W. McKinnon, et. al., “J. Electrochem. Soc.”, 141 (1994) 1421-1431
- [42] a) Chantry G. W., et. al. “Nat. Mat.”, 203 (1964)1052
 b) <http://www.ictp.csic.es/ramanft/raman8a.htm>
- [43] a) Ferraro J. R. and Nakamoto K. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press. (1994)
 b) http://es.wikipedia.org/wiki/Efecto_Raman

- [44] a) Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Tercera Edición. Harper. 1997.
 b) <http://www.uky.edu/~holler/raman.html>
- [45] a) Chase B. Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared. John Wiley & sons. (1990)
 b) http://mx.encarta.msn.com/encyclopedia_761570702/Efecto_Raman.html
- [46] De Faria, D.L.A.; Venancio, S.S.; de Oliveira, M.T. J. "Raman Spectrosc.", 28 (1997) 873
- [47] Hug O., A. Navrotsky. "Amer. Mineralog.", 68 (1983) 181-194
- [48] Shebanova, O.N.; Lazor, P.J. "Raman Spectrosc.", 34 (2003) 845
- [49] Pollert, E., "Prog. Cris. Growth Char.", 9 (1984) 263.
- [50] a) Colbow, K. M., J. R. Dahn, "Pow. Sour.", 26 (1989)397-402.
 b) <http://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio>
- [51] Julien C. M., M. Massot. "J. Phys.: Condens. Mat.", 15 (2003) 151-162
- [52] Yong, S., I. B. Shim. "J. Magn. Magn. Mat." 290-291 (2005)1551-1554.
- [53] Kazuhiko M., et. al. "J. Pow. Sour.", 146 (2005) 213-216
- [54] Kopec M., et. al. "J. Phys. and Chem. Sol.", 69 (2008) 955-966
- [55] Rao C. N. and B. Raveau., Transition metal oxides. Harper ; E.U.A. (1998)
- [56] Oda T., J. "Phys. Condens. Mat.", 6(1994) 6997.
- [57] Sinha M. M. "Phys. Stat. Sol.", 221(2000) 689.
- [58] Kavan, L., M. Gratzel. "Electrochem. Sol. Stat. Let.", 5(2002)39-42.
- [59] Yoo, K. S., N. W. Cho. " Electrochem. Soc.", 143 (1996) 825-833.
- [60] Waychunas, G.A. Oxide Minerals: Petrologic Magn. Significance, D.H. Lindsley, Arkansas. (1995).
- [61] Dey, S., A. Roy, D. Das, J. Ghose, J. "Magn. Magn. Mat.", 270 (2004) 224-229.
- [62] Widatallah, H. M., F.J. Berry, J. "Sol. Stat. Chem.", 164 (2002) 230-236.
- [63] Naghash, A. R., J. Y. Lee. "Pow. Sour.", 85 (2000) 284.
- [64] Wittingham, M.S. "Chem. Rev.", 104 (2004) 4271-4301.
- [65] Berbenni, V., et. al. " J. Europ. Ceram. Soc.", 23 (2003) 527-536.
- [66] An S. Y., C. S. Kim, J. Kor. "Magn. Soc.", 14 (2004) 71.
- [67] Ahniyaz, A., et. al. "Sol. Stat. Ion.", 151 (2002) 419.

- [68] Sharrock, M.P., IEEE. "Trans. Magn.". 24 (1989) 2856-2858.
- [69] Han, Y. S., H. G. Kim. "Pow. Sour.". 88 (2000) 161.
- [70] Raj, K., et. al. "Magn. Magn. Mat.". 149 (1995) 174-180.
- [71] Epling, W. S. "J. Phys. Chem.", 100(1996)9929.
- [72] The International centre for Diffraction Data (ICDD) PDF-2 2005.

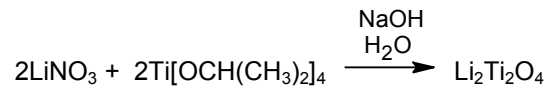
Anexo.

a) Cálculos para la preparación de nanoestructuras de litio

Síntesis de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$

Método sol-gel

Para preparar la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método sol-gel se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ se requiere:

LiNO_3 :

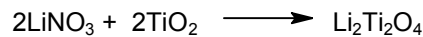
$$\frac{1\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{173.67\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{2\text{molLiNO}_3}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{68.95\text{gLiNO}_3}{1\text{molLiNO}_3} = 0.794\text{gLiNO}_3$$

$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$:

$$\frac{1\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{173.67\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{2\text{molTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{284.26\text{gTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{1\text{molTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} \times \frac{1\text{mLTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4}{0.955\text{gTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4} = 3.427\text{mLTi}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$$

Método reacción en estado sólido

Para preparar la espinela de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ por el método reacción en estado sólido se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ se requiere:

LiNO_3 :

$$\frac{1\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{173.67\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{2\text{molLiNO}_3}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{68.95\text{gLiNO}_3}{1\text{molLiNO}_3} = 0.794\text{gLiNO}_3$$

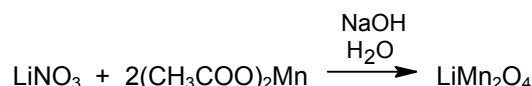
TiO_2 :

$$\frac{1\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{173.67\text{gLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{2\text{molTiO}_2}{1\text{molLi}_2\text{Ti}_2\text{O}_4} \times \frac{79.9\text{gTiO}_2}{1\text{molTiO}_2} = 0.920\text{gTiO}_2$$

Síntesis de $\text{Li Mn}_2 \text{O}_4$

Método sol-gel

Para preparar la espinela de LiMn_2O_4 por el método sol-gel se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto LiMn_2O_4 se requiere:

LiNO_3 :

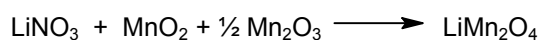
$$\frac{1\text{gLiMn}_2\text{O}_4}{180.812\text{gLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiNO}_3}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{68.95\text{gLiNO}_3}{1\text{molLiNO}_3} = 0.381\text{gLiNO}_3$$

$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$:

$$\frac{1\text{gLiMn}_2\text{O}_4}{180.812\text{gLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{2\text{mol}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{118.043\text{g}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}}{1\text{mol}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}} = 1.305\text{g}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$$

Reacción en estado sólido.

Para preparar la espinela de LiMn_2O_4 por el método reacción en estado sólido se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto LiMn_2O_4 se requiere:

LiNO_3 :

$$\frac{1\text{gLiMn}_2\text{O}_4}{180.812\text{gLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiNO}_3}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{68.95\text{gLiNO}_3}{1\text{molLiNO}_3} = 0.381\text{gLiNO}_3$$

MnO_2 :

$$\frac{1\text{gLiMn}_2\text{O}_4}{180.812\text{gLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molMnO}_2}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{86.93\text{gMnO}_2}{1\text{molMnO}_2} = 0.480\text{gMnO}_2$$

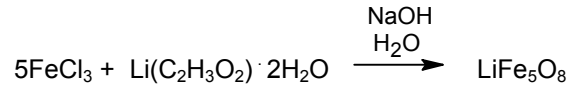
Mn_2O_3 :

$$\frac{1\text{gLiMn}_2\text{O}_4}{180.812\text{gLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{1/2\text{molMn}_2\text{O}_3}{1\text{molLiMn}_2\text{O}_4} \times \frac{153.87\text{gMn}_2\text{O}_3}{1\text{molMn}_2\text{O}_3} = 0.425\text{gMn}_2\text{O}_3$$

Síntesis de LiFe_5O_8

Método sol-gel

Para preparar la espinela de LiFe_5O_8 por el método sol-gel se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto LiMn_2O_4 se requiere:

FeCl_3 :

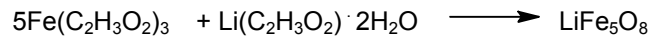
$$\frac{1\text{gLiFe}_5\text{O}_8}{414.169\text{gLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{5\text{molFeCl}_3}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{162.2\text{gFeCl}_3}{1\text{molFeCl}_3} = 1.958\text{gFeCl}_3$$

$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{1\text{gLiFe}_5\text{O}_8}{414.169\text{gLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{102.02\text{gLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.246\text{gLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

Reacción en estado sólido.

Para preparar la espinela de LiFe_5O_8 por el método reacción en estado sólido se propone la siguiente reacción química:



Para obtener 1 gramo del compuesto LiFe_5O_8 se requiere:

$\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$:

$$\frac{1\text{gLiFe}_5\text{O}_8}{414.169\text{gLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{5\text{molFe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{173.94\text{gFe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3}{1\text{molFe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3} = 2.099\text{gFe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$$

$\text{Li}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

$$\frac{1\text{gLiFe}_5\text{O}_8}{414.169\text{gLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{1\text{molLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molLiFe}_5\text{O}_8} \times \frac{102.02\text{gLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1\text{molLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0.246\text{gLi}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

b) cálculos para obtener tamaño de partícula de $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ obtenido a 700°C por el método sol-gel para los planos identificados como (111), (311) y (400) que muestran una intensidad alta en el difractograma de la figura 4.2.

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ ecuación de Scherrer [11].}$$

Donde:

$t \equiv$ tamaño de partícula en Å

$k \equiv$ constante definida por el equipo = 0.9

$\lambda \equiv 1.5406\text{Å}$

$\beta = B - b$

$B \equiv$ ancho de pico en $^\circ$

$b \equiv$ constante definida por el equipo = 0.16°

$\theta \equiv$ ángulo

Para el plano (111)

$$B = 0.5714^\circ$$

$$\beta = 0.5714^\circ - 0.16^\circ = 0.4114^\circ$$

$$\beta = \frac{0.4114^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017\text{rad}}{1^\circ} = 6.9938 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 18.2^\circ$$

$$\theta = 9.1^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406\text{Å})}{6.9938 \times 10^{-3} \text{ rad} \cos 9.1} = 200.77 \text{ Å} = 20.077\text{nm}$$

Plano (311)

$$B = 0.4286^\circ$$

$$\beta = 0.5^\circ - 0.16^\circ = 0.2686^\circ$$

$$\beta = \frac{0.2686^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017\text{rad}}{1^\circ} = 4.5662 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 35.8^\circ$$

$$\theta = 17.9^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406\text{\AA})}{4.5662 \times 10^{-3} \text{ rad} \cos 17.9} = 319.09 \text{ \AA} = 31.909 \text{ nm}$$

Plano (400)

$$B = 0.35^\circ$$

$$\beta = 0.35^\circ - 0.16^\circ = 0.19^\circ$$

$$\beta = \frac{0.19^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017 \text{ rad}}{1^\circ} = 3.23 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 43.5^\circ$$

$$\theta = 21.75^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406\text{\AA})}{3.23 \times 10^{-3} \text{ rad} \cos 21.75} = 462.17 \text{ \AA} = 46.217 \text{ nm}$$

Con los tamaños obtenidos se saca un promedio de los tres.

$$\frac{20.077 + 31.909 + 46.217}{3} = 32.734 \text{ nm}$$

Así, para $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ a 700°C el promedio de tamaño de partícula fue de 32.734 nm

c) Cálculos para obtener tamaño de partícula de LiMn_2O_4 obtenido a 600°C mediante reacción en estado sólido para los planos identificados como (111), (311) y (400) que muestran una intensidad alta en el difractograma de la figura 4.6.

Esto se realiza con la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde:

$t \equiv$ tamaño de partícula en Å

$k \equiv$ constante del equipo = 0.9

$\lambda \equiv 1.5406\text{Å}$

$\beta = B - b$

$B \equiv$ ancho de pico en $^\circ$

$b \equiv$ constante definida por el equipo = 0.16°

$\theta \equiv$ ángulo

Para el plano (111)

$$B = 0.5^\circ$$

$$\beta = 0.5^\circ - 0.16^\circ = 0.34^\circ$$

$$\beta = \frac{0.34^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017\text{rad}}{1^\circ} = 5.78 \times 10^{-3} \text{rad}$$

$$2\theta = 18.75^\circ$$

$$\theta = 9.375^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406\text{Å})}{5.78 \times 10^{-3} \text{rad} \cos 9.375^\circ} = 243.13 \text{ Å} = 24.313\text{nm}$$

Para el plano (311)

$$B = 0.5^\circ$$

$$\beta = 0.5^\circ - 0.16^\circ = 0.34^\circ$$

$$\beta = \frac{0.34^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017 \text{ rad}}{1^\circ} = 5.78 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 36.25^\circ$$

$$\theta = 18.125^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406 \text{ \AA})}{5.78 \times 10^{-3} \text{ rad} \cos 18.125^\circ} = 252.41 \text{ \AA} = 25.241 \text{ nm}$$

Para el plano (400)

$$B = 0.5^\circ$$

$$\beta = 0.5^\circ - 0.16^\circ = 0.34^\circ$$

$$\beta = \frac{0.34^\circ}{1^\circ} \times \frac{0.017 \text{ rad}}{1^\circ} = 5.78 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$2\theta = 44.25^\circ$$

$$\theta = 22.125^\circ$$

$$t = \frac{(0.9)(1.5406 \text{ \AA})}{5.78 \times 10^{-3} \text{ rad} \cos 22.125^\circ} = 258.95 \text{ \AA} = 25.895 \text{ nm}$$

Con los tamaños obtenidos se saca un promedio de los tres.

$$\frac{24.313 + 25.241 + 25.895}{3} = 25.149 \text{ nm}$$