



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis y caracterización cristaloquímica y  
microestructural de cerámicos de litio con  
superficies químicamente modificadas

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

ARACELI ROMERO NUÑEZ



México D.F

2008



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Cira Piña Pérez  
Vocal: M. en C. María Trinidad Martínez del Castillo  
Secretario: Dr. Alejandro Ibarra Palos  
1er. Suplente: M. en C. Imelda Velázquez Montes  
2do. Suplente: Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

---

Dr. Alejandro Ibarra Palos

SUSTENTANTE:

---

Araceli Romero Nuñez

La verdadera humildad consiste en trabajar  
y actuar cada instante creyendo en la humanidad futura,  
en que llegará a abrirse como una flor al cosmos  
en un mañana que nosotros, tú, yo, no llegaremos a ver.

Alejandro Jodorowsky

Dedicado a todas aquellas personas que han crecido conmigo,  
especialmente a mis padres y hermanos, los quiero.

Araceli Romero.

# Agradecimientos

El presente trabajo fue realizado en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, se contó con el respaldo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (proyecto CB-2005-01-48883). Agradezco a éstas instituciones el apoyo brindado.

Agradezco especialmente al Dr. Alejandro Ibarra Palos, quien dirigió éste proyecto, por su invaluable apoyo, comentarios, disponibilidad y sobre todo por su paciencia.

A los miembros del jurado por sus comentarios y su tiempo.

A Leticia Baños, José Guzmán y Omar Novelo por su ayuda con el uso de los equipos de difracción y microscopía electrónica de barrido.

A José Francisco Gómez por su ayuda con las imágenes y por sus comentarios.

---

**Capítulo I. Introducción**

1. Introducción	(2)
2. Objetivos	(4)
3. Hipótesis	(4)

**Capítulo II. Fundamentos teóricos**

1. Generalidades	
1.1 Cerámicos	(6)
1.2 Sólidos cristalinos	(7)
1.3 Cerámicos de litio	(12)
1.4 Sistemas de estudio	
LiCoO <sub>2</sub>	(15)
LiNiO <sub>2</sub>	(16)
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	(18)
2. Técnicas de síntesis y caracterización	
2.1 Síntesis	
Reacción en estado sólido	(19)
2.2 Modificación de superficie	
Tratamientos ácidos	(20)
2.3 Caracterización	
Difracción de Rayos X	(23)
Método de polvos	(25)
Método del estándar interno	(26)
Refinamiento de parámetros de celda	(27)
Microscopía electrónica de barrido	(28)

---

**Capítulo III. Metodología experimental**

1. Reactivos	(31)
2. Síntesis de cerámicos de litio	(31)
3. Modificación de superficie	(34)
4. Caracterización cristaloquímica	
Difracción de Rayos X	(35)
Método de estándar interno	(36)
Refinamiento de parámetros de celda	(37)
5. Caracterización microestructural	
Microscopía electrónica de barrido	(39)

**Capítulo IV. Resultados y discusión**

1. $\text{LiCoO}_2$	(43)
2. $\text{LiNiO}_2$	(59)
3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	(73)

**Capítulo V. Conclusiones y perspectivas.**

1. Conclusiones	(87)
2. Perspectivas	(88)

**Capítulo VI. Bibliografía y Anexos.**

<b>Bibliografía</b>	(90)
---------------------	------

**Anexo**

PDF	(92)
Índice de tablas	(97)
Índice de figuras	(98)

---

Los cerámicos son un extenso grupo de materiales que han sido ampliamente utilizados a lo largo de la historia de la humanidad. En la actualidad estos materiales son empleados en distintas áreas de la industria, la ciencia y la tecnología, poseen una numerosa cantidad de aplicaciones que van desde artículos de alfarería hasta superconductores de alta temperatura. El estudio de las características estructurales de los cerámicos es fundamental para poder comprender las propiedades de los mismos y poder así contribuir con el desarrollo tecnológico en las áreas donde son empleados.

El presente trabajo se enfoca en el estudio de cerámicos que contienen litio dentro de su estructura, éstos son utilizados en diversos campos científicos y tecnológicos, uno de los principales es el almacenamiento de energía.

El almacenamiento de energía comprende los métodos que tiene la humanidad para conservar una cierta cantidad de energía que podrá ser liberada cuando se requiera.

El uso de nuevas formas de energía se necesitará en los próximos años para sostener las necesidades de la sociedad. El desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía que ofrezcan mayor eficiencia respecto de los ya existentes es fundamental para poder aprovechar al máximo la energía almacenada.

Para el caso particular de aparatos electrónicos portátiles se han utilizado distintos tipos de acumuladores de energía, las baterías recargables de ión litio representan uno de los sistemas más rentables por ser ligeras, de tamaño pequeño y con menor impacto ambiental respecto de otros sistemas como la batería ácida de plomo o la batería de níquel metal hidruro(Ni-MH).

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo comprende el estudio de tres cerámicos de litio que son utilizados como electrodos positivos en baterías recargables de ión litio. Dichos materiales son el óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), el óxido de litio y níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ) y el óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).

Como primer paso se busca la síntesis de dichos materiales. Después se llevará a cabo un tratamiento químico con el fin de modificar la superficie de los cerámicos para obtener un área superficial mayor a la inicial. Finalmente se realizará el estudio cristalográfico y microestructural de los compuestos obtenidos.

La idea principal es obtener materiales modificados con un tratamiento sencillo y barato que ofrezcan mejoras en cuanto al funcionamiento del electrodo dentro de la batería. Con el aumento del área superficial aumentará la superficie de contacto entre el material y otros componentes de la batería permitiendo así que los procesos en los cuales el material se ve involucrado sucedan con mayor facilidad.

El éxito del tratamiento consistirá en que los compuestos sufran modificaciones superficiales y no estructurales, de esta manera la funcionalidad del cerámico no se verá afectada y la eficiencia mejorará.

En éste trabajo se presenta la caracterización cristalográfica y microestructural de los compuestos antes mencionados así como las respectivas modificaciones con tratamientos ácidos. La caracterización electroquímica de los materiales obtenidos (es decir, su comportamiento como electrodos en baterías recargables) se llevará a cabo posteriormente como continuidad de este trabajo. Como se menciono antes es esencial realizar en una primera etapa la caracterización cristalográfica y microestructural de los cerámicos que nos permita comprender y explicar las propiedades que presenten tales materiales dentro de una batería.

Debido a que muchas de las propiedades de los cerámicos son dependientes de la estructura será necesario llevar a cabo una buena caracterización del material. El estudio cristalográfico nos dará un enfoque simple para entender como los átomos interactúan entre sí para formar la estructura cristalina del cerámico. De manera complementaria, el estudio microestructural se enfocará en la descripción del tamaño y la forma de las partículas, en la existencia de fases secundarias y su distribución.

### **Objetivos**

-Sintetizar los tres cerámicos de litio siguientes: óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), óxido de litio y níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ) y óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).

-Llevar a cabo una modificación de los compuestos sintetizados para aumentar su área superficial por medio de tratamientos químicos.

-Caracterizar cristalográfica y microestructuralmente los compuestos iniciales y los modificados.

### **Hipótesis**

- Al llevar a cabo un tratamiento ácido en medio acuoso de los cerámicos de litio, habrá un cambio superficial tal que los compuestos tratados conserven la estructura cristalina del precursor y posean áreas superficiales mayores que éste.

## **1. Generalidades**

En esta sección se describen las características de los cerámicos como sólidos cristalinos y posteriormente el caso particular de los tres cerámicos de litio que son el objeto de estudio de este trabajo.

### **1.1 Cerámicos**

Los materiales cerámicos pueden definirse, en general, como compuestos sólidos que fueron formados por la aplicación de calor y que están constituidos esencialmente por elementos no metálicos [1]. Ésta definición da lugar a un grupo extenso y variado de materiales, por lo tanto se hará distinción entre dos tipos de cerámicos: tradicionales y avanzados.

Los cerámicos clásicos o tradicionales son aquellos hechos a base de materias primas naturales, mediante formación manual o moldeo y quemado posterior en hornos. Este tipo de materiales son comúnmente utilizados en la elaboración de ladrillos, vidrios, cementos y alfarería.

Los cerámicos avanzados se fabrican a partir de diversos materiales sintéticos con alto grado de pureza. La composición de los precursores se controla para asegurar la formación de fases específicas, de esta forma se obtienen materiales con propiedades particulares que les permitirán ser utilizados en numerosas aplicaciones.

El estudio de los cerámicos se enfoca en la creación de materiales avanzados para ser utilizados como capacitores, semiconductores, resistores, dispositivos piezoeléctricos, aislantes, matrices para compositos, herramientas cortantes y superconductores de alta temperatura entre otras aplicaciones. Las propiedades térmicas, magnéticas, ópticas, químicas, mecánicas y eléctricas de los cerámicos avanzados son reflejo de su estructura interna la cual es esencialmente cristalina.

## 1.2 Sólidos cristalinos

El arreglo atómico en los sólidos posee un ordenamiento que puede ser de corto o de largo alcance [1].

Los sólidos que exhiben únicamente el ordenamiento de corto alcance son conocidos como materiales amorfos o vidrios, en éste tipo de arreglo los iones, átomos o moléculas que forman el sólido están ordenados al azar.

Los sólidos que además del ordenamiento de corto alcance presentan también un orden de largo alcance son conocidos como sólidos cristalinos. En éste arreglo los átomos, iones o moléculas ocupan posiciones específicas que dan lugar a una periodicidad, el arreglo se caracteriza por poseer simetría traslacional (Figura 2.2).

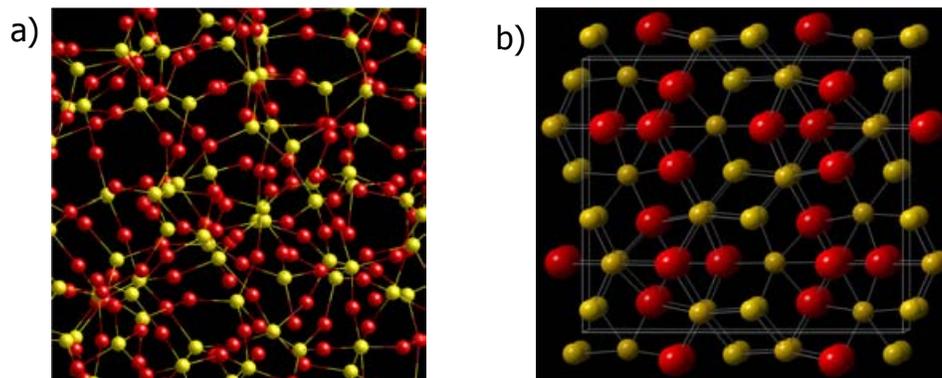


Figura 2.2. Representación de a) un sólido amorfo y b) un sólido cristalino.

La celda unitaria es la unidad mínima tridimensional con la que se puede generar todo el cristal mediante traslaciones, está descrita por los parámetros de red longitudinales:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y por los angulares:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

La localización de puntos en la red cristalina se efectúa definiendo un sistema de coordenadas, medido en términos de los parámetros de red sobre las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  que se denominan ejes cristalográficos (Figura 2.3).

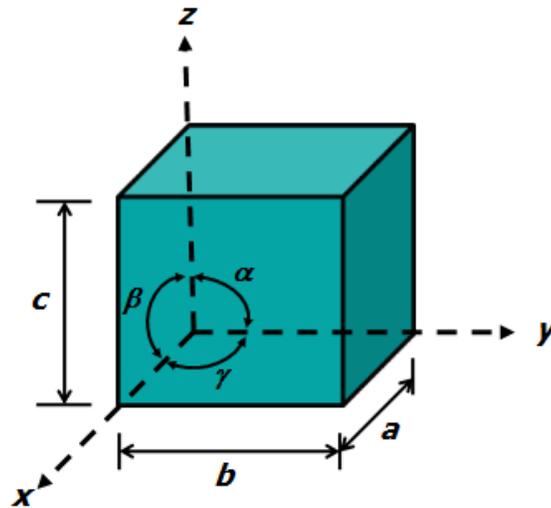


Figura 2.3. Ejes cristalográficos, celda unitaria y parámetros de red.

La propiedad más importante de los sistemas cristalinos es la simetría, que incluye la simetría del grupo puntual y la simetría traslacional.

La simetría del grupo puntual se establece por las operaciones de simetría que describen al sistema. En una operación de simetría se desplaza una base en torno a un eje, punto o plano (elemento de simetría) a otra posición que no pueda distinguirse de la posición original.

La distribución de los átomos en la celda unitaria genera las simetrías que caracterizan a la fase cristalina [4].

Existen 7 tipos básicos de arreglos tridimensionales que se conocen como sistemas cristalinos: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, trigonal, hexagonal y cúbico (Figura 2.4).

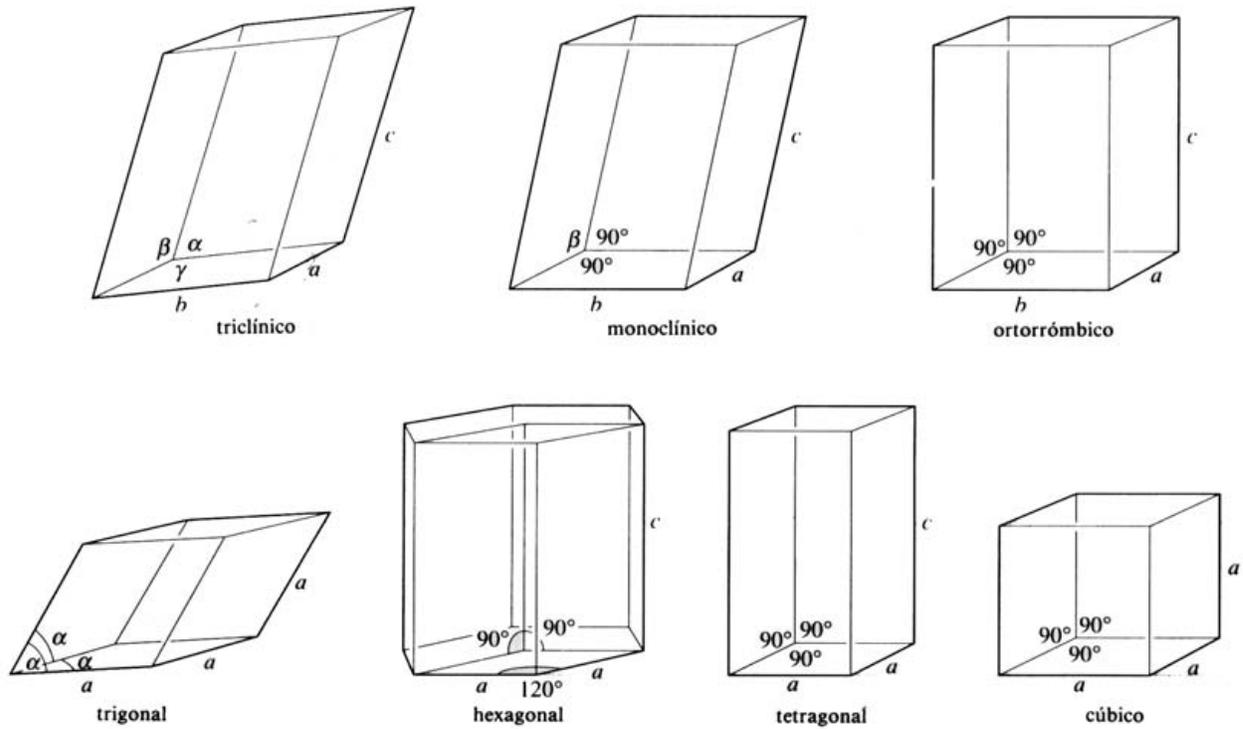


Figura 2.4. Los siete sistemas cristalinos.

Además existen 4 tipos básicos de celdas unitarias: primitiva, centrada en el cuerpo, centrada en una cara y centrada en todas las caras.

Una celda primitiva (P) contiene una base repetida, que puede ser un átomo o un grupo de átomos, por celda. Una celda centrada contiene 2 o 4 bases, estos sistemas poseen simetría traslacional dentro de la celda. La celda centrada en el cuerpo (I) contiene bases idénticas en el origen y en el centro. La celda centrada en la cara contiene bases en el origen y en una de las caras (A o C), o bien en el origen y en todas las caras (F) (Figura 2.5).

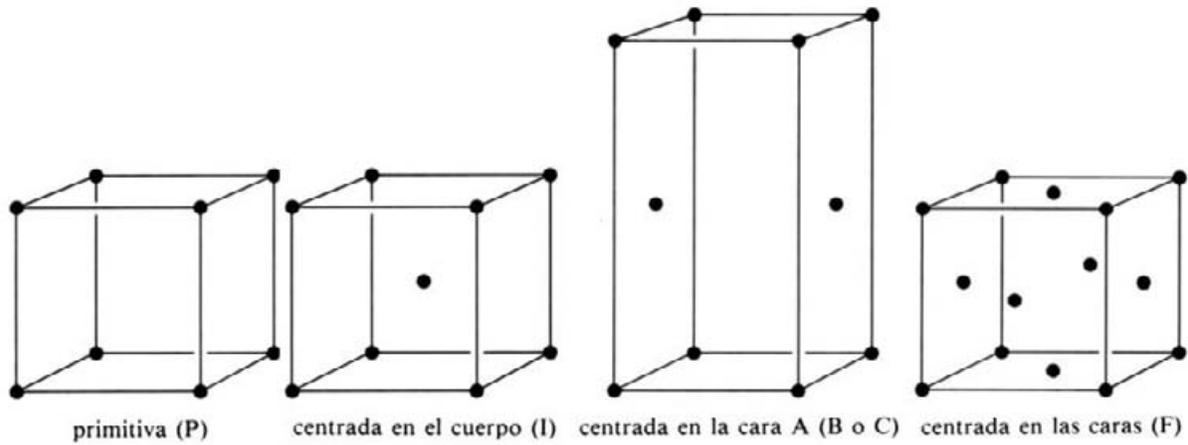


Figura 2.5. Los cuatro tipos de celda unitaria.

Los siete sistemas cristalinos junto con los cuatro tipos de celda producen las 14 redes de Bravais (Tabla I).

Tabla I. Las 14 redes de Bravais.

Sistema	Red de Bravais
Triclínico	P
Monoclínico	P, C
Ortorrómbico	P, C, I, F
Tetragonal	P, I
Trigonal	R
Hexagonal	P
Cúbico	P, I, F

Únicamente 32 grupos espaciales son compatibles con las restricciones impuestas por la simetría traslacional del cristal. Los 32 grupos se pueden asignar a los siete tipos de sistemas cristalinos (Tabla II).

Tabla II. Los 32 grupos puntuales.

Sistema	Grupo
Triclínico	1, $\bar{1}$
Monoclínico	2/m, m, 2
Ortorrómbico	mmm, mm2, 222
Tetragonal	4/mmm, $\bar{4}m$ , 4mm, 422, 4m, $\bar{4}$ , 4
Trigonal	$\bar{3}m$ , 3m, 32, $\bar{3}$ , 3
Hexagonal	6/mmm, $\bar{6}m2$ , 6mm, 622, 6/m, $\bar{6}$ , 6
Cúbico	m3m, 43m, 432, m3, 23

La simetría completa de un cristal puede ser descrita por la combinación de sus elementos de simetría. Existen 230 combinaciones denominadas grupos espaciales, el conocimiento de estos grupos es importante al resolver problemas de fases.

La simbología de los grupos espaciales está compuesta por dos partes. La primera corresponde a una letra mayúscula designada por el tipo de red de Bravais (P, C, (A o B), I, F o R), la segunda parte nos dice el tipo de simetría que posee.

En la red cristalina pueden trazarse series infinitas de planos, el conjunto de planos racionales paralelos y equidistantes entre sí forma una familia de planos que divide a los ejes cristalográficos en un número entero de partes iguales.

La posición y orientación de cada familia de planos respecto a los ejes cristalográficos vienen dadas por los índices  $h, k, l$  que se denominan índices de Miller. Existe una relación entre los parámetros de red y la distancia interplanar  $d_{hkl}$  de una familia de planos  $(hkl)$ , la ecuación 1 muestra dicha relación para un sistema cúbico.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \dots \dots \dots (1)$$

### 1.3 Cerámicos de litio

Los cerámicos de litio poseen aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología, uno de los principales es el almacenamiento de energía en donde se utilizan como electrodos positivos para baterías recargables de litio ión [2].

Una batería recargable de litio ión está constituida esencialmente por tres componentes: un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito. El proceso de almacenamiento y utilización de energía comprende un ciclo de carga y descarga.

En la fase de descarga la energía química almacenada será transformada en energía eléctrica, este proceso se basa en la difusión de iones litio del electrodo negativo hacia el electrodo positivo.

El electrolito se encuentra entre ambos electrodos, sirve como medio de difusión exclusivo para los iones litio y no presenta conductividad electrónica. De esta manera la corriente eléctrica se mueve a través de una conexión establecida y genera electricidad.

Para la fase de carga el proceso se invierte, ocurrirá una transformación de energía eléctrica a energía química, es necesario conectar una corriente eléctrica externa en las terminales de la batería para que los iones litio migren hacia electrodo negativo (Figura 2.1).

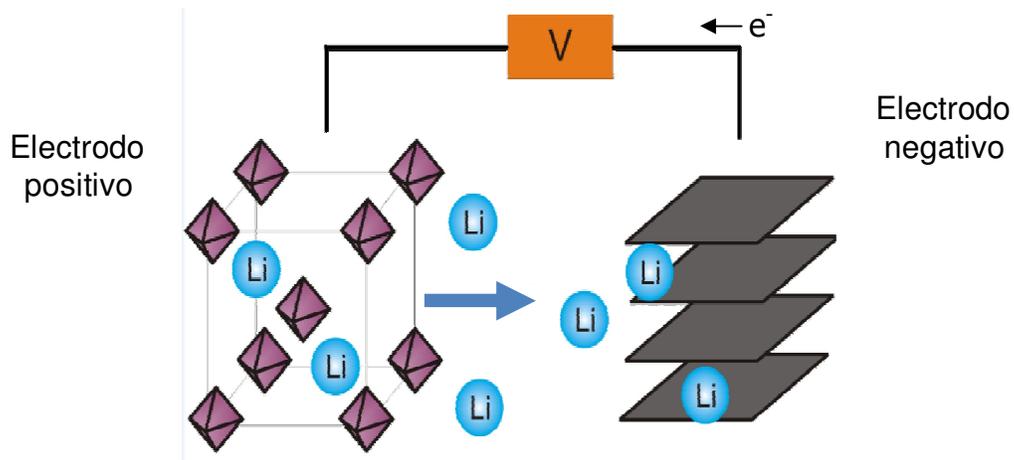


Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de una batería recargable de litio ión en la fase de descarga, los iones litio se desplazan hacia el electrodo negativo.

Durante los procesos de carga y descarga suceden, en el electrodo positivo, los fenómenos de extracción y reinserción de iones litio respectivamente. Por esta razón los materiales utilizados para este tipo de electrodo deben cumplir las siguientes características:

- Alta capacidad energética: la estructura principal debe tener bajo peso molecular y la habilidad de intercalar una gran cantidad de iones litio.
- Alta densidad de energía: la estructura principal debe presentar un alto coeficiente de difusión química de iones litio.

- Largo ciclo de vida: las modificaciones estructurales durante la inserción y la extracción de los iones deben ser lo más pequeñas posible.
- Además debe ser químicamente estable, barato, no tóxico y de fácil manufactura [3].

Los materiales utilizados para el electrodo negativo deben cumplir con características estructurales tales que permitan la intercalación los iones de litio dentro de su estructura. Actualmente el electrodo negativo es fabricado a base de carbón, no contiene litio, por lo tanto la fuente de litio es el electrodo positivo.

Para el electrodo positivo se utilizan compuestos de intercalación de litio, el óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), el óxido de litio y níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ) junto con el óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) son los materiales más utilizados para baterías comerciales en este momento.

Sin embargo éstos materiales aún presentan desventajas en cuanto a costo, toxicidad y durabilidad. Los acumuladores actuales pueden ser mejorados en varios aspectos, a saber: ciclo de vida mayor, menor tiempo de carga y menor volumen de celda.

El volumen de la celda depende del tipo de materiales utilizados como componentes en la batería.

El tiempo de vida y el ciclo de vida dependen de la naturaleza de las interfases entre el electrolito y los electrodos. A mayor superficie de contacto las reacciones serán favorecidas, es por eso que las investigaciones actuales se basan en la obtención de materiales que faciliten la difusión de los iones litio dentro de la batería.

## 1.4 Sistemas de estudio

A continuación se describen las características estructurales de los tres cerámicos de litio que son el objeto de estudio de ésta investigación.

### LiCoO<sub>2</sub>

El óxido de litio y cobalto, LiCoO<sub>2</sub>, ha sido utilizado como material para electrodo positivo en baterías recargables de ión litio durante más de 10 años. Cristaliza en el sistema trigonal, con grupo espacial  $R\bar{3}m$  y posee una estructura tipo ferrita sódica alfa ( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>).

La estructura puede ser tratada como una súper estructura tipo 2 de NaCl, consiste en una red de empaquetamientos compactos del oxígeno en forma de planos apilados ABCABC, los iones Li<sup>+</sup> y Co<sup>3+</sup> se encuentran ordenados en los sitios octaédricos de forma alternada en la dirección del plano (111), los parámetros de celda son  $a = 2.81498 \text{ \AA}$  y  $c = 14.04930 \text{ \AA}$  [5]. Éste ordenamiento induce una pequeña distorsión de la celda a simetría hexagonal [3, 6] (Figura 2.6).

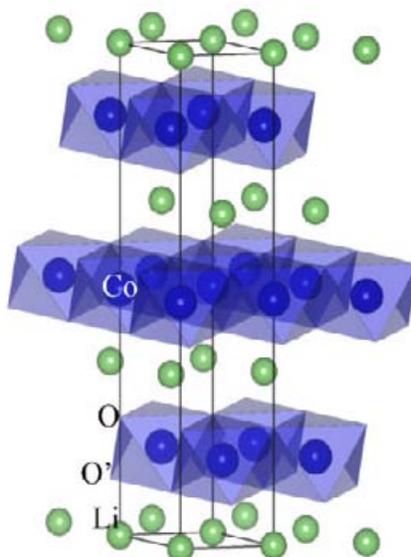


Figura 2.6. Representación de la estructura cristalina del LiCoO<sub>2</sub>.

En las capas de litio existen caminos o rutas bidimensionales por las cuales los iones litio pueden difundir sin ser obstruidos, este hecho da como resultado que la intercalación de los iones litio sea reversible.

La síntesis de este compuesto es relativamente sencilla, se han reportado síntesis por reacción en estado sólido utilizando mezclas de carbonatos, nitratos y óxidos de cobalto con sales de litio.

Respecto a recursos minerales el cobalto es considerado un metal escaso en la corteza terrestre, únicamente 10 millones de toneladas de cobalto se encuentran disponibles en las reservas minerales mundiales. Por ésta razón los costos del cobalto son elevados.

El cobalto no puede ser destruido en el ambiente, únicamente cambiará de forma. Tiene efectos favorables en la salud de los seres humanos pues forma parte de la vitamina B12, sin embargo la exposición a niveles altos puede provocar efectos perjudiciales en pulmones y corazón, además puede producir dermatitis.

### **LiNiO<sub>2</sub>**

El óxido de litio y níquel, LiNiO<sub>2</sub>, es otro de los materiales utilizados como electrodo positivo en baterías de ión litio.

Estructuralmente es análogo al LiCoO<sub>2</sub>, posee una estructura con grupo espacial  $R\bar{3}m$  donde el níquel y el litio ocupan respectivamente los sitios octaédricos 3(a) y 3(b) en el empaquetamiento cúbico compacto del oxígeno (Figura 2.7). Las dimensiones de la celda unitaria son:  $a = 2.9 \text{ \AA}$  y  $c = 14.2 \text{ \AA}$  [8].

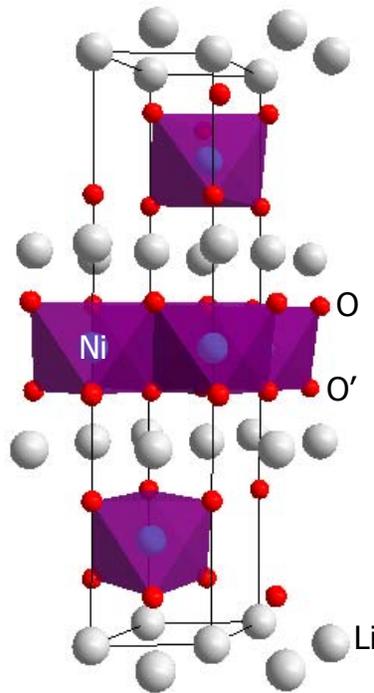


Figura 2.7. Representación de la celda cristalina del  $\text{LiNiO}_2$ .

Su uso comercial es mucho menor en comparación con el  $\text{LiCoO}_2$  pues presenta algunas desventajas: se sabe que es difícil de sintetizar y además presenta inestabilidad térmica en estados delitiados. Sin embargo tiene la ventaja de tener un costo más bajo, es atractivo para su uso en baterías no acuosas y su energía específica es mayor que el  $\text{LiCoO}_2$  [7].

El níquel presenta una toxicidad menor que el cobalto, el níquel liberado al aire y al agua se adhiere a pequeñas partículas de polvo que se depositan en el suelo. El efecto adverso más común de la exposición de níquel en seres humanos es una reacción alérgica que causa salpullido en personas sensibles a éste metal.

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

El óxido de litio y manganeso, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, posee una estructura tipo espinela cúbica, [9] con grupo espacial Fd-3m los iones Li<sup>+</sup> ocupan los sitios tetraédricos 8a, mientras que los iones Mn<sup>3+</sup> y Mn<sup>4+</sup> se encuentran distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos 16d, los sitios octaédricos 16c se encuentran vacíos (Figura 2.8).

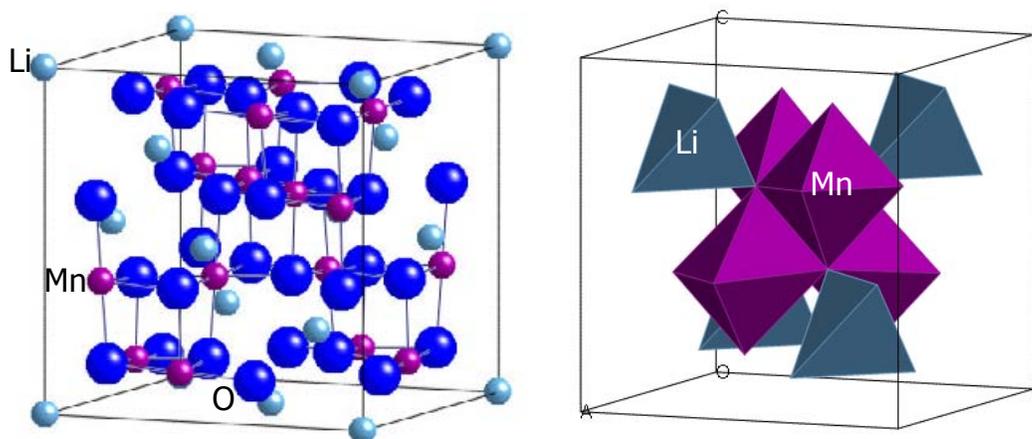


Figura 2.8. Representación de la estructura cristalina del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

La síntesis de este compuesto es sencilla, sin embargo algunos parámetros como el tamaño y forma de la partícula, la cristalinidad y la condición de la superficie de la espinela se encuentran influenciados por el tipo de compuestos de partida de litio y manganeso, incluso a las mismas condiciones de calentamiento [10].

Las reservas mundiales de manganeso son de alrededor de 50 millones de toneladas, cinco veces mayores que para el cobalto[11], por lo tanto es de menor costo. Adicionalmente el manganeso es de baja toxicidad, existe naturalmente en lagos, ríos y en el agua subterránea; únicamente una exposición prolongada a altos niveles de manganeso es perjudicial en la salud de seres humanos.

## 2. TÉCNICAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

En seguida se describen los fundamentos en que se basan las técnicas empleadas para la síntesis, modificación y caracterización de los cerámicos sintetizados.

### 2.1 Síntesis

#### Reacción en estado sólido

Existen varios métodos para síntesis de compuestos cerámicos, el más utilizado es la reacción convencional en estado sólido que es también la técnica más antigua y simple [12].

Éste método consiste en mezclar dos o más sustancias sólidas y someterlas a un tratamiento térmico hasta lograr su homogeneidad y obtener así un nuevo producto. La temperatura de síntesis depende de la naturaleza de los reactivos y de las diferencias estructurales entre éstos y el producto. En general los periodos de permanencia son prolongados pues la reacción se rige por difusión química que es un proceso lento.

La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del material nuevo en la interfase de los reactivos que se encuentran mezclados. Ésta etapa, conocida como nucleación, ocurre lentamente porque implica rompimiento de enlaces, migración de átomos y formación de nuevos enlaces.

La siguiente etapa es el crecimiento del núcleo, además de involucrar los cambios químicos mencionados en la nucleación, depende del área superficial de contacto de las interfases entre núcleo y reactivos así como de la difusión de los átomos a través de la capa de producto formado (Figura 2.9) [13].

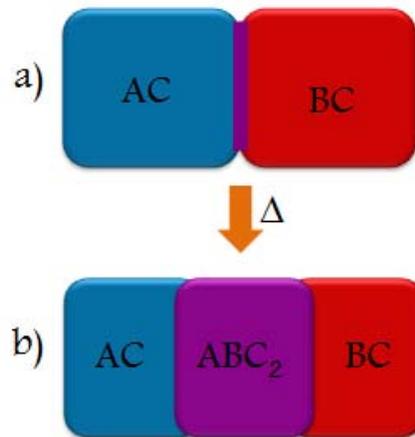


Figura 2.9. Esquema de etapas de reacción a) formación del núcleo y b) crecimiento del núcleo.

## 2.2 Modificación de la superficie

### Tratamientos ácidos

La finalidad de llevar a cabo una modificación en la superficie de los cerámicos de litio es disminuir su tamaño de partícula para aumentar el área superficial.

Se han reportado tratamientos ácidos en soluciones acuosas de óxidos metálicos que tienen como consecuencia una disminución del tamaño de partícula y, por lo tanto, un aumento del área superficial [14]. Adicionalmente para algunos cerámicos como el  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  no ocurren cambios estructurales importantes durante dichos tratamientos [15].

Existen dos procesos de extracción iónica que tienen lugar al efectuarse el tratamiento de un óxido metálico en una solución ácida. El primero es la extracción por intercambio iónico, éste es un proceso reversible en el cual se intercambian iones entre el líquido y el sólido. Se puede llevar a cabo fácilmente a temperatura ambiente en soluciones acuosas.

El segundo es un proceso oxidativo donde se efectúa la extracción simple de iones litio, también es conocido como delitaci3n qu3mica.

Los dos tipos de extracci3n, simple o por intercambio, tendr3n consecuencias estructurales que dependen de la naturaleza de la estructura inicial del material.

En seguida se describen ambos procesos para los tres cer3micos de litio que son el objeto de 3sta investigaci3n.

### LiCoO<sub>2</sub>

La delitaci3n qu3mica de 3ste compuesto en soluciones 3cidas produce hidr3geno molecular de acuerdo a la siguiente reacci3n [6]:



Los cambios de fase involucrados en la delitaci3n en Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> para valores de x entre 0.35 y 1 se muestran en el siguiente diagrama (Figura 2.10):

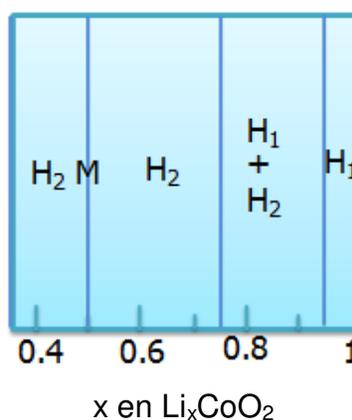


Figura 2.10. Diagrama de fases a temperatura ambiente del Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, las fases involucradas son hexagonal 1 (H<sub>1</sub>), hexagonal 2 (H<sub>2</sub>) y monoc3nica (M, existe 3nicamente para x=5).

Durante este proceso hay un cambio en las dimensiones de los parámetros de celda, en general el parámetro  $a$  cambia poco, el parámetro  $c$  tiende a aumentar de  $14.1$  a  $14.6 \text{ \AA}$ .

Para el caso de la extracción por intercambio iónico el parámetro  $a$  aumenta y el  $c$  disminuye, porque se obtiene el compuesto  $\text{HCoO}_2$  con parámetros  $c = 13.150 \text{ \AA}$  y  $a = 2.851 \text{ \AA}$ .

### $\text{LiNiO}_2$

Durante el proceso de delitiación presenta cambios secuenciales en la estructura cristalina [16], las fases involucradas son: hexagonal 1 ( $\text{H}_1$ ), monoclinica ( $\text{M}$ ), hexagonal 2 ( $\text{H}_2$ ) y hexagonal 3 ( $\text{H}_3$ ) (Figura 2.11).

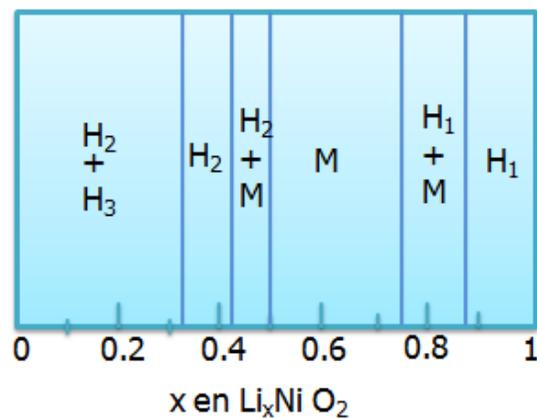


Figura 2.11. Diagrama de fases del  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  a temperatura ambiente.

No se posee información sobre la extracción por intercambio iónico de éste material.

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**

El proceso de extracción de iones litio para el del óxido de litio y manganeso no involucra cambios de fase, es decir que no afecta la estructura cristalina principal de éste compuesto, únicamente se apreciara una disminución del tamaño de la celda a medida que la extracción de los iones litio aumente [17].

La reacción involucrada es:



En el límite de extracción de litio se obtendrá el compuesto  $\lambda$ -MnO con estructura cúbica y parámetro  $a = 8.05 \text{ \AA}$ .

**2.3 Caracterización****Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X es el método no destructivo más importante para el análisis de materiales. Su aplicación principal es la identificación de fases cristalinas de una muestra. Además brinda información sobre el tamaño de partícula de un polvo, es útil para determinar parámetros de celda con precisión y para la elaboración de diagramas de fase entre otras aplicaciones.

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por Wilhem Konrad Röntgen, recibieron ese nombre porque no se tenía información sobre su naturaleza, más adelante se supo que se localizan en el espectro electromagnético en una longitud de onda de aproximadamente  $10^{-10}\text{m}$ . En 1912 von Laue, basándose en que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias

interatómicas en los cristales, propuso que la difracción de rayos X en sistemas cristalinos podría ser observada [18].

Los rayos X son producidos cuando un haz de electrones, acelerados por un alto voltaje, se impacta contra una placa metálica que provoca la desaceleración de éstos dando como resultado la producción de un espectro continuo de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones externos de los átomos del cristal. Los rayos dispersados interfieren constructiva o destructivamente con la señal remitida por los electrones de átomos vecinos. Cuando la interferencia es constructiva los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan creando así un haz de rayos X difractados [19].

### **Identificación de muestras**

Los cristales poseen conjuntos de planos paralelos que difractan un conjunto de haces, formando un patrón característico que se denomina patrón de difracción o difractograma de rayos X.

Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg, establecida en 1912:

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

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación X,  $d$  es la distancia interplanar del arreglo cristalino y  $\theta$  es el ángulo ente el haz incidente y el plano del cristal (Figura 2.12).

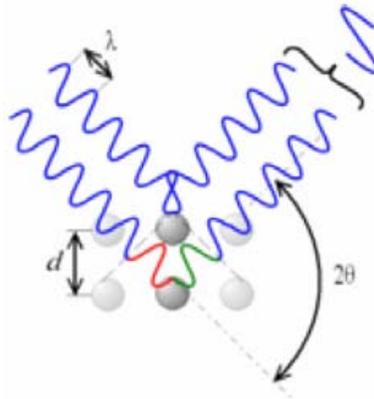


Figura 2.12. Interferencia constructiva.

La identificación de muestras en polvo se puede llevar a cabo debido a que cada sólido cristalino posee su propio patrón de difracción característico, basta con encontrar un difractograma reportado que coincida con el experimental para confirmar que se trata del mismo compuesto.

### Método de polvos

En el método de polvos la muestra previamente pulverizada se distribuye homogéneamente en un portamuestras y se hace incidir el haz de rayos X.

En el polvo los cristales se encuentran colocados al azar con el fin de aumentar la probabilidad de difracción por los diferentes planos cristalinos. La muestra debe encontrarse en el mismo plano que el portamuestras.

Cuando todos los planos cristalográficos posibles son detectados por el equipo de difracción se dice que la orientación es aleatoria. Sin embargo existe la posibilidad de que uno o más planos cristalinos se encuentren favorecidos, esta condición se conoce como orientación preferencial.

**Método del estándar interno**

El error de desplazamiento de los máximos de difracción de una muestra es descrito como uno de los errores más severos en difracción de rayos X.

La precisión de la localización de los máximos de difracción depende de la técnica instrumental de medición, existe una desviación introducida por la forma en que la muestra fue preparada para la medición. La precisión en la intensidad de los máximos también se ve afectada por la técnica de preparación de la muestra.

Para medir con precisión el patrón de difracción de un material se utiliza el método del estándar interno.

Un estándar interno es una sustancia con parámetros de celda conocidos que se añade a la muestra. Se mezcla una pequeña cantidad del estándar interno con la muestra y se mide el patrón combinado.

Si los parámetros de celda de dicha sustancia han sido determinados con precisión, entonces es posible calcular las diferencias angulares ( $\Delta 2\theta$ ) entre las posiciones medidas y las calculadas de las reflexiones del estándar.

Con los valores de  $\Delta 2\theta$  se traza la curva de corrección  $\Delta 2\theta$  vs  $\theta$  que es finalmente utilizada para interpolar los valores correctos de  $2\theta$  del material de interés.

### **Refinamiento de parámetros de celda**

Después de llevar a cabo la modificación de un material, es necesario analizar los cambios estructurales sufridos pues de ello dependerá la comprensión de muchas de sus propiedades.

Los parámetros de red pueden sufrir pequeños cambios debido a modificaciones físicas o químicas en el material, para evaluar este tipo de variaciones se utiliza el refinamiento de parámetros de celda. El método consiste en calcular los valores angulares de las reflexiones de Bragg basándose en datos cristalográficos reportados. Posteriormente se realiza la medición de los valores angulares de los máximos de difracción experimentales, estos datos son ajustados a los valores calculados anteriormente para conocer los parámetros de celda.

CELREF V3 es un programa que utiliza el método de refinamiento de mínimos cuadrados para refinar parámetros de celda de estructuras cristalinas caracterizadas por difracción de rayos X. Fue desarrollado en el *Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique* de la *Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG)* por Jean Laugier y Bernard Bochu.

### Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido es una herramienta útil para la caracterización morfológica los materiales, sirve para estudiar la superficie o la estructura cercana a la superficie de una muestra.

En ésta técnica se utiliza un haz de electrones acelerados a través de un campo de alto voltaje para barrer la superficie de la muestra en vacío (Figura 2.13).

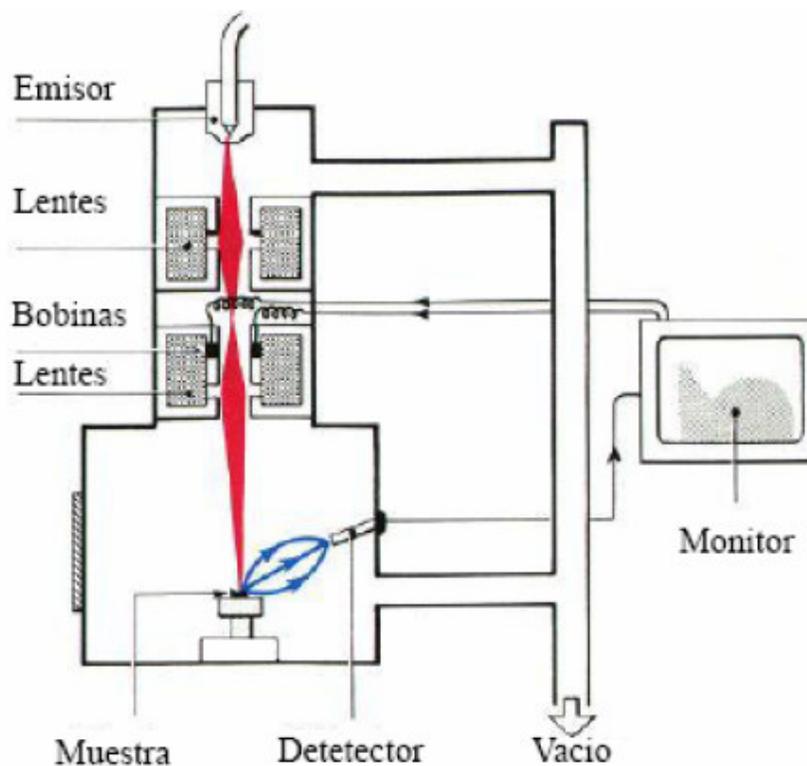


Figura 2.13. Esquema del arreglo interno de un microscopio electrónico de barrido.

El generador de electrones puede ser un filamento de tungsteno, un filtro de hexaboruro de lantano o por una pistola de emisión de campo. Los electrones producidos por el cañón son acelerados, en vacío, a través de un campo de alto voltaje generando así un haz de electrones acelerados.

El haz de electrones es enfocado hasta un diámetro de 2 a 10 nm. Para ello los electrones viajan a través del arreglo de lentes electromagnéticas diseñado para obtener un haz convergente. A continuación las bobinas de barrido, ubicadas bajo el arreglo de lentes, dirigen el haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba a abajo de tal forma que el haz barre la superficie de la muestra.

Como resultado de la interacción entre los electrones incidentes con la muestra ocurren dos fenómenos importantes: la emisión de electrones secundarios y la reflexión de electrones primarios también llamados electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios proporcionan información sobre contraste de número atómico que puede ser utilizado para distinguir fases. Los electrones retrodispersados proporcionan información topográfica, por ejemplo asperezas superficiales, fronteras de grano, poros y grietas.

El detector colecta los electrones que han interactuado con la muestra, luego la señal es procesada, cada señal es el resultado de alguna interacción particular de los electrones incidentes sobre la muestra. Las emisiones recibidas por el detector son procesadas y se obtiene de esta manera un mapa topográfico de la superficie.

## 1. Reactivos

Las características de los reactivos utilizados en este trabajo se muestran a continuación (Tabla III).

Tabla III. Reactivos utilizados.

Reactivo	Pureza	Marca
$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Grado reactivo	Sigma- Aldrich Química
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	99%	Aldrich Chemical Company
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98 % A.C.S. reactivo	Sigma- Aldrich Química
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98%	Sigma- Aldrich Química
$\text{MnCO}_3$	99.9+%	Sigma- Aldrich Química
$\text{HCl}$	37.4 % v/v	J. T. Baker

## 2. Síntesis de cerámicos de litio

Para la síntesis en estado sólido de los compuestos  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se utilizaron las combinaciones de reactivos presentadas en la tabla IV.

Tabla IV. Reactivos para la síntesis de cerámicos de litio.

Cerámico	Fuente de litio	Fuente del metal (Mn, Ni o Co)
$\text{LiCoO}_2$	$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiNiO}_2$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$
$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{MnCO}_3$

Los reactivos fueron mezclados en cantidades estequiométricas, es decir, en proporciones específicas para la formación del producto deseado.

Se utilizó una balanza OHAUS Explorer Pro modelo EP214C para medir las cantidades previamente calculadas.

Para la molienda se utilizó un mortero de ágata, se tienen varias ventajas al utilizar este tipo de morteros ya que el material es duro, posee una superficie lisa y poco porosa que es fácil de limpiar y es poco probable que contamine la muestra.

Posteriormente la mezcla se colocó en un crisol de alúmina y fue sometida a diversos tratamientos térmicos dentro de una mufla Barnstead Thermolyne modelo 47800 bajo atmósfera de aire.

El aumento de temperatura fue controlado utilizando rampas de calentamiento con el fin de evitar el desbordamiento de la muestra causado por el desprendimiento de  $\text{CO}_2$ .

Al término de cada tratamiento las mezclas de reacción fueron molidas nuevamente, de esta manera se logra obtener una mezcla homogénea en polvo que favorece la reacción en estado sólido.

Las temperaturas, rampas y tiempos de permanencia de los tratamientos térmicos se muestran en la tabla V.

Tabla V. Condiciones de síntesis de cerámicos de litio.

Muestra	Compuestos de partida	Tratamientos térmicos		
		T (°C)	Rampa (°C/min)	Duración (h)
LiCoO <sub>2</sub>	Li(CH <sub>3</sub> COO) 2H <sub>2</sub> O Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	250	0.5	12
		450	0.8	12
		750	---	24
LiNiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Ni(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> 4H <sub>2</sub> O	250	0.5	12
		450	0.8	12
		750	2.5	72
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> MnCO <sub>3</sub>	450	0.8	12
		750	-----	24

### 3. Modificación de superficie

Cada uno de los cerámicos de litio sintetizados fue sometido a cuatro tratamientos químicos en soluciones de ácido clorhídrico de distinta concentración. Las concentraciones utilizadas se muestran en la tabla VI.

Tabla VI. Concentración de las soluciones de HCl para tratamientos ácidos.

<b>Tratamiento</b>	<b>Concentración HCl (M)</b>
<b>1</b>	0.0125
<b>2</b>	0.0250
<b>3</b>	0.05
<b>4</b>	0.1

El tratamiento consistió en mezclar 0.2g del cerámico con 50mL de solución ácida, manteniendo en agitación durante 20 horas. Posteriormente la solución ácida fue decantada, el sólido fue lavado varias veces con agua desionizada y fue recuperado filtrando al vacío.

#### 4. Caracterización cristalográfica

##### Difracción de rayos X

La difracción de rayos X por el método de polvos se utilizó para la identificación de fases y la comparación entre muestras iniciales y muestras modificadas.

El equipo utilizado fue un Difractómetro Siemens modelo D5000, con detector de centelleo y monocromador secundario que utiliza la radiación  $k_{\alpha}$  del Cu (Figura 3.1).

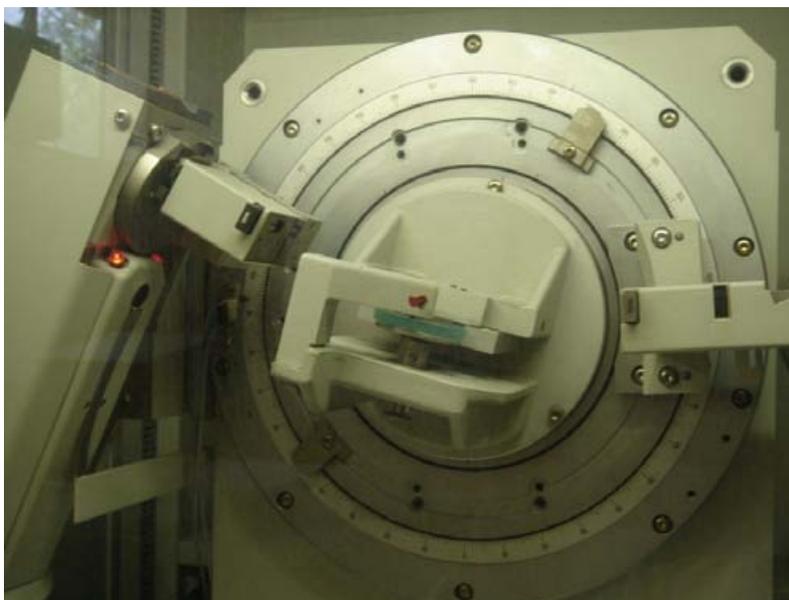


Figura 3.1 .Difractómetro D5000.

La lectura se llevó a cabo en un intervalo  $15^{\circ}$  a  $70^{\circ}$  para  $2\theta$ , las condiciones empleadas fueron 34KV, 25mA,  $0.02^{\circ}$  de tamaño de paso y 0.2 s como tiempo de conteo. El software del difractómetro cuenta con acceso a la base de datos *Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS)* del *International Centre for Driffracton Data (ICDD)*.

Para la preparación de las muestras el polvo previamente molido fue agregado a un portamuestras de vidrio en cantidad suficiente para lograr una distribución homogénea del mismo y para que la superficie del compuesto y la del portamuestras se encontraran en el mismo plano (Figura 3.2).

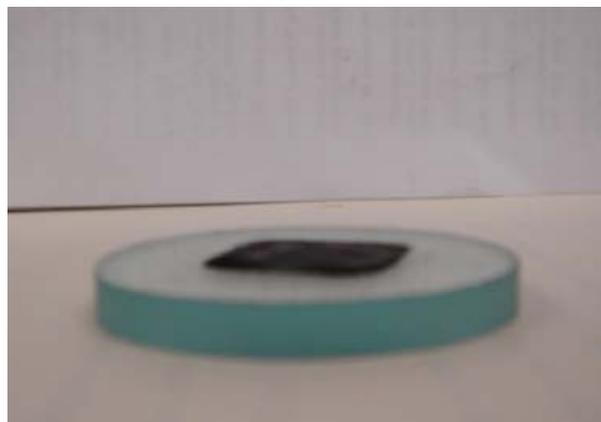


Figura 3.2. Muestra preparada para difracción de rayos X.

### **Método del estándar interno**

La preparación de las muestras requiere cierto cuidado para poder obtener los valores más representativos tanto de las posiciones angulares como de las intensidades. Para aumentar la precisión de las mediciones se utilizó el método de estándar interno.

La sustancia utilizada como estándar fue cloruro de potasio anhidro. El estándar fue molido en mortero de ágata y secado a 250 °C durante 2 horas en una mufla.

Posteriormente se preparó una mezcla del estándar con cada una de las muestras, la concentración utilizada fue 30% en peso. Se midieron los patrones de difracción de las mezclas con las condiciones mencionadas anteriormente.

### Refinamiento de parámetros de celda

Los difractogramas obtenidos previamente se utilizaron para llevar a cabo el refinamiento de celda. En el caso de los compuestos  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiCoO}_2$  se refinaron los parámetros de celda  $a$  y  $c$ . Para el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se refinó el parámetro  $a$  (Figura 3.3).

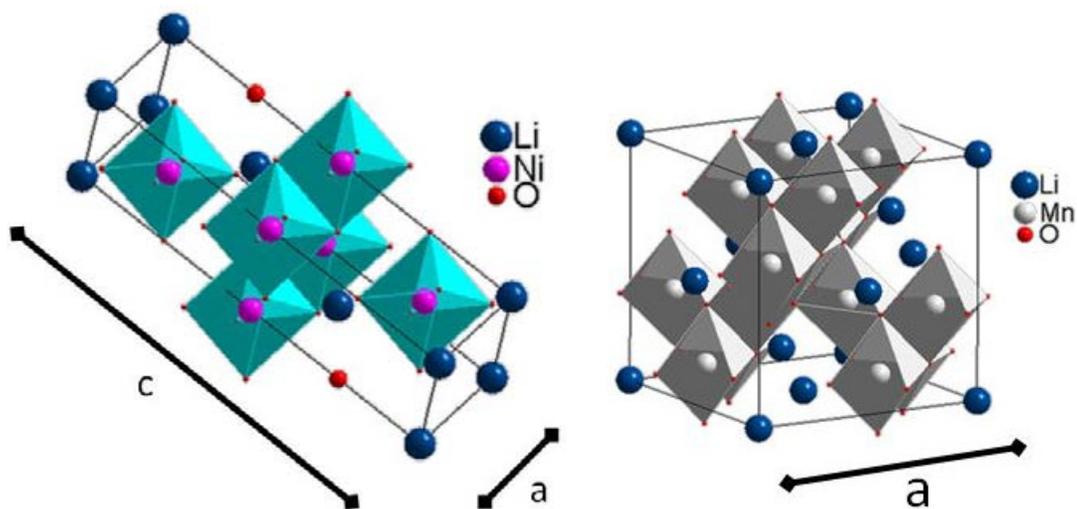


Figura 3.3. Parámetros refinados para cada tipo de estructura.

Para realizar el refinamiento se utilizó el programa CELREF V3. A continuación se describe el método empleado para operar el programa.

Como primer paso se introducen valores de los ángulos de Bragg de las reflexiones experimentales. Para ello es posible utilizar la herramienta de medición directa del difractograma con que cuenta el programa.

El segundo paso consiste en determinar los parámetros de celda iniciales. En esta etapa es necesario conocer el tipo de sistema cristalino, grupo espacial y parámetros de celda reportados para el sólido en estudio. Asimismo se debe especificar la longitud de onda de la radiación X y el intervalo angular de trabajo. Después de suministrar los datos citados el programa calcula automáticamente el diagrama teórico.

En la siguiente etapa cada una de las reflexiones experimentales es asignada a la reflexión calculada que le corresponde. El programa ofrece la selección automática de correspondencia entre reflexiones, sin embargo en algunos casos conviene hacer la selección manualmente para evitar correlaciones erróneas.

Finalmente se realiza el refinamiento, los parámetros involucrados son ajustados hasta que la diferencia entre el diagrama teórico y el experimental sea mínima.

Los datos cristalográficos utilizados para el cálculo del diagrama teórico se resumen a continuación (Tabla VII).

Tabla VII. Parámetros reportados.

Cerámico	Sistema cristalino	Grupo espacial	Parámetros de celda (Å)	
			a	c
LiCoO <sub>2</sub>	Trigonal	R $\bar{3}$ m (166)	2.81498	14.04930
LiNiO <sub>2</sub>	Trigonal	R $\bar{3}$ m (166)	2.88310	14.19910
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Cúbico	Fd $\bar{3}$ m (227)	8.24762	-----

## 5. Caracterización microestructural

### Microscopía electrónica de barrido

Para el estudio microestructural de las muestras se obtuvieron imágenes superficiales por microscopía electrónica de barrido. El equipo empleado fue un microscopio Cambridge modelo Stereoscan 440, se utilizó el detector de electrones secundarios.

La preparación de las muestras consiste en impregnar una pequeña cantidad del sólido sobre una tira adhesiva de carbón, dicha tira se encuentra a su vez colocada sobre el portamuestras (Figura 3.5).

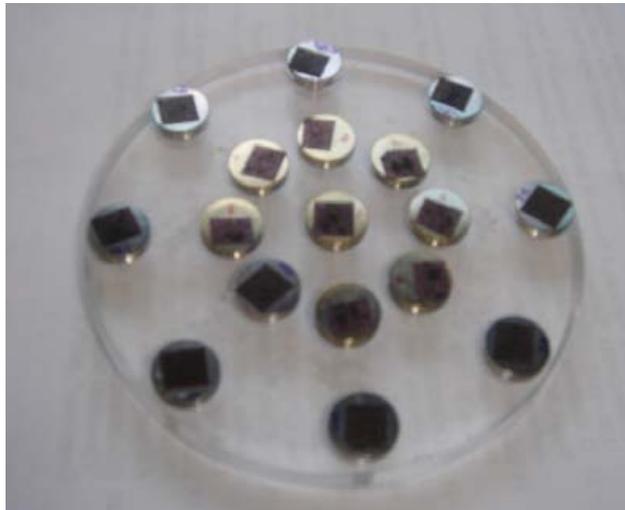


Figura 3.5. Muestras preparadas para microscopía electrónica de barrido.

Los cerámicos utilizados no presentan conducción electrónica suficiente para obtener imágenes nítidas en microscopía electrónica por este motivo se procedió a recubrir cada muestra con una película delgada de oro.

El recubrimiento se llevó a cabo en un equipo de ionización marca Jeol modelo JFC 1100 (Figura 3.6).



Figura 3.6. Equipo para recubrimiento con Au.

El recubrimiento se basa en la ionización de átomos de oro en vacío y alto voltaje, la fuente es una pastilla de oro.

Las muestras fueron colocadas dentro de la cámara de vacío alrededor de la pastilla de oro. Posteriormente para que inicie el proceso se encendió el generador de corriente y se equilibraron el vacío y el voltaje.

Para lograr un recubrimiento adecuado el tiempo de exposición empleado fue de 2 minutos.

En este capítulo se reportan y analizan los resultados de la síntesis y caracterización de los tres cerámicos de litio estudiados y de los tratamientos ácidos realizados a los mismos.

Para ello el capítulo se divide en tres secciones que corresponden a cada uno de los cerámicos: 1.LiCoO<sub>2</sub>, 2.LiNiO<sub>2</sub> y 3.LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cada sección contiene a su vez un apartado donde se analiza primeramente la síntesis del cerámico. Posteriormente se presentan los resultados del análisis cristaloquímico y microestructural de los compuestos modificados en comparación con el cerámico inicial.

Las tarjetas JCPDS consultadas para el análisis de ésta sección se encuentran en el anexo I.

## 1. LiCoO<sub>2</sub>

### 1.1 Síntesis

Se llevó a cabo la síntesis del compuesto LiCoO<sub>2</sub> tal como se detallo en el capítulo anterior, es decir, la mezcla de Li(CH<sub>3</sub>COO)•2H<sub>2</sub>O y Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O se sometió a tres tratamientos térmicos. El primero a 250°C durante 12h para propiciar la descomposición de los acetatos, el segundo a 450°C durante 12h para continuar con la descomposición de la parte orgánica y finalmente a 750°C durante 24h para la obtención del producto deseado.

El patrón de difracción del compuesto sintetizado fue comparado con la tarjeta número 50-0653 de la JCPDS correspondiente al compuesto LiCoO<sub>2</sub> con estructura tipo  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y grupo espacial R $\bar{3}m$ , se observó que los máximos de difracción coinciden, por lo tanto se corrobora la síntesis del LiCoO<sub>2</sub> por reacción en estado sólido a las condiciones mencionadas anteriormente (Figura 4.1).

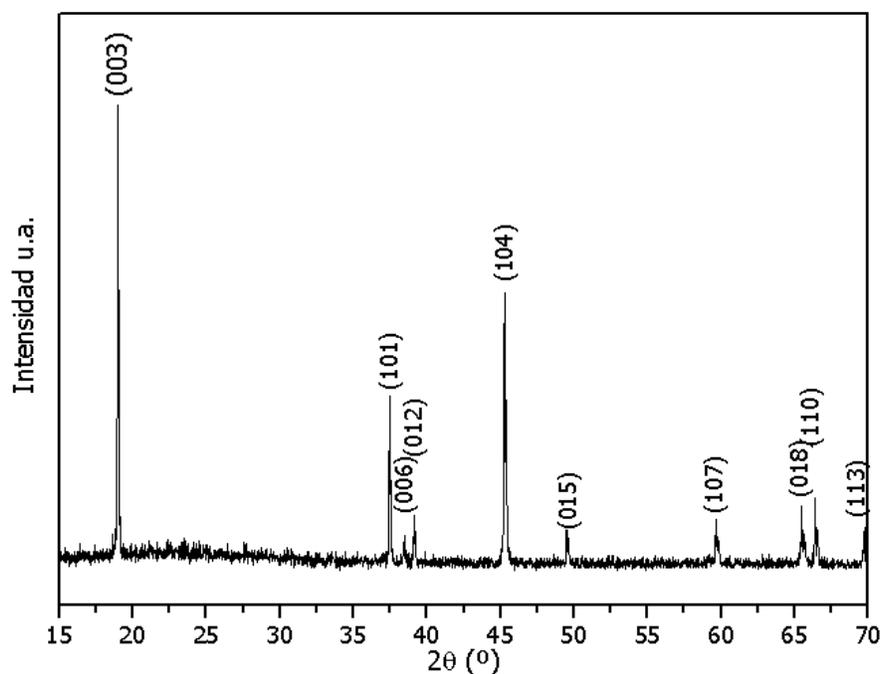


Figura 4.1. Patrón de difracción del LiCoO<sub>2</sub> sintetizado por reacción en estado sólido.

## 1.2 Modificación de superficie

Una vez que se obtuvo el  $\text{LiCoO}_2$  se realizaron cuatro tratamientos ácidos para evaluar los posibles cambios estructurales y superficiales del compuesto en función de la concentración del tratamiento. A continuación se exponen los resultados obtenidos.

## 1.3 Caracterización cristaloquímica

### Difracción de rayos X

El patrón de difracción de rayos X obtenido para el  $\text{LiCoO}_2$  así como los patrones de los cuatro tratamientos ácidos realizados a este compuesto se muestran en la figura 4.2.

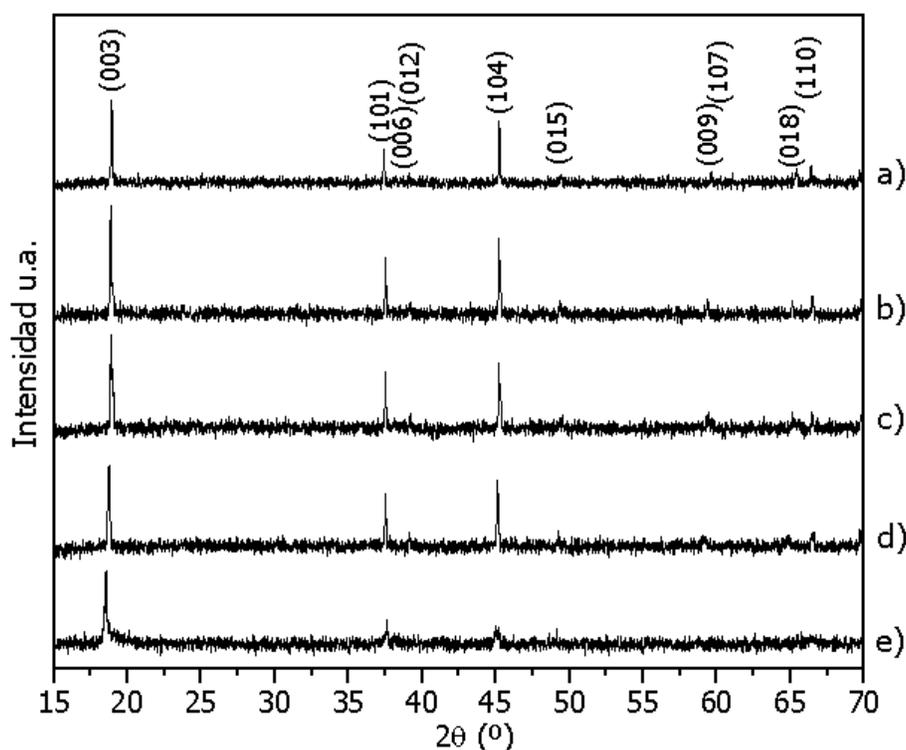


Figura 4.2. Difractogramas de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

### Identificación de fases

Los difractogramas de los compuestos modificados exhiben un patrón muy parecido al del  $\text{LiCoO}_2$ , con mismo número de máximos y misma relación de intensidades, sin embargo presentan ligeros cambios en los valores de  $2\theta$  y en la anchura de los picos. Un acercamiento a la reflexión del plano (003) se muestra en la figura 4.3.

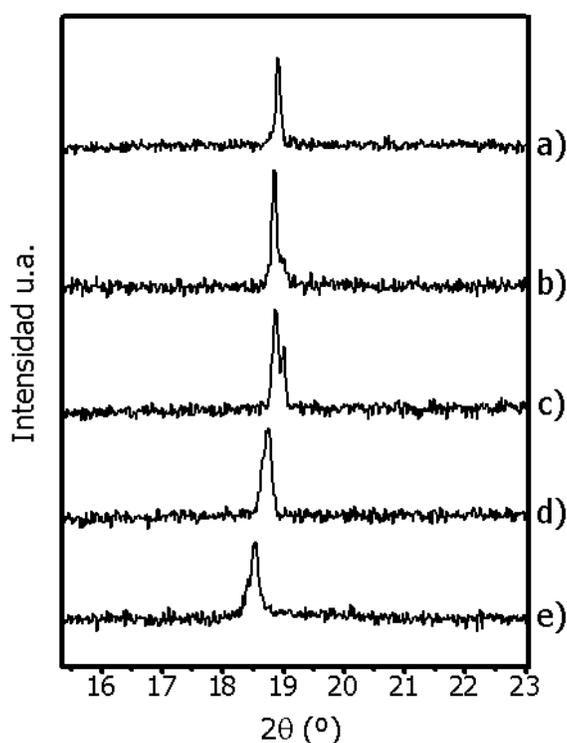


Figura 4.3. Evolución del máximo de difracción del plano (003) para el compuesto a)  $\text{LiCoO}_2$  y para sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Para el compuesto inicial ( $\text{LiCoO}_2$ ) el máximo se encuentra en un valor  $2\theta$  de  $18.9051^\circ$ . Para los compuestos tratados con HCl 0.0125 M y 0.025 M (incisos b y c respectivamente) se observa la aparición de un nuevo máximo en un ángulo menor que coexiste con el máximo inicial. Para el compuesto tratado con HCl

0.05M se observa un único máximo en  $18.754^\circ$ , de la misma manera para el compuesto tratado con HCl 0.1M donde el máximo aparece en  $18.5524^\circ$ .

La evolución de este máximo está determinada por dos factores, el primero es la coexistencia de fases en los compuestos tratados con HCl 0.0125M y 0.25 M, el segundo factor es un corrimiento del máximo hacia ángulos menores debido a un cambio en el tamaño de celda.

La reflexión del plano (104) muestra la misma tendencia que el plano (003), como se observa en la figura 4.4.

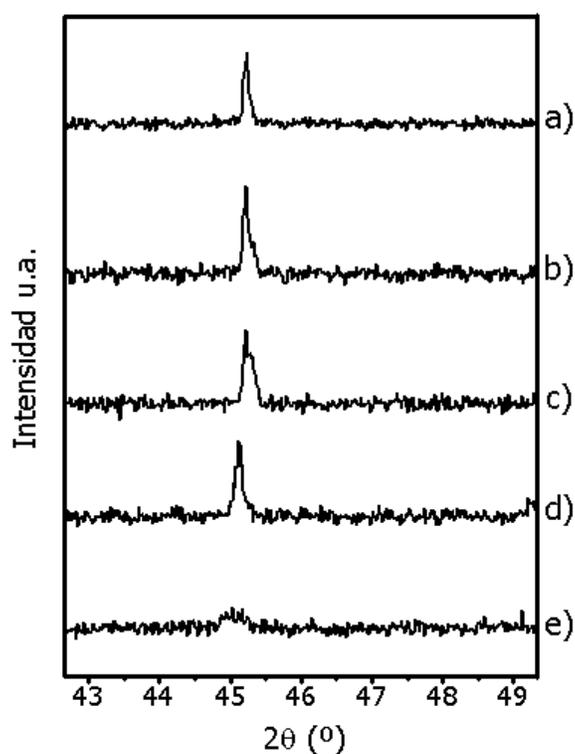


Figura 4.4. Evolución del máximo de difracción del plano (104) de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Para el caso del plano (101) el ángulo cambia de manera opuesta a los planos anteriores, es decir hacia valores mayores (Figura 4.5).

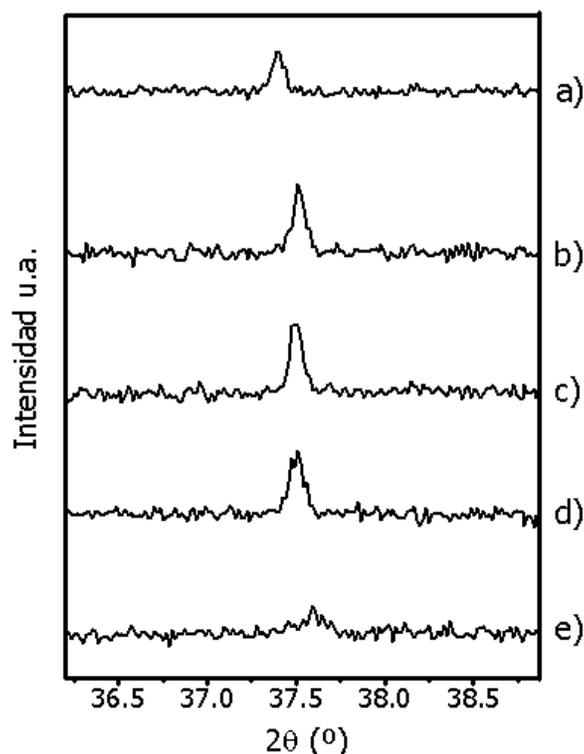


Figura 4.5. Evolución del máximo de difracción del plano (101) de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Las fases involucradas corresponden a compuestos del tipo  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  donde  $x$  es menor que 1. Éste tipo de compuestos, al ser delitiados, exhiben modificaciones en el tamaño de la celda unitaria tales que se obtienen diferentes fases hexagonales. Los difractogramas obtenidos se compararon con las tarjetas 37-1162, 37-1163 y 44-146 de la JCPDS que corresponden a los compuestos  $\text{Li}_{0.83}\text{CoO}_2$  (fase hexagonal I),  $\text{Li}_{0.62}\text{CoO}_2$  (fase hexagonal I y II) y  $\text{Li}_{0.4}\text{CoO}_2$  (fase hexagonal II) respectivamente. Las fases obtenidas se resumen a continuación (Tabla VIII).

Tabla VIII. Fases obtenidas en función del tratamiento ácido.

Tratamiento con HCl (M)	Fases presentes
0.0125	Hexagonal 1
0.025	Hexagonal 1, Hexagonal 2
0.5	Hexagonal 1, Hexagonal 2
0.1	Hexagonal 2

Los cambios en los valores  $2\theta$  están asociados con cambios en los parámetros de celda, para evaluar dichos cambios se llevó a cabo el refinamiento de los parámetros de celda involucrados.

### Refinamiento de parámetros de celda

Los parámetros de celda del  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado corresponden en buena proporción con los parámetros reportados por la JCPDS para éste compuesto (Tabla IX).

Tabla IX. Parámetros de celda  $a$ ,  $c$  y volumen de celda del  $\text{LiCoO}_2$ .

$\text{LiCoO}_2$	Parámetro $a$ (Å)	Parámetro $c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
Reportado	2.8115	14.0496	96.4
Sintetizado	2.816 (8)	14.06 (1)	96.6

A continuación se muestran los resultados del refinamiento para los compuestos tratados con HCl.

Tabla X. Parámetros de celda  $a$ ,  $c$  y volumen de celda para los 4 compuestos tratados con soluciones de HCl de distinta concentración.

Tratamiento con HCl (M)	Parámetro $a$ (Å)	Parámetro $c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
0.0125	2.8133 (6)	14.179 (1)	97.2
0.025	2.814 (1)	14.167(2)	97.2
0.5	2.811 (1)	14.249 (3)	97.6
0.1	2.847 (4)	13.967 (8)	98.2

Una ligera variación en las dimensiones de  $a$  conjuntamente con un aumento en  $c$  significa que el cambio en la dimensión de la celda es debido un proceso de delitiación química.

Como se mencionó anteriormente, la estructura del  $\text{LiCoO}_2$  puede verse como una red de empaquetamientos compactos de oxígenos donde se forman capas octaédricas de  $\text{CoO}_2$  unidas por las aristas. Dichas capas se encuentran a su vez separadas por capas de iones litio coordinados octaédricamente; las capas de iones litio cargados positivamente forman una pantalla electrostática que estabiliza la red con carga negativa que forman los octaedros de  $\text{CoO}_2$ .

Con la extracción de los iones positivos de litio las repulsiones electrostáticas entre capas adyacentes de  $\text{CoO}_2$  son mayores y provocan el alargamiento del eje  $c$  (Figura 4.6).

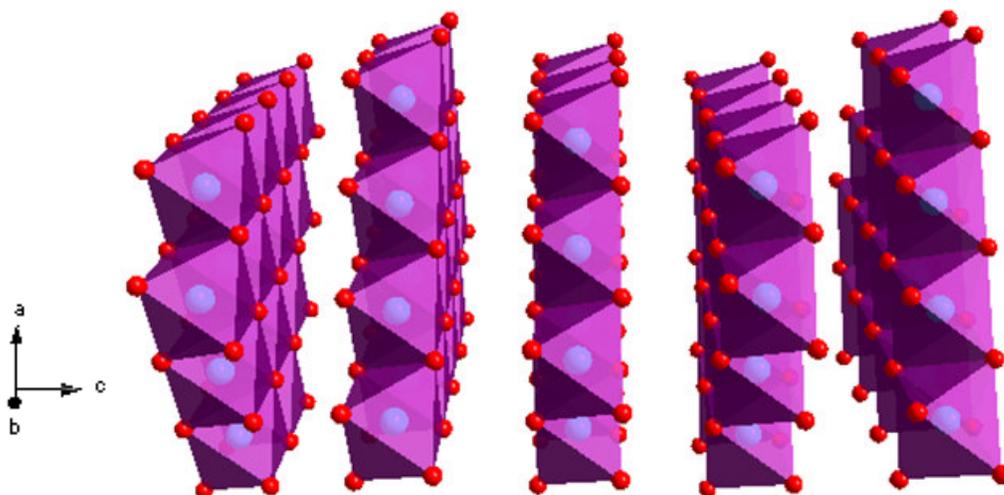


Figura 4.6. Representación de la estructura cristalina del  $\text{LiCoO}_2$  delitiado

Los cambios en los valores de los parámetros  $a$  y  $c$  de los compuestos modificados con  $\text{HCl}$  0.0125M, 0.025M y 0.5M con respecto del compuesto inicial sugieren que el proceso principal de extracción de iones litio fue la delitiación química o extracción simple.

En el caso del tratamiento con  $\text{HCl}$  0.1M el parámetro  $a$  aumenta y el  $c$  disminuye, esto sugiere que el proceso principal de delitiación es el intercambio iónico de iones litio por protones, los valores de los parámetros se acercan a los valores reportados para el compuesto  $\text{HCoO}_2$  ( $c = 13.150 \text{ \AA}$  y  $a = 2.851 \text{ \AA}$ ).

Al igual que los iones de litio, los protones forman una pantalla positiva que ocasiona la atracción de las capas octaédricas de  $\text{CoO}_2$ , sin embargo el radio iónico del  $\text{H}^+$  ( $0.38 \text{ \AA}$ ) es menor que el radio iónico del  $\text{Li}^+$  ( $0.76 \text{ \AA}$ ), esto hace que

las capas de  $\text{CoO}_2$  se encuentren más cerca unas de otras, el resultado es un alargamiento de los octaedros en el eje  $a$  para contrarrestar los efectos repulsivos (Figura 4.7).

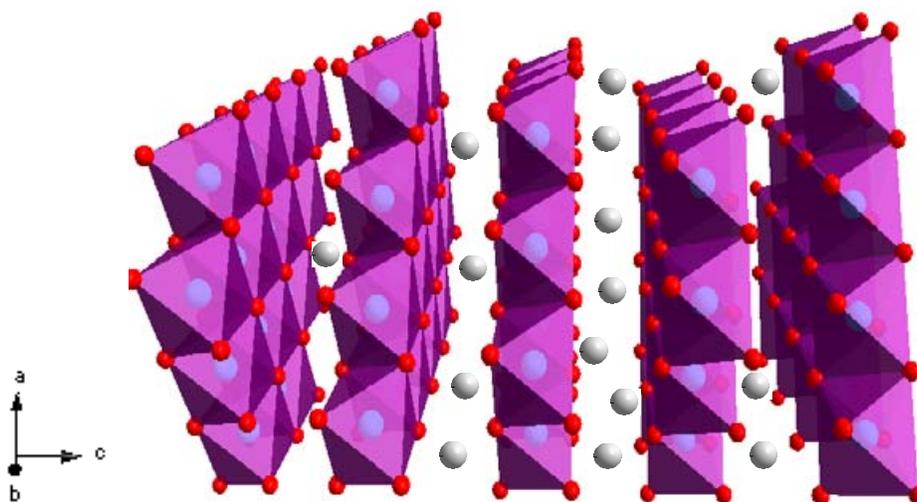


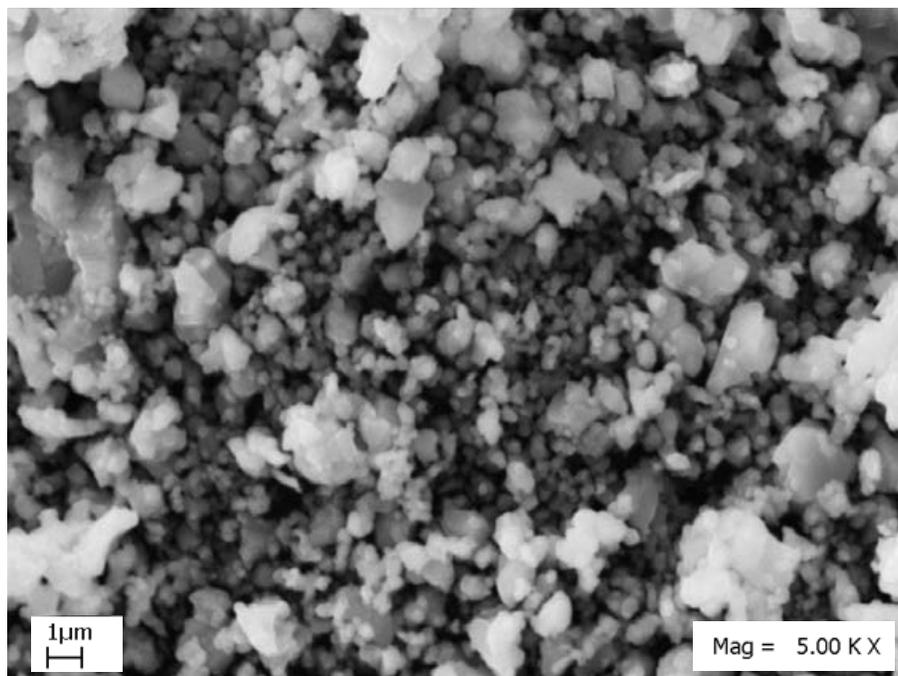
Figura 4.7. Representación de la estructura cristalina del  $\text{HCoO}_2$ .

## 1.4 Caracterización microestructural

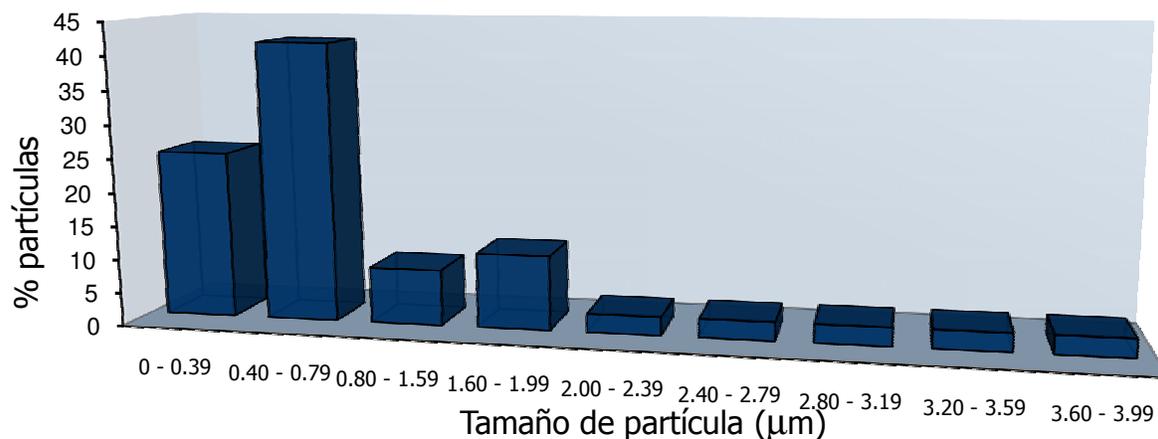
### Microscopía electrónica de barrido

En este apartado se muestran micrografías a 5 000 aumentos del  $\text{LiCoO}_2$  y de sus cuatro tratamientos ácidos, así mismo se presenta una breve descripción de cada una junto con el análisis de la distribución del tamaño de partícula.

Posteriormente se realiza una comparación del tamaño de partícula de los cinco compuestos a una amplificación de 10000 aumentos.

**LiCoO<sub>2</sub>**Figura 4.8. Micrografía (MEB) del LiCoO<sub>2</sub>.

Se observan partículas con formas irregulares, con bordes rectos y algunas otras con bordes curvos. El tamaño de las partículas varía en un intervalo de 0.238 μm a 3.973 μm con un promedio de 0.8363 μm, el 67% de las partículas miden menos de 0.8 μm, se observan partículas y aglomeraciones mayores a 2 μm que suman el 14% del total.

Figura 4.9 Distribución del tamaño de partícula del LiCoO<sub>2</sub>.

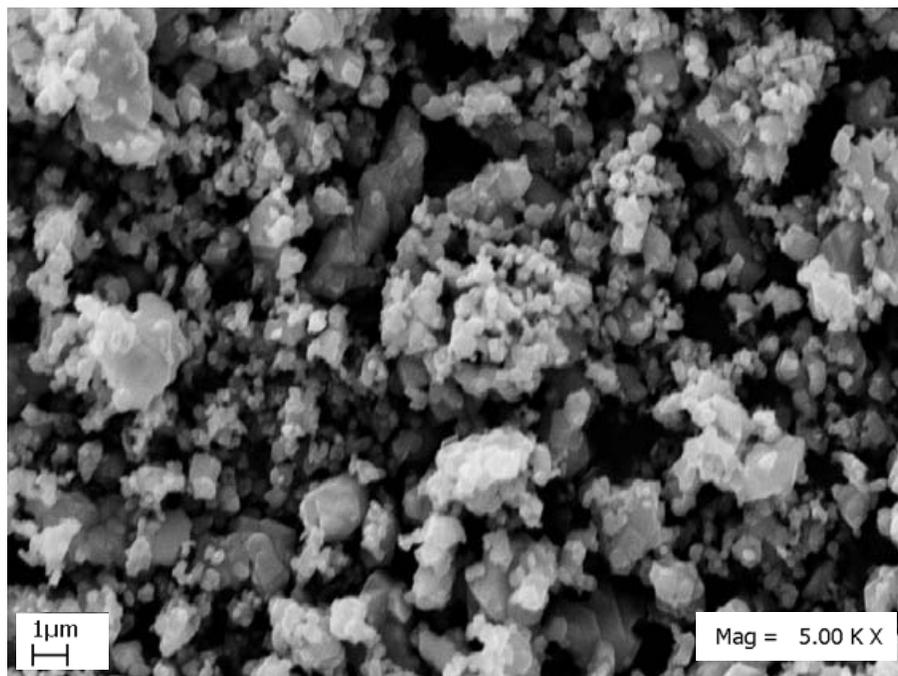
**LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125M**

Figura 4.10. Micrografía (MEB) de LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125M.

Al igual que para el compuesto precursor se observan partículas de diversos tamaños y formas así como aglomeraciones. El tamaño de partícula varía de 0.225 µm a 3.166 µm con un promedio de 0.7961µm. El porcentaje de partículas menores de 0.8µm aumentó a 74% (7% más que para el compuesto inicial), el 13% de las partículas continúan siendo mayores a los 2µm.

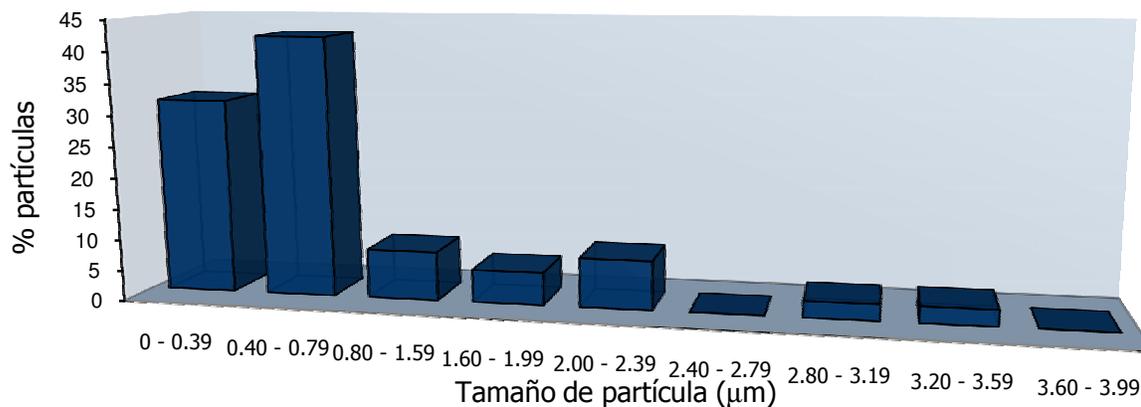


Figura 4.11. Distribución del tamaño de partícula del LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125M.

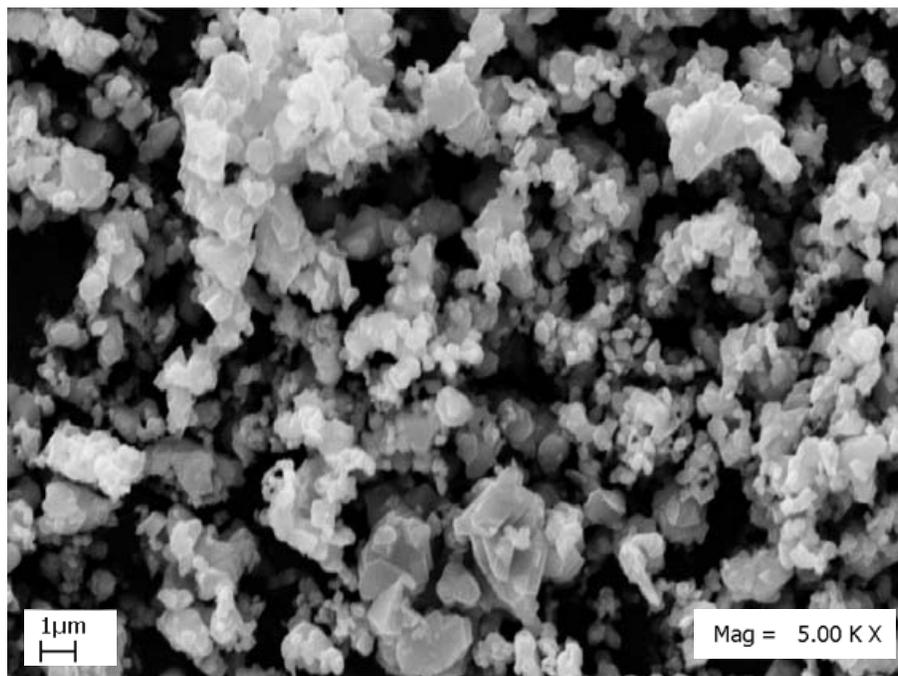
**LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M**

Figura 4.12. Micrografía (MEB) de LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M.

Se aprecian partículas de forma irregular la mayoría con bordes rectos. El tamaño es heterogéneo y varía en un intervalo de 0.216 μm a 3.133 μm, el promedio es igual a 0.7269μm, el porcentaje de partículas menores a 0.8μm es igual a 76% (9% más que para el compuesto inicial), el 8% de las partículas son mayores a los 2μm.

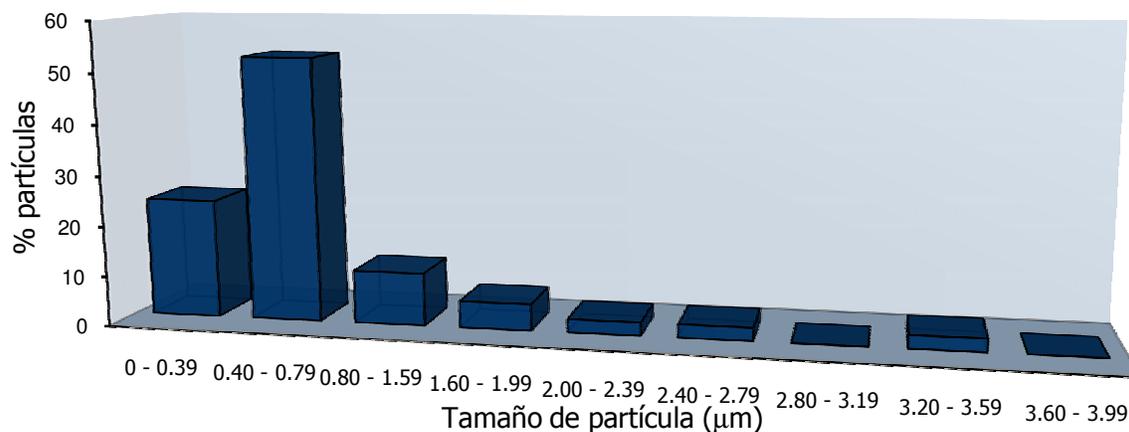


Figura 4.13. Distribución del tamaño de partícula del LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M.

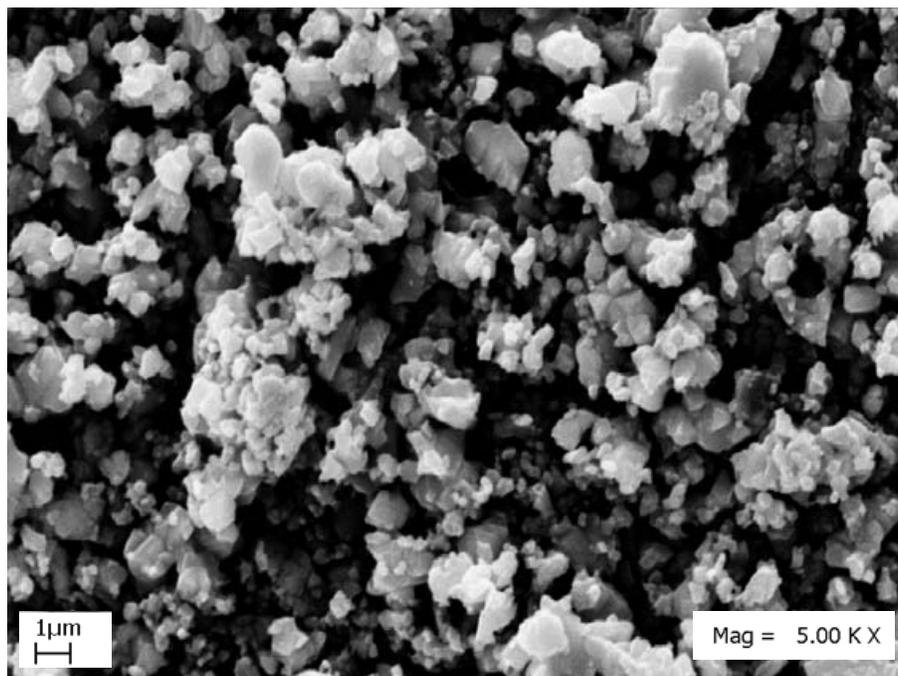
**LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.05M**

Figura 4.14. Micrografía (MEB) de LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.05M.

Se observan partículas de forma irregular con bordes rectos y caras planas. El tamaño de partícula varía entre 0.203  $\mu\text{m}$  y 2.794  $\mu\text{m}$  el promedio es igual a 0.6892 $\mu\text{m}$ . El 74% de las partículas poseen longitudes menores a los 0.8 $\mu\text{m}$ , sólo un 5% son mayores a 2 $\mu\text{m}$ .

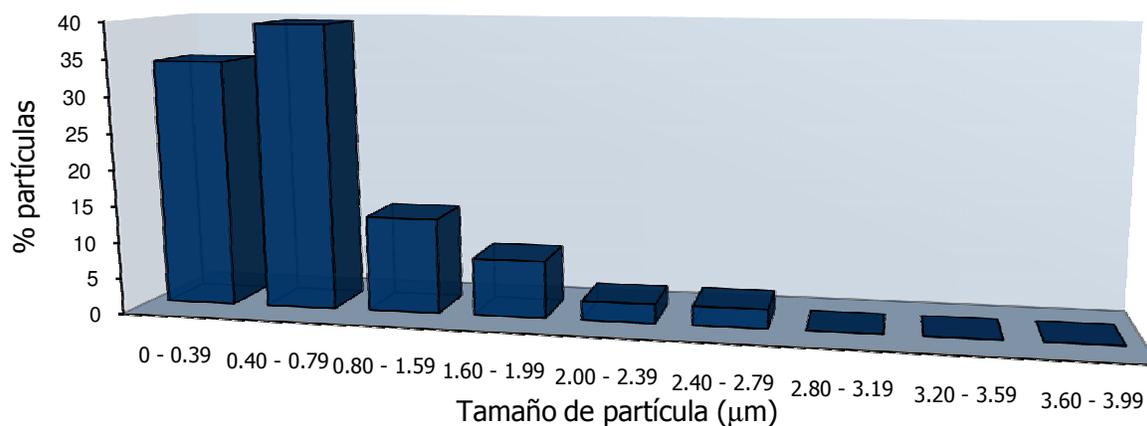


Figura 4.15 Distribución del tamaño de partícula del LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.05M.

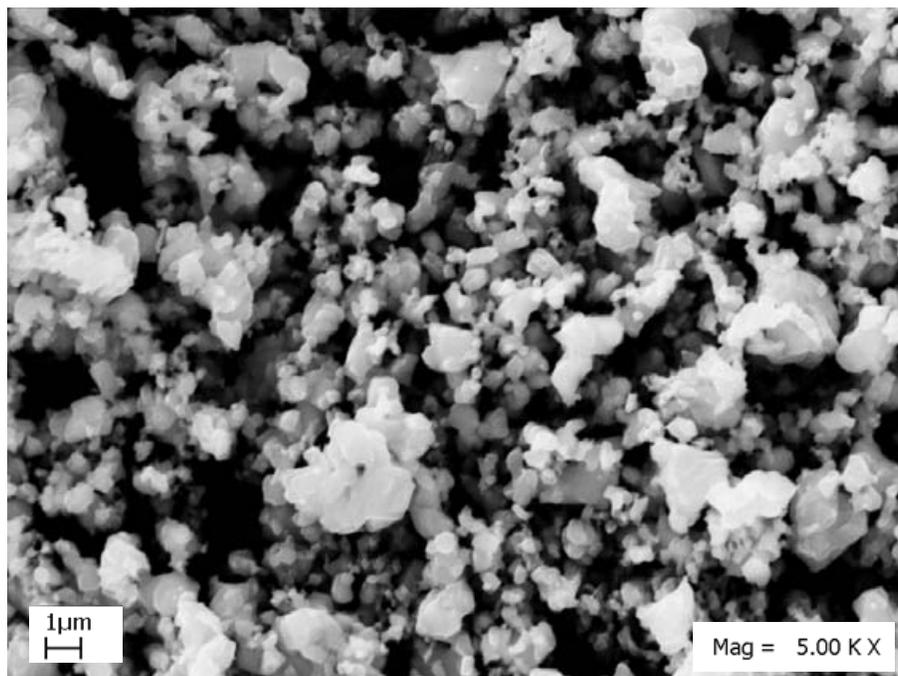
**LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1 M**

Figura 4.16. Micrografía (MEB) de LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1M.

Se observan partículas apiladas, de forma irregular, algunas alargadas, con fronteras indefinidas. El tamaño varía entre 0.172 $\mu$ m y 2.854  $\mu$ m con un promedio igual a 0.6686 $\mu$ m. El 44% de las partículas poseen tamaños menores a 0.4 $\mu$ m (19% más que para el compuesto precursor), el 5% de las partículas continúan siendo mayores a 2 $\mu$ m.

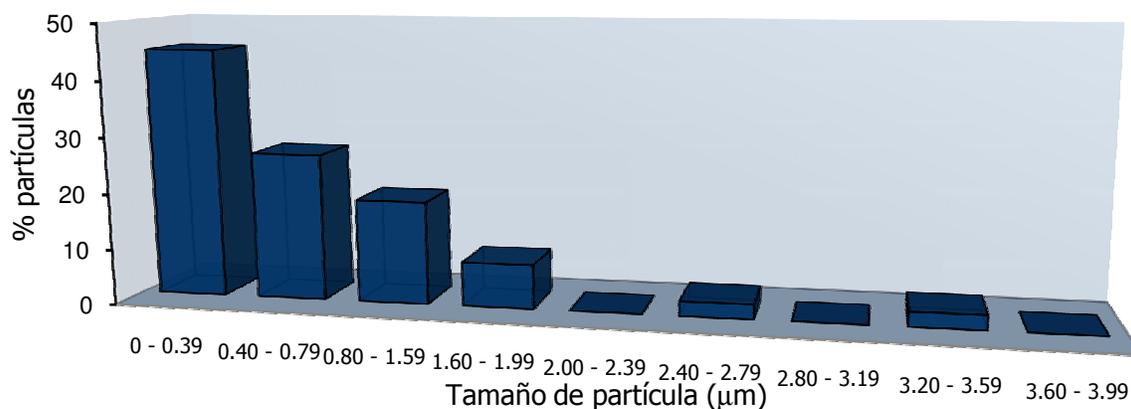


Figura 4.17. Distribución del tamaño de partícula del LiCoO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1M.

A continuación se muestra la comparación de los cinco compuestos a una amplificación de 10000 aumentos (Figura 4.18).

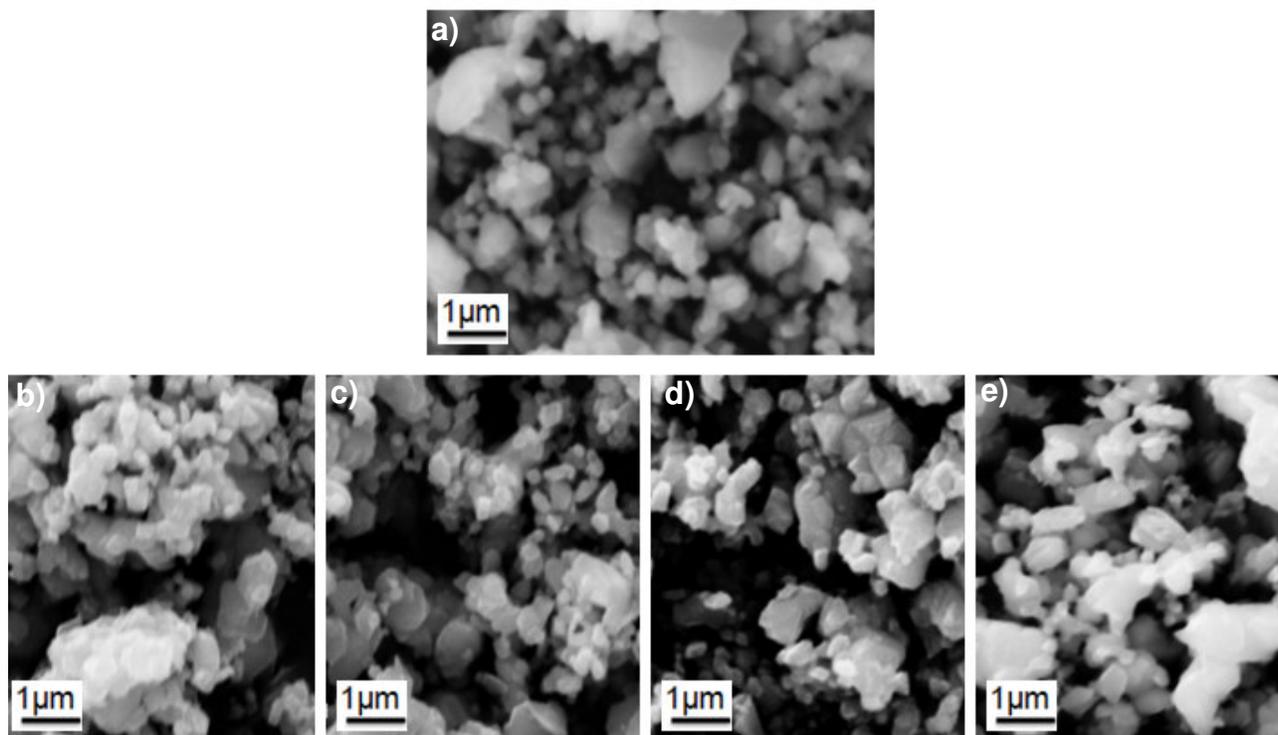


Figura 4.18. Micrografías MEB a 10000 aumentos de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b)  $\text{HCl}$  0.0125M, c)  $\text{HCl}$  0.025M, d)  $\text{HCl}$  0.05M y e)  $\text{HCl}$  0.1M.

Al aumentar la concentración del tratamiento ácido se obtienen partículas de tamaño cada vez menor que no se observan en el compuesto precursor, así mismo únicamente una parte de las partículas y aglomeraciones de mayor tamaño continúan observándose.

El tamaño promedio de las partículas del  $\text{LiCoO}_2$  disminuye con la aplicación de los tratamientos ácidos (Figura 4.19), el efecto de este cambio se reflejará en un aumento del área superficial.

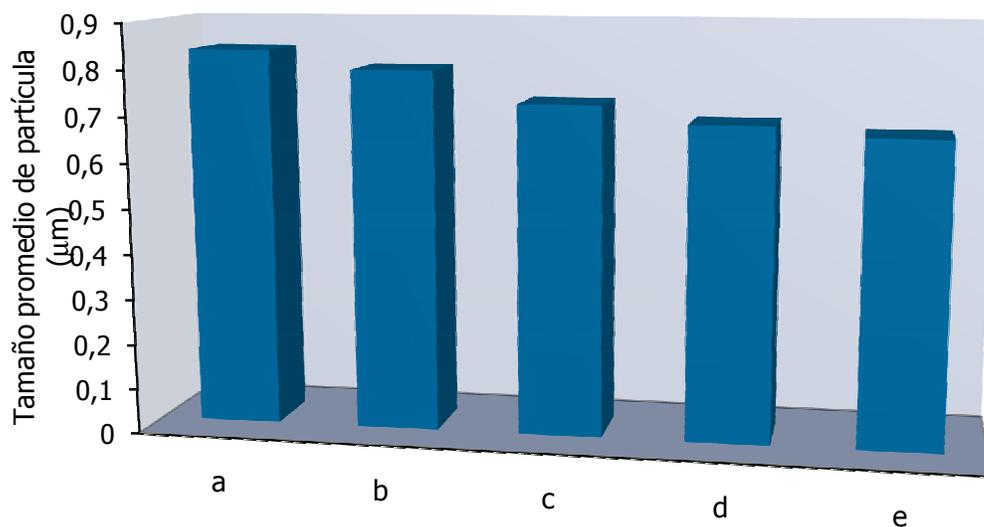


Figura 4.19 Tamaño promedio de partícula de a) LiCoO<sub>2</sub> y de sus tratamientos ácidos b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Con los tratamientos ácidos efectuados al compuesto LiCoO<sub>2</sub> se obtuvieron compuestos del tipo Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> que conservan la estructura cristalina del precursor y poseen tamaños de partícula menores a éste.

## 2. LiNiO<sub>2</sub>

### 2.1 Síntesis

La síntesis del LiNiO<sub>2</sub> se llevó a cabo como se mencionó en el capítulo III, la mezcla de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>•4H<sub>2</sub>O fue sometida a tres tratamientos térmicos, las temperaturas utilizadas fueron 250°C, 450°C y 750°C. Los periodos de permanencia fueron 12h, 12h y 24h respectivamente.

Al término del tercer tratamiento la mezcla de reacción fue analizada por difracción de rayos X, se comprobó la formación del producto comparando el difractograma obtenido con la tarjeta 85-1966 de la JCPDS que corresponde al compuesto LiNiO<sub>2</sub>, sin embargo también se encontraron trazas de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Por tal motivo la mezcla fue nuevamente a tratada a 750°C durante 48 horas para que se completara la reacción. Posteriormente se realizó otro análisis por difracción de rayos X donde se observó la presencia de una sola fase que corresponde al LiNiO<sub>2</sub> con estructura tipo  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> y grupo espacial R $\bar{3}m$  (Figura 4.20).

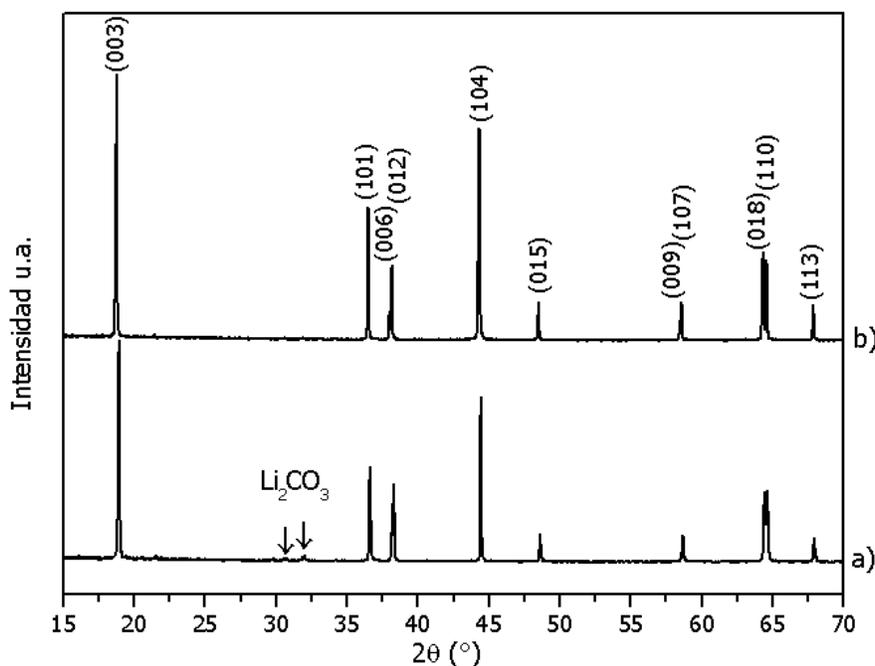


Figura 4.20. Patrón de difracción del LiNiO<sub>2</sub> sintetizado por reacción en estado sólido, a) 24h a 750°C, b) 72 h a 750°C.

## 2.2 Modificación de superficie

Al igual que para el compuesto anterior, se llevaron a cabo cuatro tratamientos ácidos en soluciones de HCL de distinta concentración con el fin de evaluar los efectos de la concentración del tratamiento en la estructura y superficie del compuesto. Los resultados del estudio cristalquímico y microestructural de los cinco compuestos se presentan a continuación.

## 2.3 Caracterización cristalquímica

### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción del  $\text{LiNiO}_2$  y de los cuatro tratamientos ácidos realizados a este compuesto se muestran en la figura 4.21.

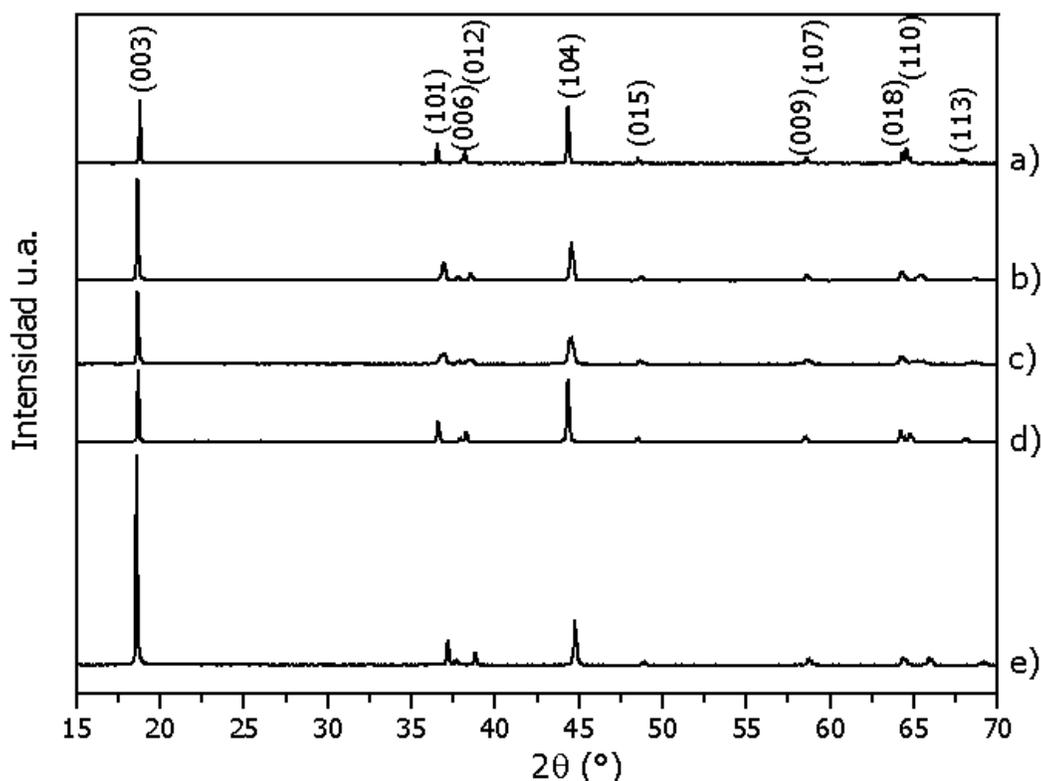


Figura 4.21. Difractogramas de a)  $\text{LiNiO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

### Identificación de fases

En la figura 4.21 se puede observar que los máximos de difracción de los cinco compuestos coinciden con el patrón de difracción reportado por la JCPDS para el  $\text{LiNiO}_2$ . Sin embargo se aprecian algunas diferencias en las posiciones angulares.

Con la extracción de iones litio se producen compuestos del tipo  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ , donde  $x$  varía entre cero y uno, que pueden presentar cuatro diferentes fases cristalinas: hexagonal I, monoclinica, hexagonal II y hexagonal III. La fase monoclinica se caracteriza por las reflexiones  $(20\bar{1})$ ,  $(110)$ ,  $(002)$  y  $(1\bar{1}1)$  que aparecen entre  $36.4^\circ$  y  $37.3^\circ$  [8], ninguno de los compuestos obtenidos exhibe estas reflexiones, por lo tanto cinco compuestos poseen fases cristalinas hexagonales.

A continuación se presenta un acercamiento a la reflexión del plano plano (003) para los cinco compuestos (Figura 4.22).

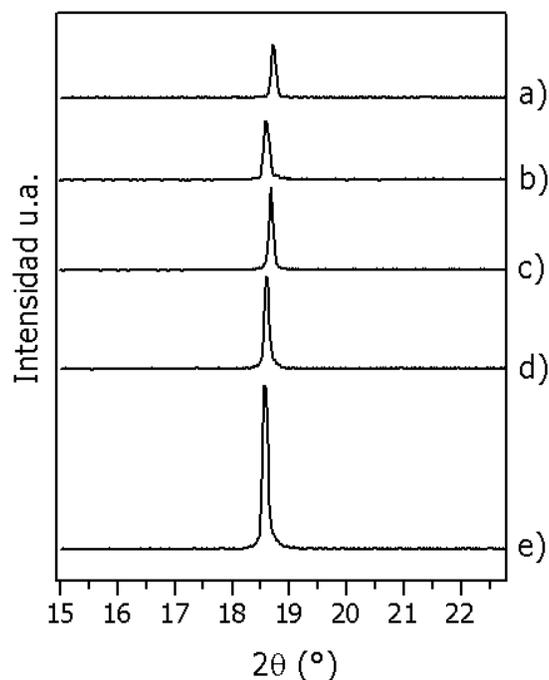


Figura 4.22 Máximo de difracción del plano (003) para a)  $\text{LiNiO}_2$  y sus tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Se observa que los máximos de los compuestos sometidos a tratamientos ácidos muestran una disminución angular respecto del compuesto inicial. Éste cambio es mayor conforme aumenta la concentración del tratamiento ácido, excepto para el compuesto tratado con HCl 0.0125M que exhibe un cambio más acentuado. La misma tendencia se observa para la reflexión del plano (006).

Para el máximo de la reflexión del plano (101) se observa una variación en  $2\theta$  hacia ángulos mayores, el cambio es mayor al aumentar la concentración del tratamiento ácido exceptuando nuevamente al compuesto tratado con HCl 0.0125M que muestra un aumento superior (Figura 4.23).

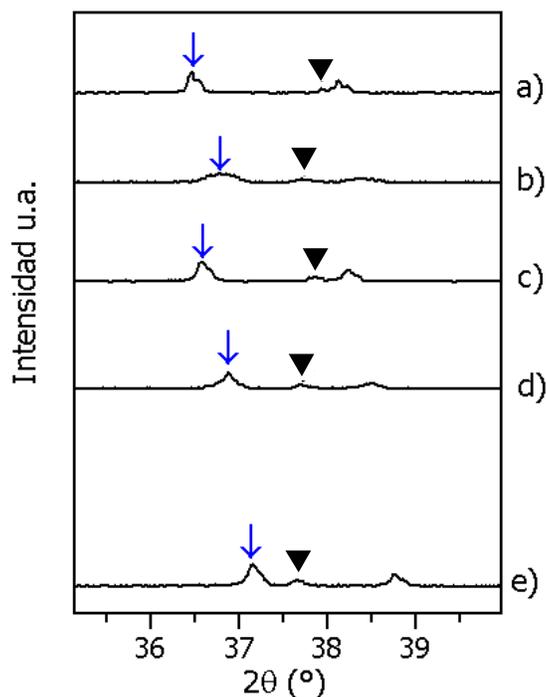


Figura 4.23 Evolución de los máximos de difracción de a)  $\text{LiNiO}_2$  en función de sus tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M, los triángulos indican la posición de la reflexión del plano (006), las flechas indican la posición del plano (101).

Las variaciones angulares presentadas son consecuencia de la extracción de iones litio que provoca cambios en los parámetros de celda.

### Refinamiento de parámetros

Los parámetros de celda del  $\text{LiNiO}_2$  sintetizado se acercan en buena proporción a los parámetros reportados por la JCPDS para éste compuesto (Tabla XI).

Tabla XI. Parámetros de celda  $a$  y  $c$  del  $\text{LiNiO}_2$ .

$\text{LiNiO}_2$	Parámetro $a$ (Å)	Parámetro $c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
reportado	2.8831	14.1991	102.2
sintetizado	2.883 (2)	14.2005 (8)	102.3

Para evaluar el cambio en el tamaño de celda ocasionado por los tratamientos ácidos se refinaron los parámetros  $a$  y  $c$  a partir de los difractogramas obtenidos anteriormente. Los valores se muestran en la tabla XII.

Tabla XII. Parámetros de celda  $a$  y  $c$  para los 4 compuestos tratados con HCl de distinta concentración.

Tratamiento con HCl (M)	Parámetro $a$ (Å)	Parámetro $c$ (Å)	Volumen (Å <sup>3</sup> )
0.0125	2.878 (1)	14.2549 (7)	102.2
0.025	2.863 (2)	14.2968 (1)	101.5
0.5	2.8556 (3)	14.3084 (2)	101
0.1	2.834 (1)	14.3335 (6)	99.8

El volumen de la celda tiende a disminuir conforme aumenta la concentración del tratamiento ácido.

Se aprecia un aumento del parámetro  $c$  y una disminución del parámetro  $a$  en los compuestos modificados, esto corresponde con un proceso de extracción de iones litio vía delitaci3n qu3mica, es decir se llev3 a cabo una extracci3n simple de los iones litio.

Los compuestos sometidos a tratamientos 3cidos conservan la estructura cristalina principal del  $\text{LiNiO}_2$  que consiste en una red de empaquetamientos compactos del ox3geno formando capas octa3dricas de  $\text{NiO}_2$  (Figura 4.24).

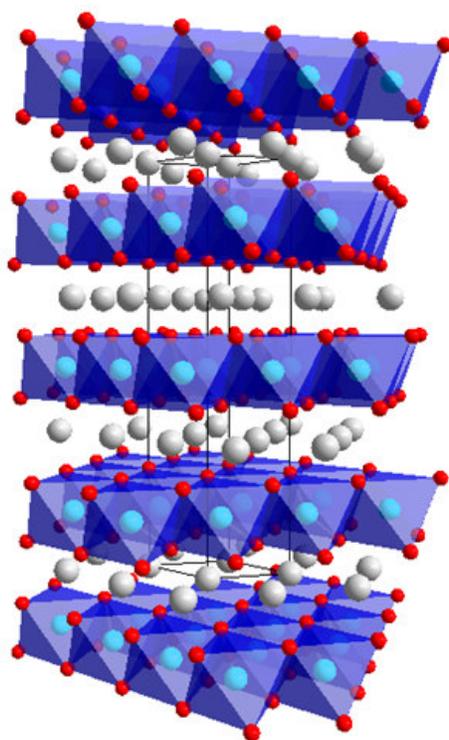


Figura 4.24. Representaci3n de la estructura cristalina del  $\text{LiNiO}_2$ , las esferas grises representan a los iones  $\text{Li}^+$ .

## **2.2 Caracterización microestructural**

### **Microscopía electrónica de barrido**

A continuación se muestran las micrografías del  $\text{LiNiO}_2$  y de los cuatro tratamientos químicos realizados a una amplificación de 5 000 aumentos, así mismo se presenta una breve descripción de cada una y un análisis de la distribución del tamaño de partícula.

Finalmente se presenta una comparación del tamaño de partícula de los cinco compuestos a una amplificación de 10 000 aumentos.

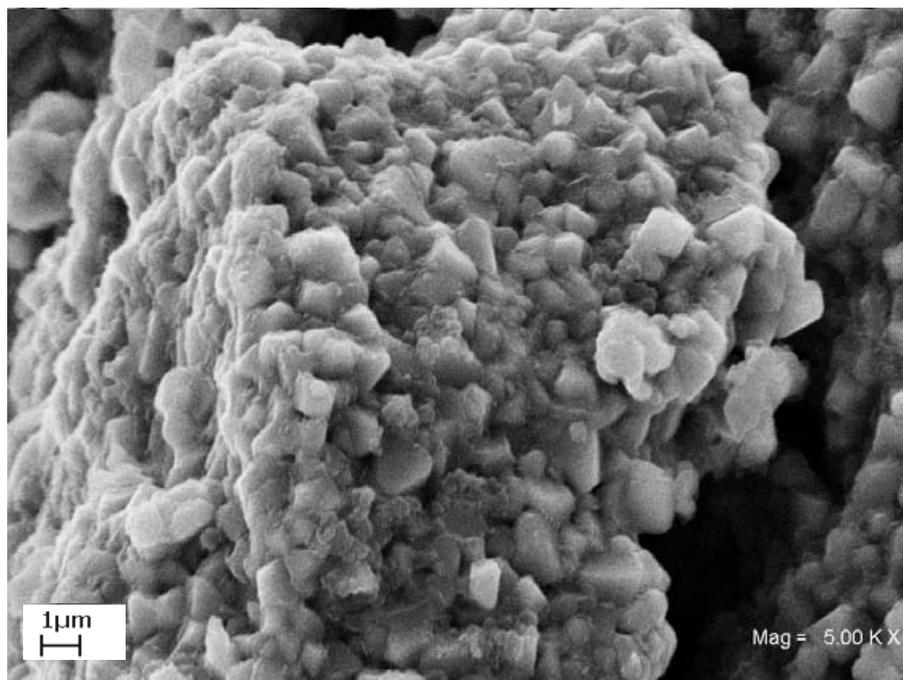
**LiNiO<sub>2</sub>**

Figura 4.25. Micrografía (MEB) del LiNiO<sub>2</sub>.

Las partículas se encuentran agrupadas formando aglomeraciones mayores a los 25 $\mu\text{m}$ , en la superficie de dichos aglomerados se aprecian subpartículas de tamaño entre 0.628 $\mu\text{m}$  y 2.405 $\mu\text{m}$ .

Como se mencionó anteriormente, la síntesis de éste compuesto es difícil y requiere de tiempos de reacción prolongados, la permanencia de las partículas a temperaturas elevadas favorece la sinterización de las mismas. En este caso el tiempo de reacción requerido para obtener el LiNiO<sub>2</sub> puro fue de 72 hrs.

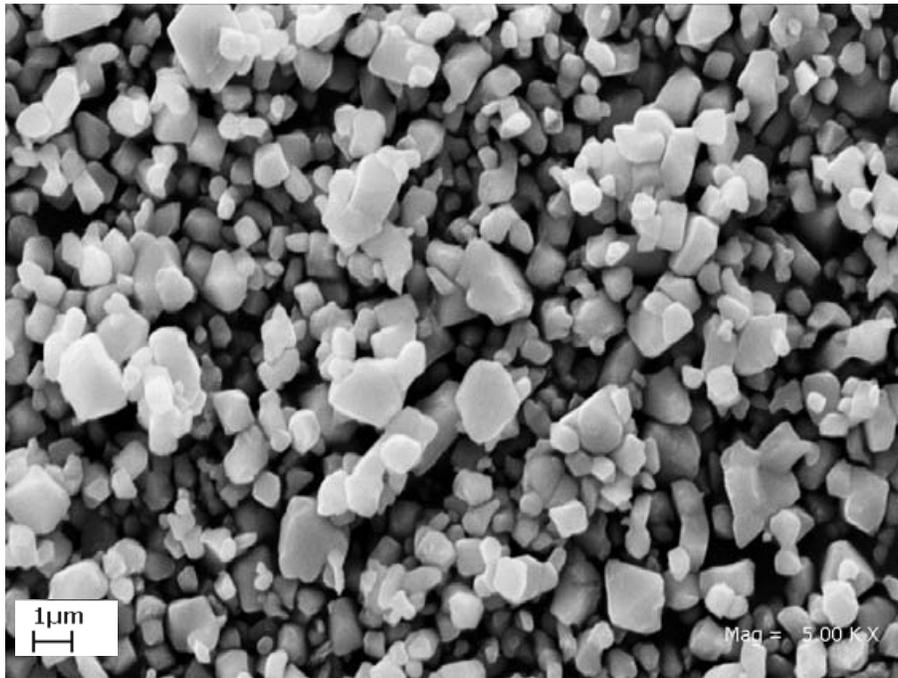
**LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125M**

Figura 4.4.26. Micrografía (MEB) del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125.

Se observan partículas dispersas, con bordes rectos y formas poliédricas, también existen partículas alargadas con caras planas. El tamaño varía en un intervalo de 0.234  $\mu\text{m}$  a 2.595  $\mu\text{m}$  con un promedio de 1.3180  $\mu\text{m}$ . Existe una mayor cantidad de partículas pequeñas respecto a la cantidad de partículas con tamaños mayores (Figura 4.27), el 74% es menor que 1  $\mu\text{m}$ .

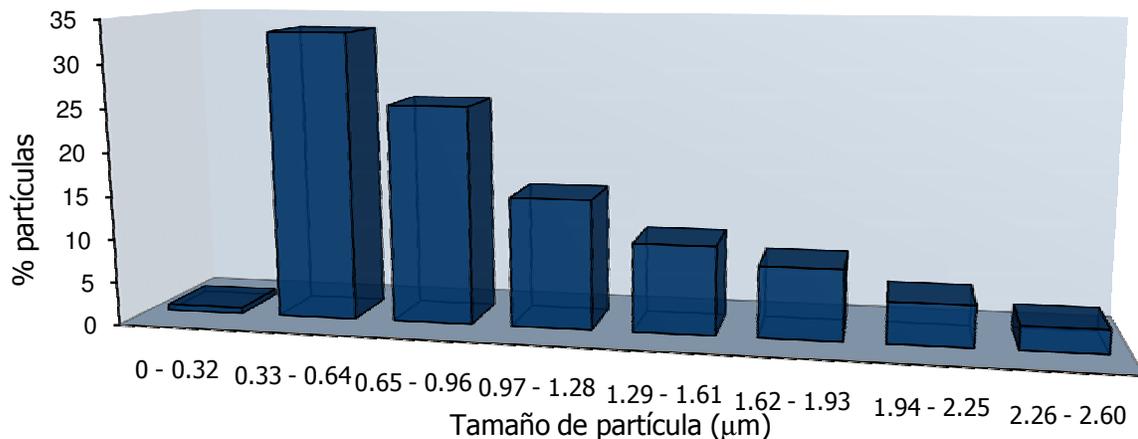
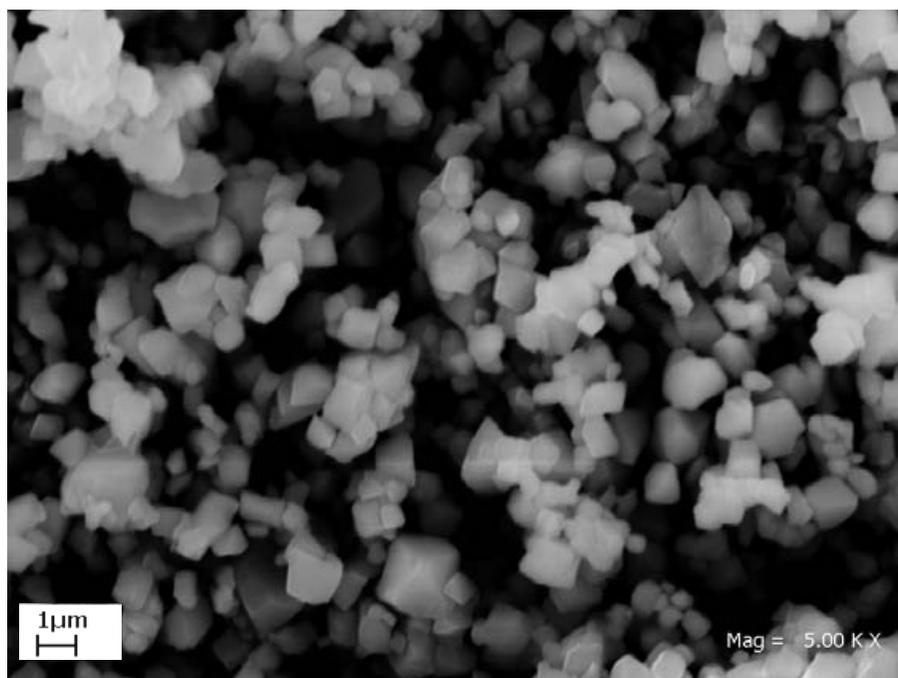
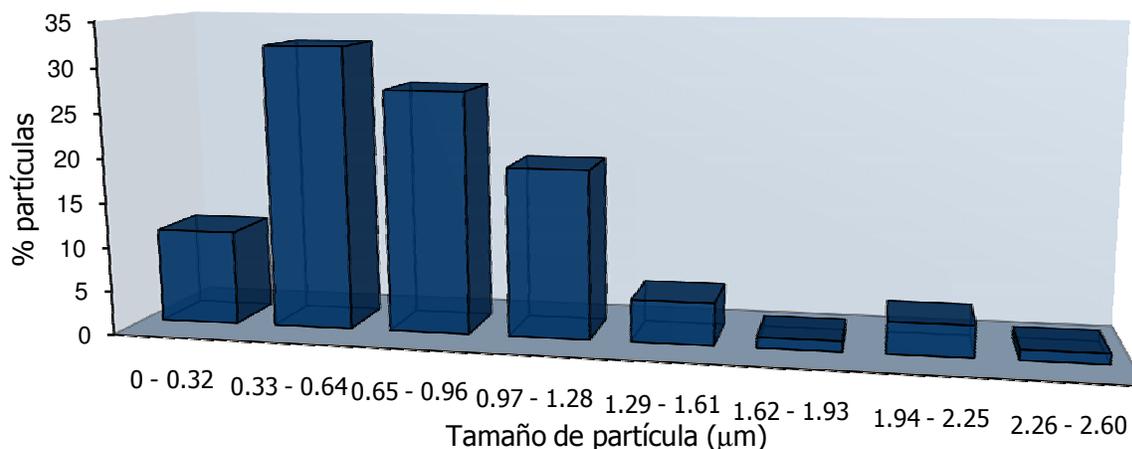
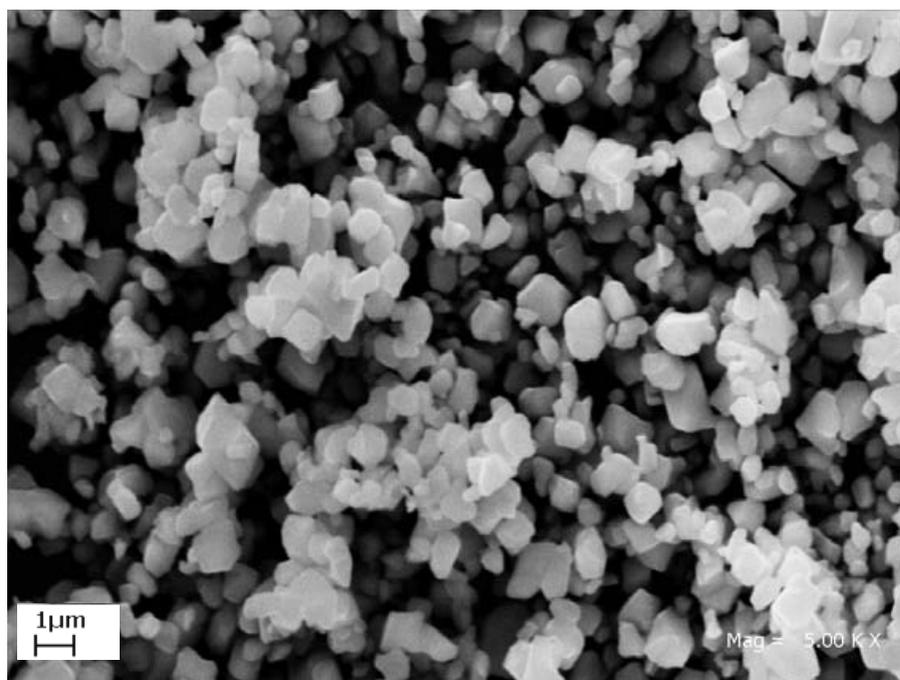


Figura 4.27. Distribución del tamaño de partícula del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.0125M.

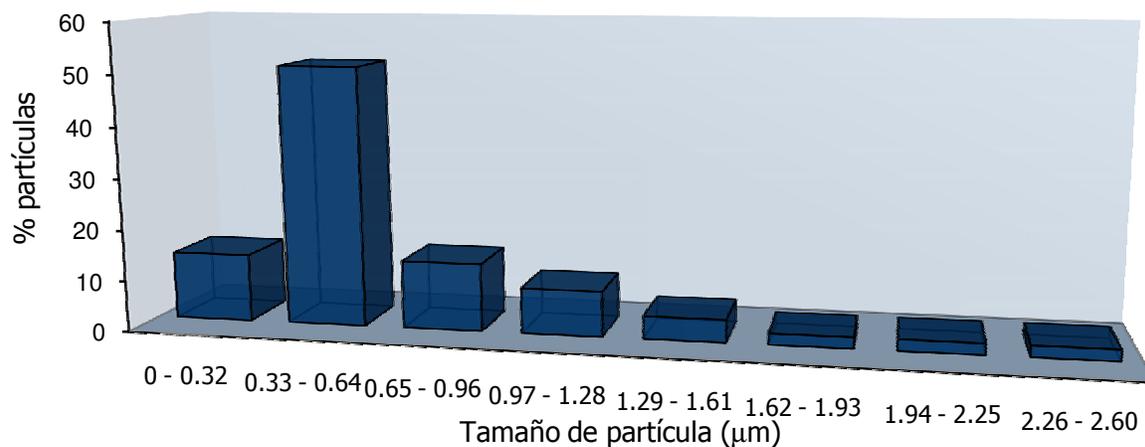
**LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M**Figura 4.28. Micrografía (MEB) del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M.

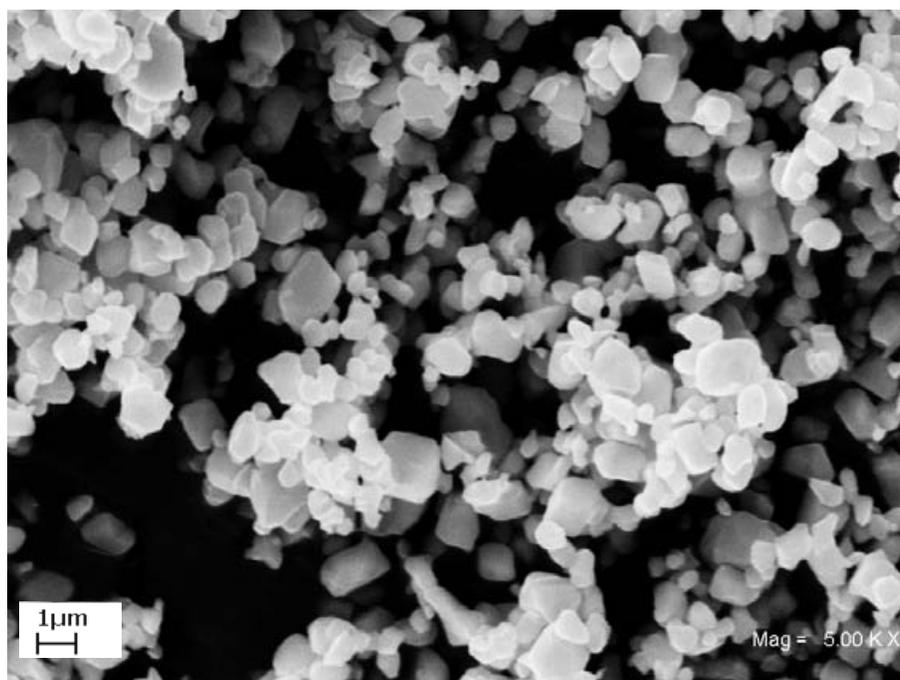
La forma de las partículas es poliédrica, se aprecia una menor cantidad de partículas planas. El tamaño de las partículas va de 0.238  $\mu\text{m}$  a 2.380  $\mu\text{m}$  con un promedio de 0.8722  $\mu\text{m}$ . Se observa una disminución del porcentaje de partículas de mayor tamaño en comparación con el compuesto anterior con el respectivo aumento de partículas menores a 1  $\mu\text{m}$  que ahora suman el 89%.

Figura 4.29. Distribución del tamaño de partícula del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.025M.

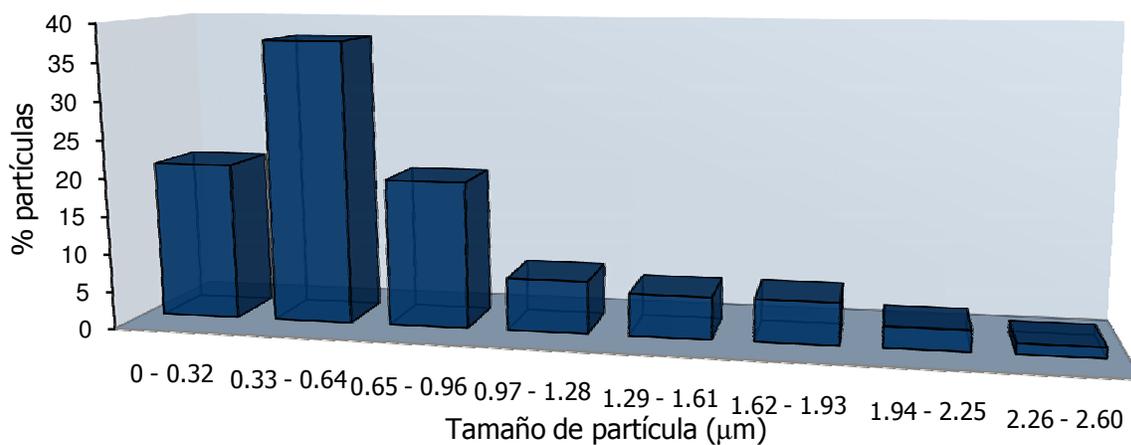
**LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.5M**Figura 4.30. Micrografía (MEB) del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.05M.

Se observan partículas con caras planas, algunas poseen formas poliédricas y bordes rectos, otras tantas poseen bordes curvos. El tamaño varía entre 0.291  $\mu\text{m}$  y 2.322 $\mu\text{m}$  con un promedio de 0.8027  $\mu\text{m}$ . Predominan la partículas con tamaño menor a los 0.64  $\mu\text{m}$  (65%) y únicamente el 5% rebasa los 1.94 $\mu\text{m}$ .

Figura 4.31. Distribución del tamaño de partícula del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.05M

**LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1M**Figura 4.32. Micrografía (MEB) del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1M.

La mayor parte de las partículas tienen caras planas y bordes curvilíneos, el tamaño varía en un intervalo de 0.220  $\mu\text{m}$  a 2.358  $\mu\text{m}$ , el promedio es de 0.7052  $\mu\text{m}$ . En este compuesto se observa el mayor porcentaje de partículas menores a los 0.32  $\mu\text{m}$  (22%) y el menor porcentaje de partículas mayores a los 1.94  $\mu\text{m}$  (4%).

Figura 4.33. Distribución del tamaño de partícula del LiNiO<sub>2</sub> tratado con HCl 0.1M

Comparando las micrografías a una amplificación de 10000 aumentos se observa la aparición de partículas cada vez más pequeñas a medida que se aumenta la concentración del tratamiento ácido (Figura 4.34).

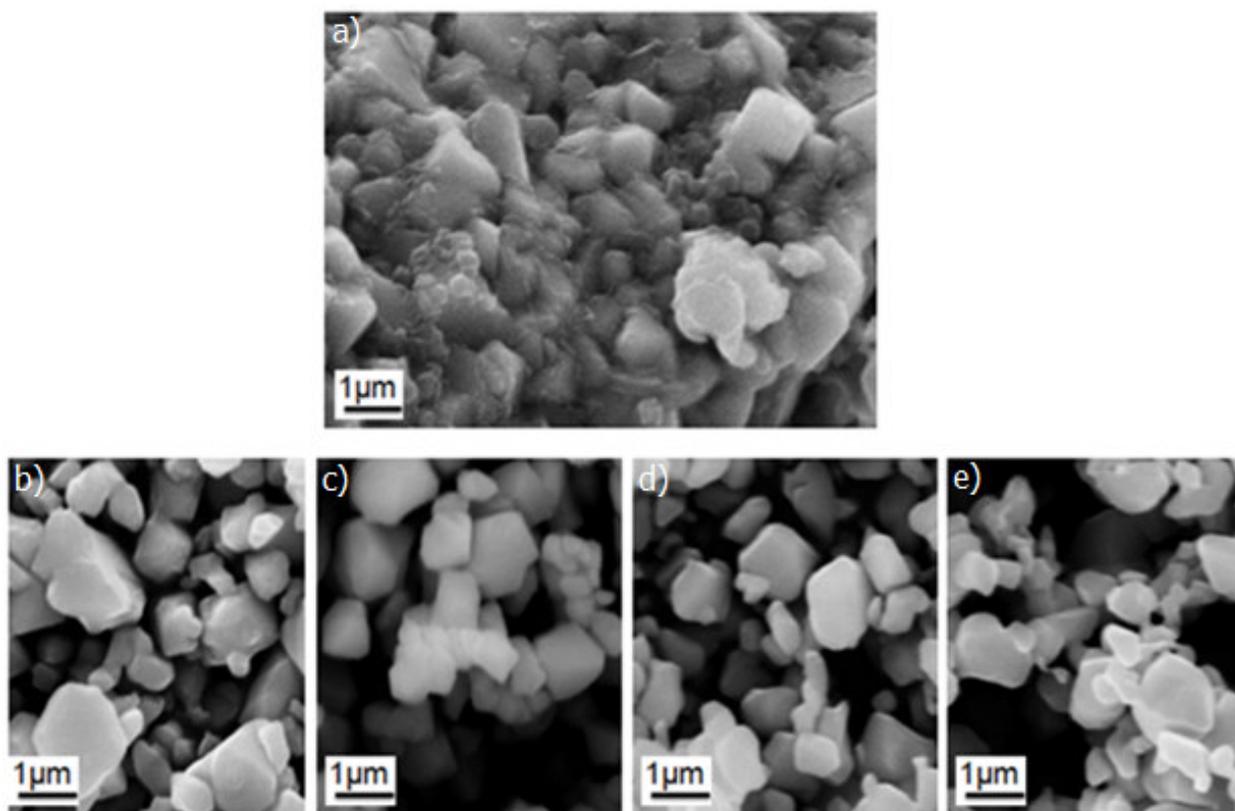


Figura 4.34. Micrografías MEB, a 10000 aumentos, de a)  $\text{LiNiO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b)  $\text{HCl}$  0.0125M, c)  $\text{HCl}$  0.025M, d)  $\text{HCl}$  0.05M y e)  $\text{HCl}$  0.1M.

Cada uno de los tratamientos ácidos efectuados provoca la fragmentación de los aglomerados obtenidos en el compuesto inicial. De esta manera se obtienen partículas separadas y a causa de ello el área superficial del compuesto se ve aumentada.

Adicionalmente el tamaño promedio de las partículas tiende a disminuir conforme aumenta la concentración del tratamiento ácido (Figura 4.35).

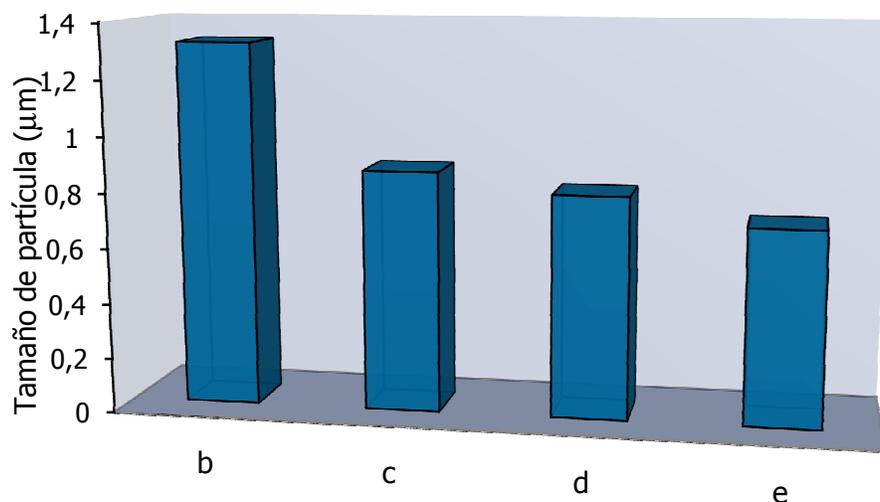


Figura 4.35. Tamaño promedio de partícula del a)  $\text{LiNiO}_2$  tratado con b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Se demuestra que con el método empleado se logra la obtención de compuestos del tipo  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  con áreas superficiales mayores a las del compuesto precursor y que además conservan la estructura cristalina principal.

### 3. $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

#### 3.1 Síntesis

La mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$  se sometió a dos tratamientos térmicos, el primero a  $450^\circ\text{C}$  durante 18 horas, el segundo se efectuó a una temperatura de  $750^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

Bajo estas condiciones se obtuvo un compuesto que fue analizado por difracción de rayos X por el método de polvos. Los máximos de difracción del compuesto obtenido coinciden con el patrón de difracción de la tarjeta número 35-0782 de la base de datos de la *JCPDS* que corresponde al  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con estructura tipo espinela cúbica y grupo espacial  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  (Figura 4.36).

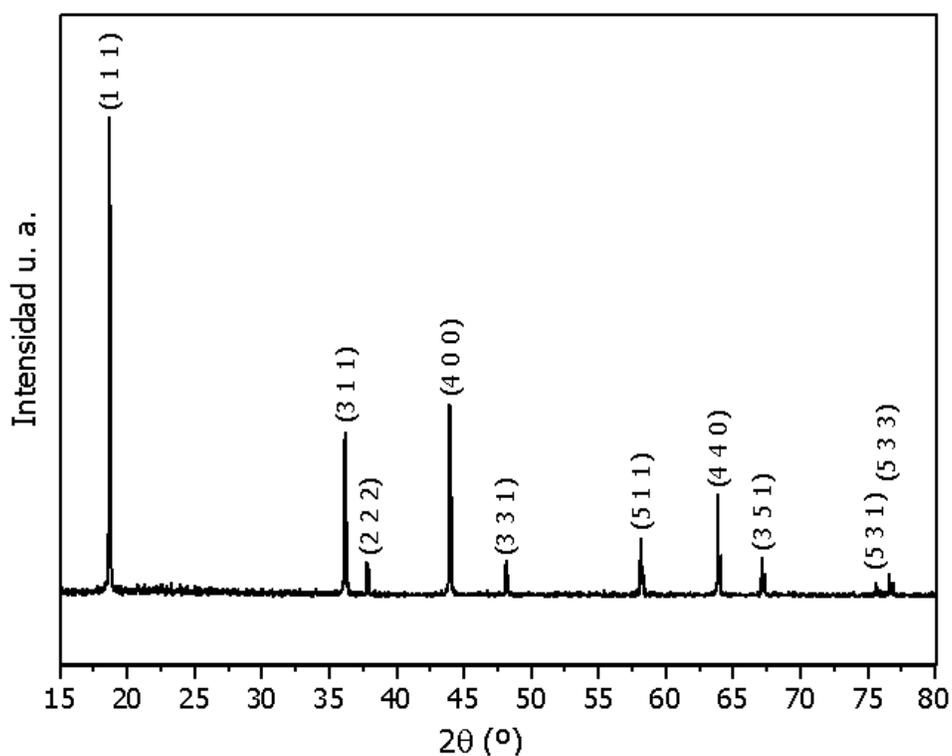


Figura 4.36. Patrón de difracción del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido.

### 3.2 Modificación de superficie

Con el fin de modificar la superficie del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenido se llevaron a cabo cuatro tratamientos ácidos en soluciones acuosas de HCL de distinta concentración. A continuación se presentan los resultados del estudio cristalquímico y microestructural del compuesto sintetizado en comparación con los cuatro compuestos obtenidos con los tratamientos ácidos.

### 3.3 Caracterización cristalquímica

#### Difracción de rayos X

Los patrones de difracción del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado y de los cuatro tratamientos ácidos realizados a este compuesto se muestran en la figura 4.37. Se puede observar que los máximos de difracción de las muestras corresponden con el patrón de difracción reportado para el compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

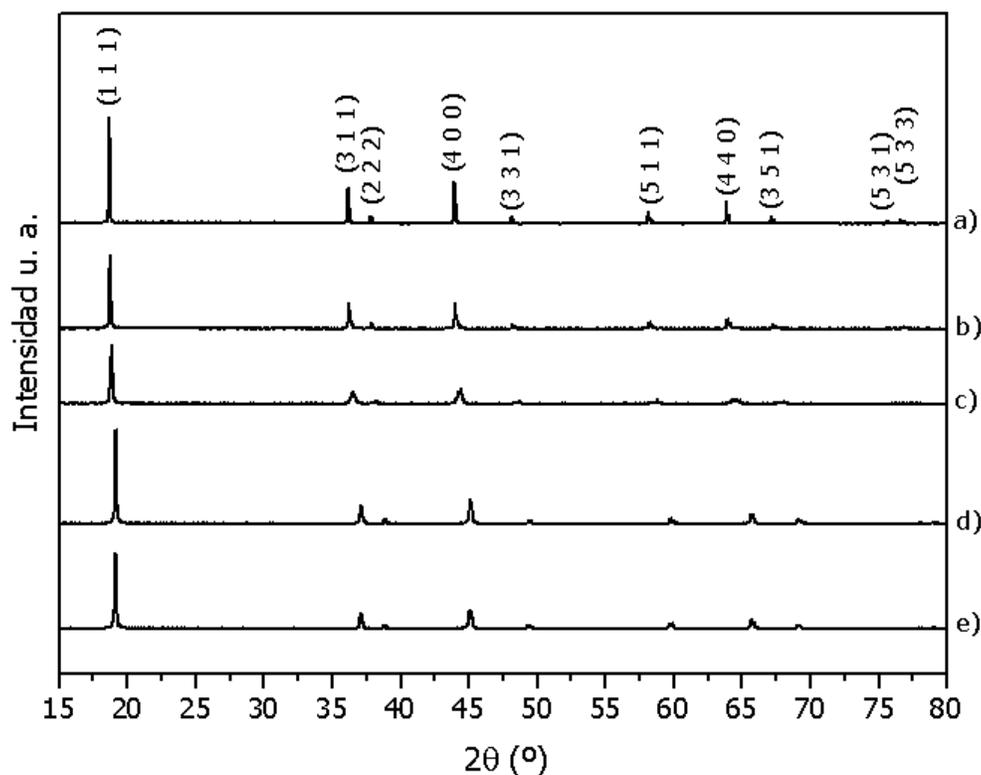


Figura 4.37. Difractogramas de a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

---

### Identificación de fases

En cada uno de los patrones mostrados en la figura 4.37 aparecen únicamente los máximos correspondientes a la espinela cúbica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , no existen máximos de difracción que no pertenezcan a esta fase, por lo tanto cada compuesto se encuentra libre de impurezas y conserva la estructura principal del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

Los máximos de difracción de los compuestos sometidos a tratamientos ácidos presentan un corrimiento homogéneo en  $2\theta$ , es decir que todos los máximos de un mismo patrón muestran una variación angular del mismo signo. En los cuatro casos se observa una variación de los máximos hacia ángulos mayores.

De acuerdo con la ley de Bragg el seno del ángulo es inversamente proporcional a la distancia interplanar que, para una celda cúbica, es proporcional al parámetro  $a$ :

$$\frac{n\lambda}{\text{sen}\theta} = 2d \quad , \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

Por lo tanto el aumento angular corresponde, en este caso, a una disminución en el parámetro  $a$  y por consiguiente a una disminución del tamaño de celda.

A continuación se muestra un acercamiento a la reflexión del plano (111) (Figura 4.38).

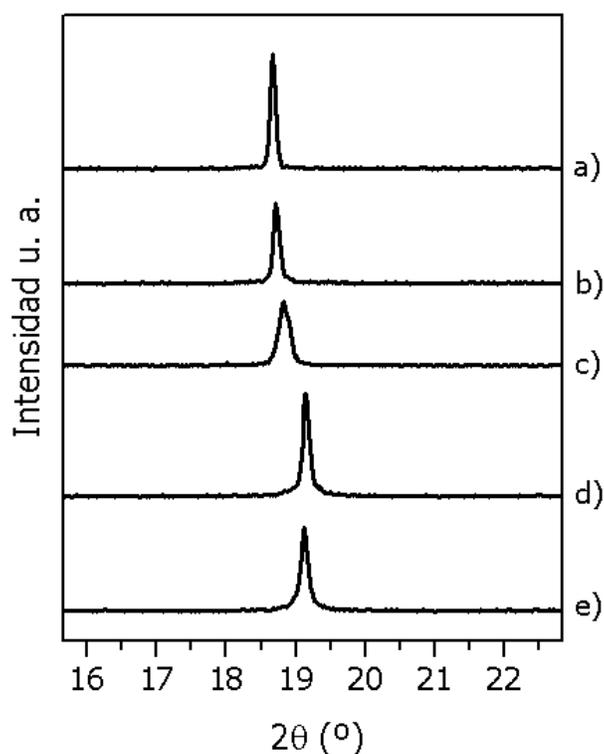


Figura 4.38. Variación de la posición angular del plano (111) para a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en función de los tratamientos ácido realizados: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

Se observa que el corrimiento del máximo de difracción es mayor conforme aumenta la concentración del tratamiento ácido realizado, esto sugiere que el tamaño de celda disminuye conforme los iones de litio son extraídos. Para evaluar el cambio en el tamaño de celda se llevó a cabo el refinamiento del parámetro de celda *a*.

#### Refinamiento de parámetros de celda

Para obtener una mejor precisión se recurrió al método del estándar interno utilizando KCl como sustancia estándar.

Los valores obtenidos para los cuatro compuestos tratados y para el precursor se resumen a continuación (Tabla XIII).

Tabla XIII Parámetro  $a$  y volumen de celda de la serie de compuestos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sometidos a tratamientos ácidos.

Compuesto/tratamiento	Parámetro $a$ (Å)	Volumen de celda (Å <sup>3</sup> )
Precursor	8.25(3)	562.5
0.0125 M	8.23(8)	558.9
0.0250 M	8.16(9)	540.7
0.05 M	8.04(2)	520.8
0.1 M	8.039(6)	519.6

Existe una disminución del tamaño de celda a medida que aumenta la concentración del tratamiento ácido, una mejor visualización de ésta tendencia se puede observar en la figura 4.25 que se muestra en seguida.

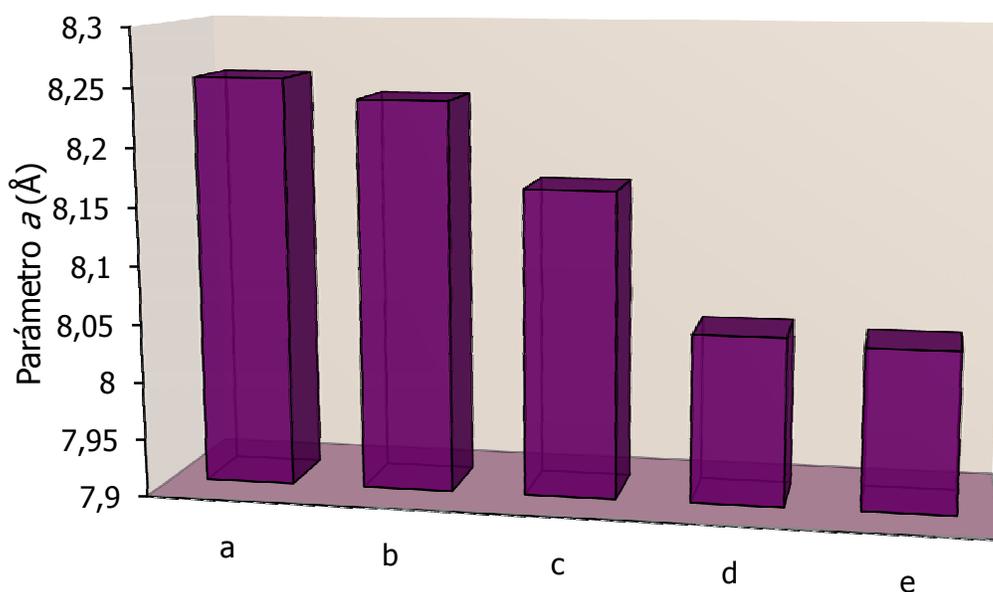


Figura 4.39. Variación del tamaño de celda del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a) compuesto inicial y de los tratamientos ácidos realizados b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

La disminución del tamaño de celda es una consecuencia de la delitiación del compuesto original que se da en mayor escala al aumentar la concentración de la solución ácida con que cada compuesto fue tratado, éste resultado concuerda con el análisis cualitativo de los máximos de difracción.

Se corrobora que con el proceso de delitiación química en soluciones ácidas del compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se obtienen compuestos que conservan la estructura cristalina del precursor.

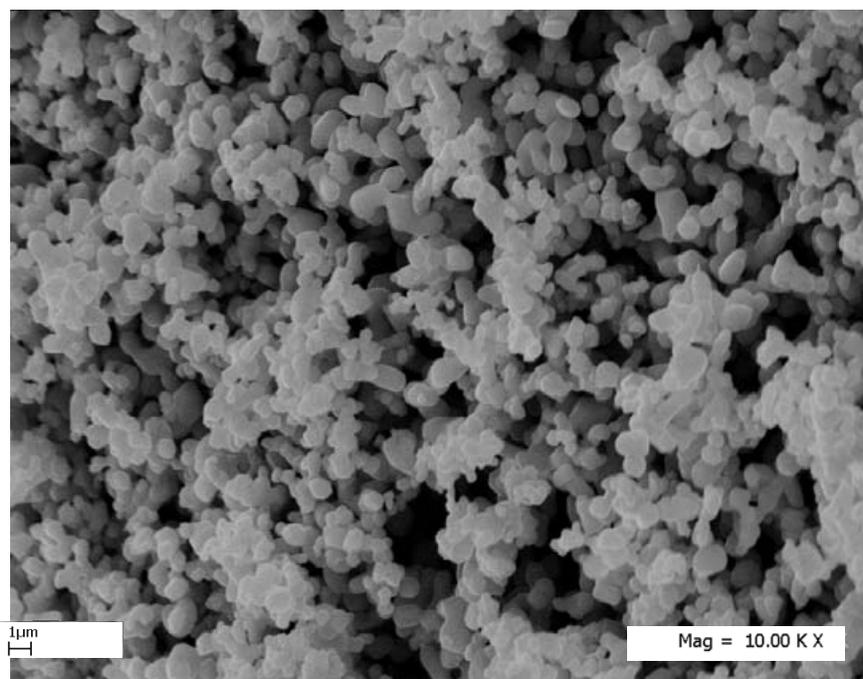
### **3.4 Caracterización microestructural**

#### **Microscopía electrónica de barrido**

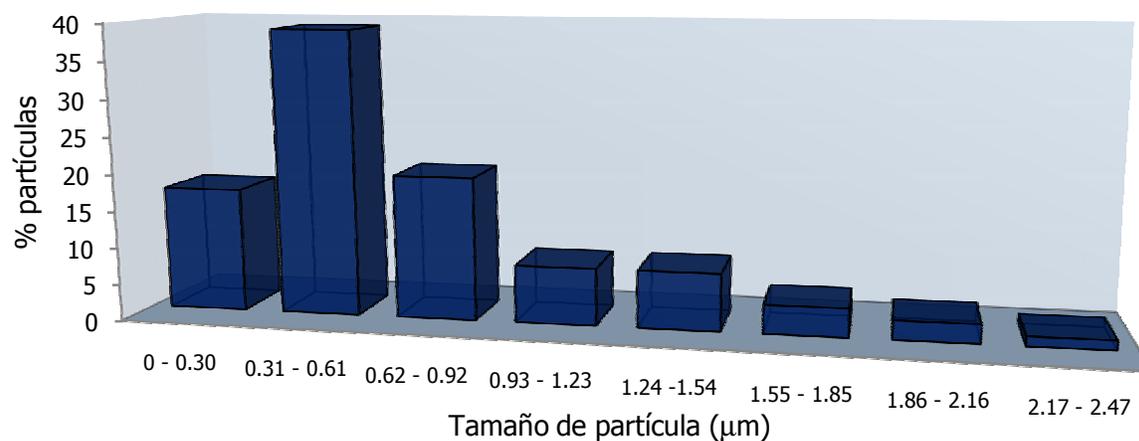
En esta sección se muestran los resultados de microscopía electrónica de barrido del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de los cuatro tratamientos ácidos realizados a este compuesto.

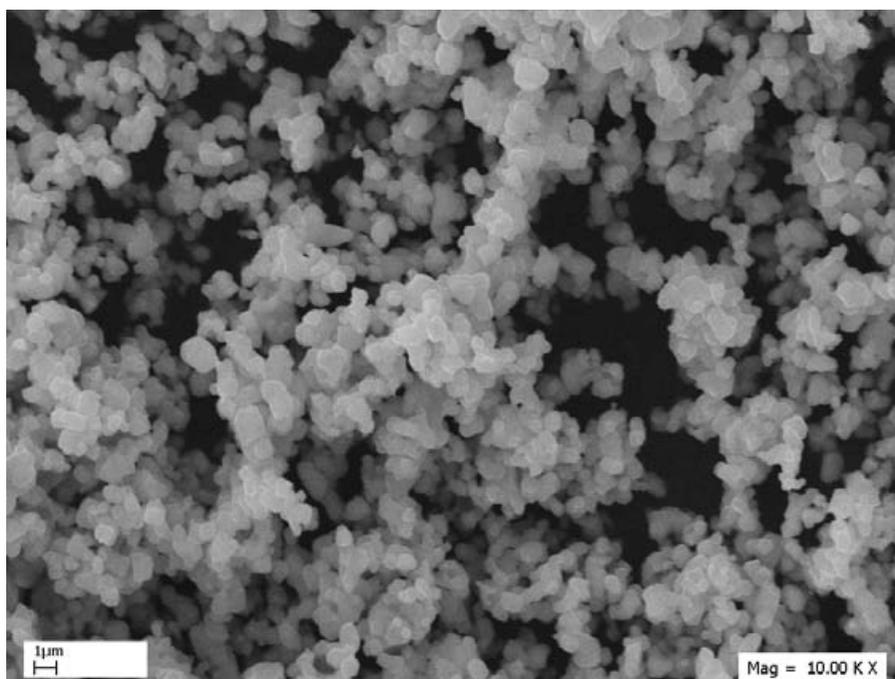
Para cada compuesto se presenta una micrografía con amplificación de 10 000 aumentos junto con un histograma para analizar la distribución del tamaño de partícula.

Posteriormente se hace una comparación del tamaño de partícula de los cinco compuestos a la misma amplificación (10 000 aumentos).

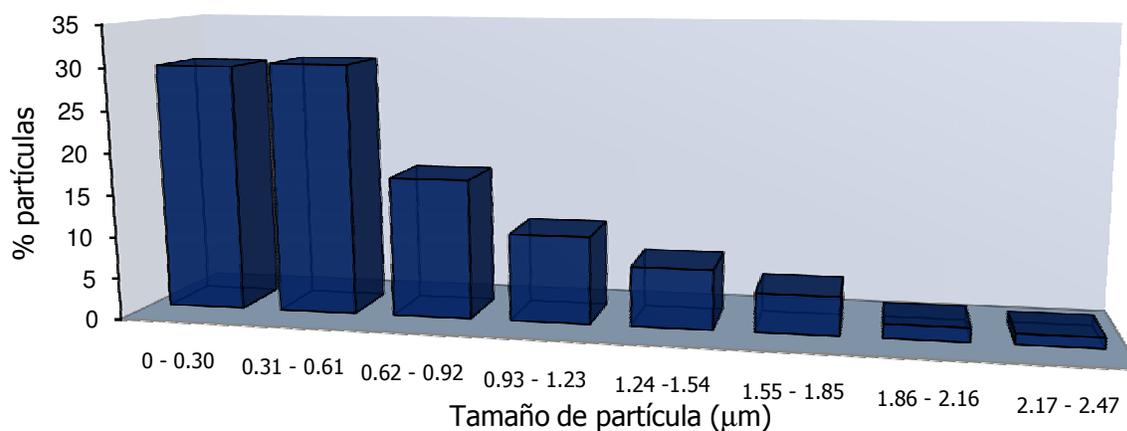
**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>**Figura 4.40. Micrografía (MEB) de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintetizado.

Se observan algunas partículas con forma hexagonal, planas y con bordes rectos. La mayor parte de las partículas se encuentran unidas entre sí, se observan aglomeraciones de forma irregular con fronteras indefinidas entre partículas y bordes curvilíneos. El tamaño de partícula varía en un intervalo de 0.2467  $\mu\text{m}$  a 2.4134  $\mu\text{m}$ , el promedio es igual a 1.4512  $\mu\text{m}$ . El 66% de las partículas son menores a 0.61  $\mu\text{m}$ , predominan aquellas entre 0.30 y 0.61  $\mu\text{m}$  (39%).

Figura 4.41. Distribución del tamaño de partícula del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.0125M**Figura 4.42. Micrografía (MEB) de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.0125M.

La morfología de las partículas es semejante a la del compuesto precursor. Se observan partículas con bordes rectos, algunas con forma hexagonal, otras con forma poliédrica. El tamaño de partículas va de 0.2175  $\mu\text{m}$  a 2.4556  $\mu\text{m}$  con un promedio de 1.02454  $\mu\text{m}$ . El porcentaje de partículas con tamaño menor a 0.61  $\mu\text{m}$  aumenta a 77%, así mismo aumentan el número de partículas menores a 0.3  $\mu\text{m}$  (30%).

Figura 4.43. Distribución del tamaño de partícula del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.0125M.

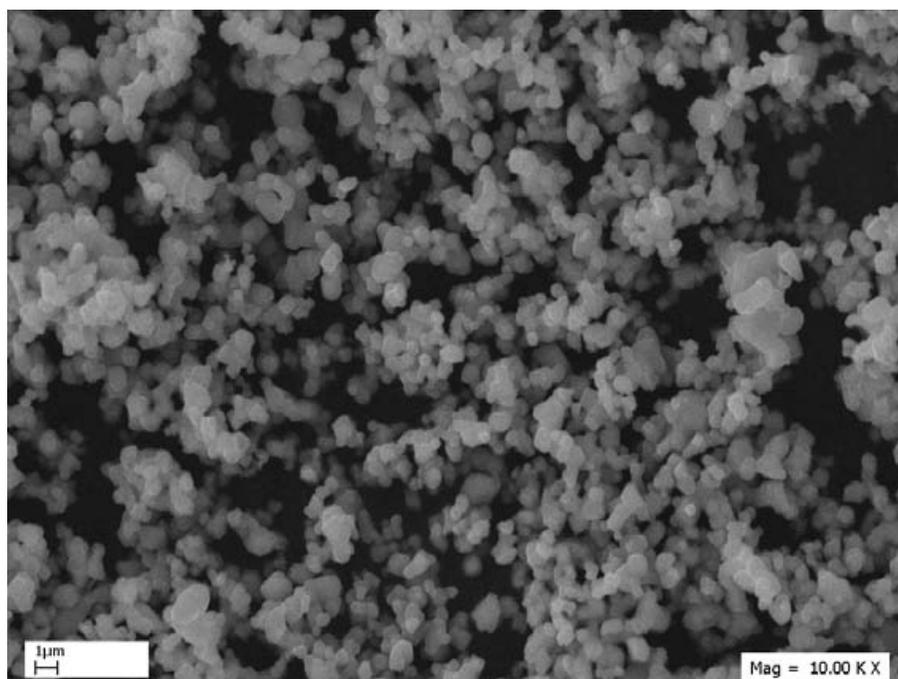
**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.025M**

Figura 4.44. Micrografía (MEB) de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.025M.

La forma de las partículas continúa siendo similar con el compuesto precursor, sin embargo se observa una mayor cantidad de partículas con bordes rectos. El tamaño de partícula varía entre 0.1794 μm y 2.4911 μm, el promedio es igual a 0.8286 μm. La mayor parte de las partículas miden menos que 0.61 μm, predominan aquellas con tamaño menor que 0.30 μm (33%).

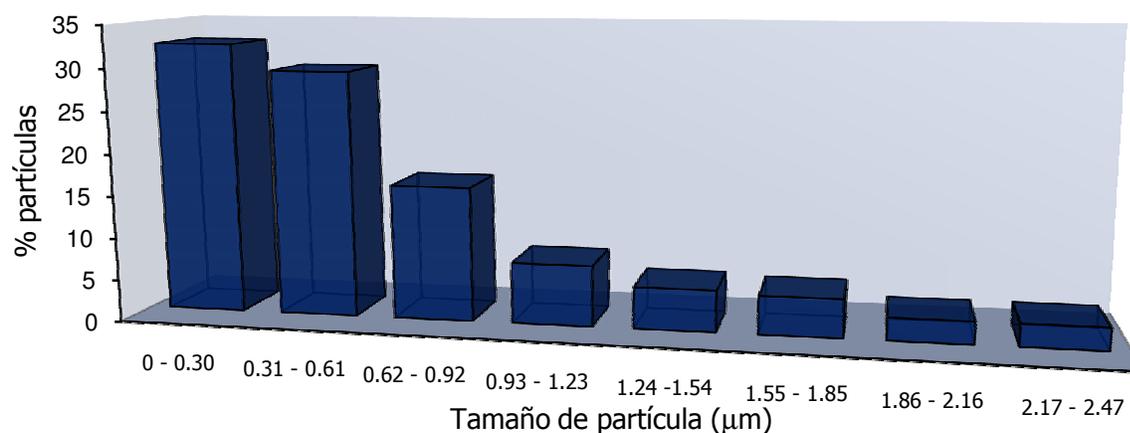
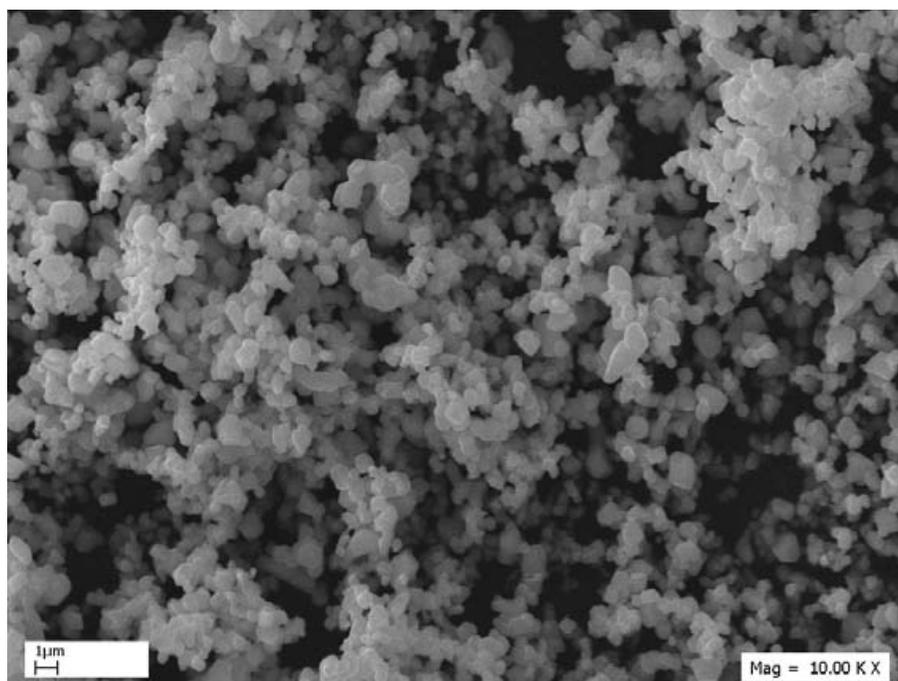
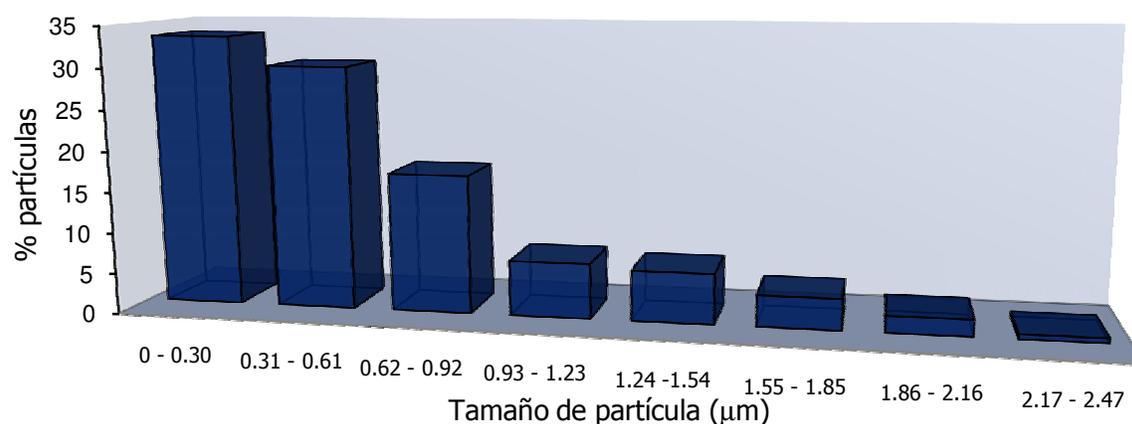


Figura 4.45 Distribución del tamaño de partícula del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.025M.

**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.05 M**Figura 4.46. Micrografía (MEB) de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.05M.

La morfología continúa conservándose, se observan tanto partículas hexagonales planas como partículas con formas poliédricas. El tamaño varía entre 0.1794  $\mu\text{m}$  y 2.3911  $\mu\text{m}$  con un promedio de 0.6628  $\mu\text{m}$ . Más de una tercera parte de las partículas poseen tamaños menores a 0.3 $\mu\text{m}$  (34%) y

Figura 4.47. Distribución del tamaño de partícula del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.05M.

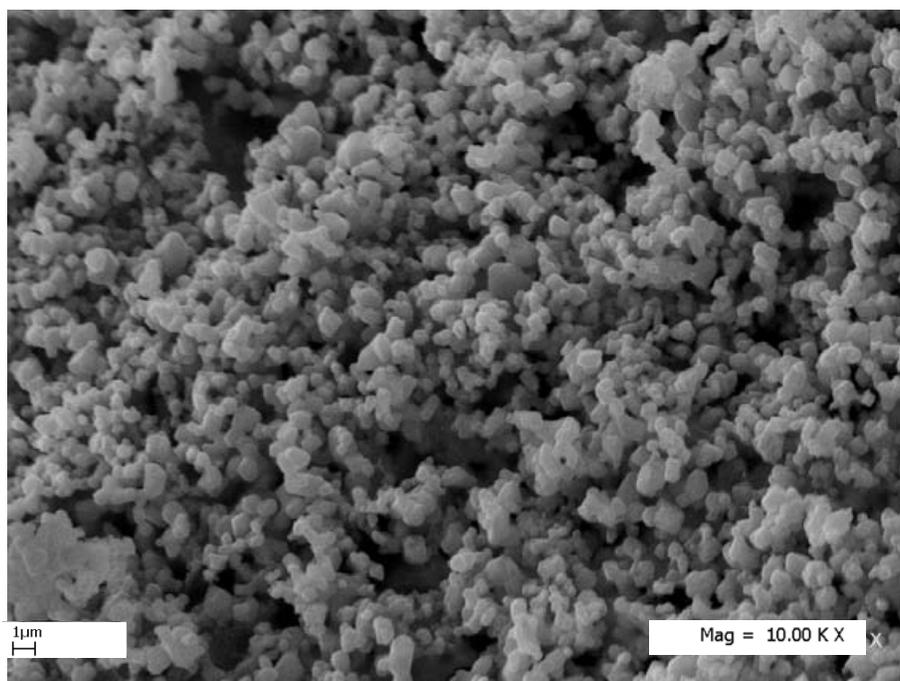
**LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.1 M**

Figura 4.48. Micrografía (MEB) de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.1 M.

Se observan partículas con forma poliédrica irregular de distintos tamaños que van de 0.1794 µm a 2.3911 µm. El promedio es de 0.5842 µm. El 37% de las partículas son menores a 0.3µm

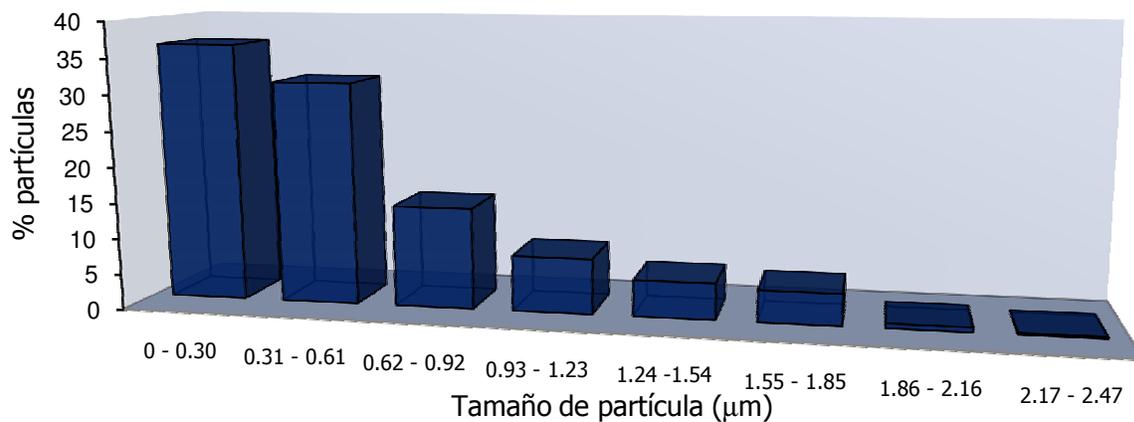


Figura 4.49. Distribución del tamaño de partícula del LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tratado con HCl 0.1M.

A continuación se analiza una sección de las micrografías MEB del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de los cuatro tratamientos ácidos realizados a este compuesto (Figura 4.50).

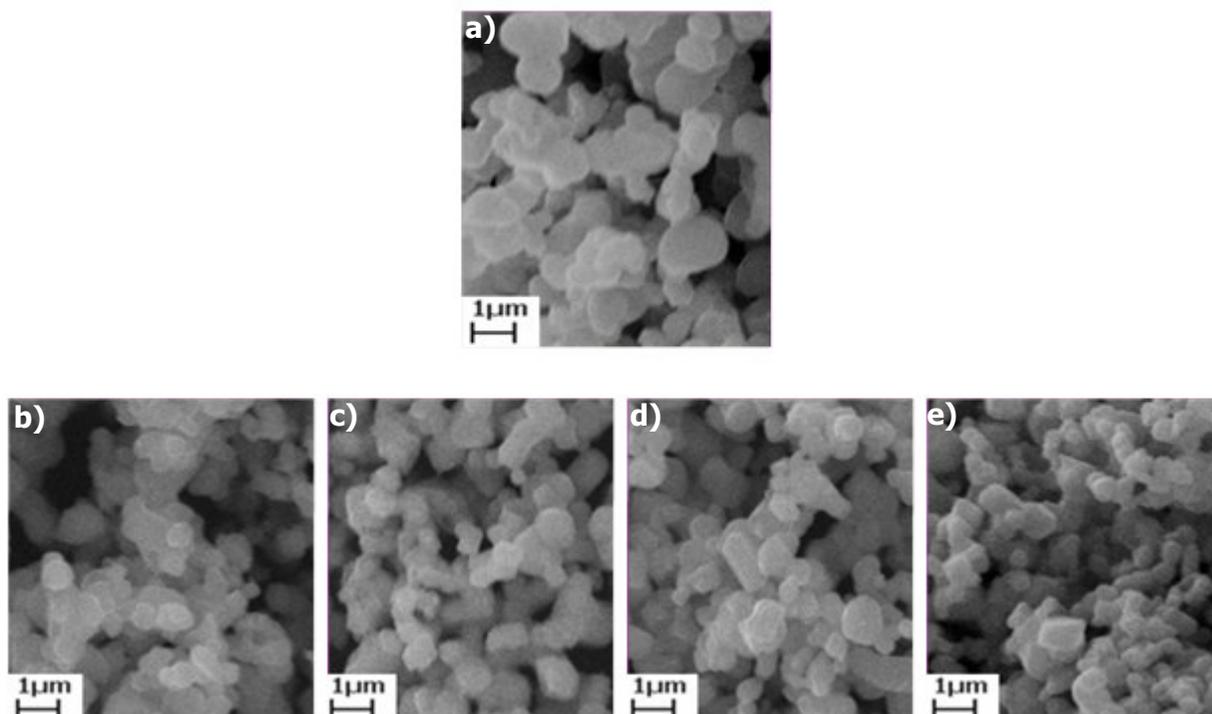


Figura 4.50. Micrografías MEB a 10000 aumentos de a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M.

La morfología de los compuestos modificados es muy parecida a la del precursor, las caras planas se conservan. En cada compuesto se aprecia una mayor cantidad de partículas con fronteras definidas y bordes rectos. Se aprecia una disminución del número de partículas de mayor tamaño y se corrobora la aparición de partículas cada vez más pequeñas.

Los compuestos que fueron tratados con soluciones ácidas poseen un tamaño promedio de partícula menor que el compuesto precursor. Se observa además que el tamaño de partícula disminuye conforme aumenta la concentración del tratamiento ácido (Figura 4.51).

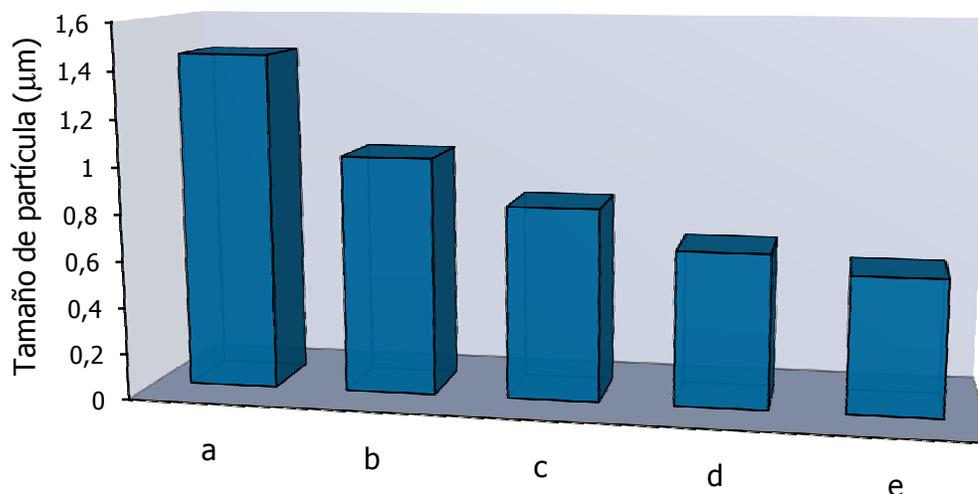


Figura 4.51. Tamaño promedio de partícula del compuesto precursor a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de los compuestos tratados con: b)  $\text{HCl}$  0.0125M, c)  $\text{HCl}$  0.025M, d)  $\text{HCl}$  0.05M y e)  $\text{HCl}$  0.1M.

Se demuestra que con el proceso de delitaci3n qu4mica del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en soluciones 1cidas se obtienen compuestos del tipo  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , donde  $x$  var4a de cero a uno, que presentan part4culas de menor dimensi3n, en consecuencia dichos compuestos poseen un 1rea superficial mayor. Adicionalmente los compuestos tratados conservan la estructura cristalina del precursor, por lo tanto la funcionalidad de 4stos no se ver1 afectada.

## Conclusiones

Se sintetizaron, por reacción en estado sólido, el óxido de litio y cobalto ( $\text{LiCoO}_2$ ), el óxido de litio y níquel ( $\text{LiNiO}_2$ ) y el óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ).

Los cerámicos sintetizados fueron sometidos a tratamientos en soluciones ácidas con lo cual se logró disminuir el tamaño promedio de partícula sin alterar la estructura cristalina principal.

El tamaño de partícula obtenido varía de manera inversa a la concentración del tratamiento ácido. Los tamaños de partícula menores fueron obtenidos con el tratamiento ácido de mayor concentración ( $\text{HCl}$  0.1M).

Los cambios estructurales producidos por el tratamiento fueron mínimos, involucraron únicamente la disminución de las dimensiones de la celda unitaria a causa de la extracción de iones litio.

Para el  $\text{LiCoO}_2$  el proceso de extracción de iones litio puede ocurrir por delitización química o por intercambio iónico, esto depende de la concentración de la solución ácida. Para concentraciones entre 0.0125M y 0.05M ocurre delitización química es decir extracción simple de los iones litio. Para una concentración 0.1M de la solución de  $\text{HCl}$  predomina el proceso de extracción por intercambio iónico en el cuál los iones litio son reemplazados dentro de la celda por protones.

Para el  $\text{LiNiO}_2$  y el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  la extracción de iones litio con el método utilizado ocurre por delitización química.

Con el método empleado se logró la obtención de los cerámicos de litio con una mayor área superficial sin cambios estructurales significativos, por lo tanto los materiales obtenidos son buenos candidatos para su aplicación como electrodos positivos en baterías recargables de ión litio.

### **Perspectivas**

Se pretende realizar un estudio electroquímico de los materiales para evaluar su comportamiento como electrodo positivo dentro de una batería de ión litio. Se espera que los materiales modificados ofrezcan mejorías en cuanto al tiempo de vida y tiempo de carga de la batería. Estos parámetros dependen de las reacciones que ocurren en la interfase del electrodo la cual será de mayores dimensiones en los compuestos modificados que en los precursores.

1. Barsoum Michael W Fundamentals of ceramics, Series in Materials Science and engineering, Taylor and Francis Group, New York 2003, pp. 1-12.
2. Pfeiffer Heriberto, Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía, *Materiales Avanzados*, **4** (2005) 13-18.
3. Wakihara Masataka, Recent developments in lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering*, **R33** (2001) 109-134.
4. International Tables of Crystallography Vol. A, <http://it.iucr.org/> .
5. Ménétrier Michael The insulator–metal transition upon lithium deintercalation from LiCoO<sub>2</sub>: electronic properties and <sup>7</sup>Li NMR study *Journal of Materials Chemistry*, **9** (1999) 1135-1140.
6. Takahashi Yasuhiko, Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO<sub>2</sub> single crystals, *Journal of Solid State Chemistry*, **180** (2007) 313–321.
7. Arai Hajime, Okada Shigeto, Reversibility of LiNiO<sub>2</sub> cathode, *Solid State Ionics*, **95** (1997) 275-282.
8. Ohzuku Tsutomu, Ueda Atsushi, Electrochemistry and structural Chemistry of LiNiO<sub>2</sub> (R-3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells, *Journal of Electrochemical Society*, **140** (1993) 1862-1870.
9. Junji Akimoto, Single-crystal X-ray structure analysis of the low temperature form of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, *Solid State Ionics* **172** (2004) 491–494.
10. Ogata A, Shimizu T, Komaba S, Crystallization of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> observed with high temperature X-ray diffraction, *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 756–760.
11. Enciclopedia Microsoft ® Encarta ® 2007. © 1993-2006 Microsoft Corporation.
12. West Anthony R. Basic Solid State Chemistry, J Wiley, 2<sup>nd</sup> ed, pp. 408-411.
13. West Anthony R. Advanced Solid State Chemistry and its Applications, J Wiley, 1984, pp. 25-28.
14. Hunter J C , *Solid State Chemistry* **39** (1981) 142.
15. Tang Xin-Cun, Jiang Cheng-Kui, Pan Chun-Yue, Synthesis and phase transition of Li–Mn–O spinels with high Li/Mn ratio by thermal decomposition of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(Ac), *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 1100–1109.

16. Li W, Reimers J. N, Dahn J. R, In situ X-ray diffraction and electrochemical studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ , *Solid State Ionics*, **67** (1993) 123-130.
17. Ibarra Palos A, Strobel P, Anne M, Structural, magnetic and lithium insertion properties of spinel-type  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$  oxides (M~Mg, Co, Ni, Cu), *Journal of Materials Chemistry*, **10** (2000) 429-436.
18. Albella, Cintas, Miranda, Serratos. Introducción a la ciencia de materiales. Consejo superior de investigaciones científicas, Colección textos universitarios Núm. 20, Madrid España 1993.
19. David W, Hukins L, X-ray Diffraction by Disorder and Ordered Systems, 1<sup>st</sup> Ed, Oxford, 1981, p1.
20. Segal David, Chemical Synthesis of advanced Ceramic Materials, Cambridge University Press, New York 1989, pp. 150-151.

<p>Pattern : 00-050-0653</p>	<p>Radiation = 1.540600</p>		<p>Quality : High</p>
<p><b>LiCoO<sub>2</sub></b> Lithium Cobalt Oxide</p>	<p><b>Lattice :</b> Rhombohedral <b>S.G. :</b> R-3m (166) <b>a</b> = 2.81498 <b>c</b> = 14.04930</p>	<p><b>Mol. weight</b> = 97.87 <b>Volume [CDJ]</b> = 96.41 <b>Dx</b> = 5.057</p>	<p><b>Z</b> = 3</p>
<p><b>Color:</b> Black <b>General comments:</b> Li:Co:50.3:49.7. <b>Sample source or locality:</b> Commercially available high-temperature black powders synthesized above 800 C. from Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Japan. <b>Additional pattern:</b> See 00-044-0145 for low-temperature phase. <b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>	<p>Lin, H.-C., Huang, H.-Y., Hsieh, K.-L., MRL, Taiwan, Republic of China., ICDD Grant-in-Aid (1998)</p>	<p><b>Radiation :</b> CuKα1 <b>Lambda :</b> 1.54060 <b>SS/FOM :</b> F1B= 77(0.0123,19)</p>	<p><b>Filter :</b> Monochromator crystal <b>d-sp :</b> Not given <b>External standard :</b> Si</p>
<p>2θ</p> <p>18.959 37.439 39.436 45.280 48.443 59.639 65.460 66.362 69.700 78.519 78.738 79.360 79.750 82.549 85.600 87.080</p>	<p>h</p> <p>0 1 0 0 1 0 0 1 1 0 2 1 0 0 0 2</p>	<p>k</p> <p>0 0 0 1 0 0 1 1 0 2 1 0 0 0 2 0</p>	<p>l</p> <p>3 1 6 2 4 7 5 7 6 0 0 3 1 6 2 1 1 5</p>

Pattern : 37-1162		Radiation = 1.540600				
Li <sub>0.73</sub> CoO <sub>2</sub>		2th	I	h	k	l
Lithium Cobalt Oxide		17.851	100			
		35.928	6			
		36.972	2			
		38.042	24			
		41.341	16			
		46.265	35			
		52.578	15			
		55.357	5			
		59.982	10			
		66.487	12			
		67.417	16			
		68.535	5			
		69.476	3			
		73.136	7			
<b>Lattice :</b> Hexagonal						
<b>S.G. :</b> (0)						

Pattern : 37-1163		Radiation = 1.540600				
Li <sub>0.62</sub> CoO <sub>2</sub>		2th	I	h	k	l
Lithium Cobalt Oxide		18.135	100			
		36.858	2			
		37.631	31			
		39.092	26			
		40.352	15			
		43.027	16			
		44.839	31			
		48.690	30			
		58.322	15			
		63.346	10			
		66.822	19			
		69.818	20			
<b>Lattice :</b> Hexagonal						
<b>S.G. :</b> (0)						

Pattern : 44-146		Radiation = 1.540600				
Li <sub>0.4</sub> CoO <sub>2</sub>		2th	I	h	k	l
Lithium Cobalt Oxide		19.227	100			
		37.290	65			
		39.000	5			
		45.353	76			
		49.686	15			
		60.107	4			
		66.075	22			
		69.529	17			
		78.407	6			
		79.468	2			
		79.496	4			
		83.767	2			
		83.796	7			
		86.962	5			
		86.992	3			
		95.531	6			
		100.897	7			
		104.134	2			
		113.113	1			
		113.191	6			
		114.295	2			
		114.335	2			
		119.058	8			
		119.101	6			
		122.818	4			
		133.687	9			
<b>Lattice :</b> Rhombohedral						
<b>S.G. :</b> (0)						

<p><b>Pattern :</b> 01-085-1966</p> <p><b>Radiation =</b> 1.540600</p> <p><b>Quality :</b> Calculated</p>	
<p><b>Li(NiO<sub>2</sub>)</b></p> <p>Lithium Nickel Oxide  <b>Also called:</b> Lithium phyllo-niccolate(III)</p>	
<p><b>Lattice :</b> Rhombohedral</p> <p><b>S.G. :</b> R-3m (166)</p> <p><b>a =</b> 2.88310</p> <p><b>c =</b> 14.19910</p>	<p><b>Mol. weight =</b> 97.64</p> <p><b>Volume [CD] =</b> 102.21</p> <p><b>Dx =</b> 4.759</p> <p><b>I/cor =</b> 4.27</p> <p><b>Z =</b> 3</p>
<p><b>ICSD collection code:</b> 078687</p> <p><b>Cancel:</b>                  Data collection flag: Ambient.</p>	
<p>Hirano, A., Kanno, R., Kawamoto, Y., Takeda, Y., Yamaura, K., Takano, M., Ohyama, K., Ohashi, M., Yamaguchi, Y., Solid State Ionics, volume 78, page 123 (1995)                  Calculated from ICSD using POWD-12++ (1987)</p>	
<p><b>Radiation :</b> CuKα1</p> <p><b>Lambda :</b> 1.54060</p> <p><b>SS/FOM :</b> F19=1000(0.0000,19)</p>	<p><b>Filter :</b> Not specified</p> <p><b>d-sp :</b> Calculated spacings</p>
<p><b>2θ</b></p> <p>18.733 36.510 37.992 38.178 44.319 46.510 50.491 53.396 64.200 67.917 72.231 77.466 77.583 81.234 81.698 84.409 84.755</p>	<p><b>I</b></p> <p>999 333 40 102 610 97 101 139 169 86 21 14 29 15 17 55 26 15</p>
<p><b>h</b></p> <p>0 1 0 0 1 0 0 1 0 1 1 2 0 0 0 2</p>	<p><b>k</b></p> <p>0 0 0 1 0 1 0 0 1 1 1 2 0 1 0 0 2 1 0</p>
<p><b>l</b></p> <p>3 1 6 2 4 5 6 9 7 8 0 0 3 1 10 6 2 12 14 11 5</p>	



## Índice de tablas.

Tabla I.	Las 14 redes de Bravais.	(13)
Tabla II.	Los 32 grupos puntuales.	(14)
Tabla III.	Reactivos utilizados.	(32)
Tabla IV.	Reactivos para la síntesis de cerámicos de litio.	(32)
Tabla V.	Condiciones de síntesis de cerámicos de litio.	(34)
Tabla VI.	Concentración de las soluciones de HCl utilizadas para tratamientos ácidos.	(35)
Tabla VII.	Parámetros reportados.	(39)
Tabla VIII.	Fases obtenidas en función del tratamiento ácido.	(49)
Tabla IX.	Parámetros de celda $a$ , $c$ y volumen de celda del $\text{LiCoO}_2$ .	(49)
Tabla X.	Parámetros de celda $a$ , $c$ y volumen de celda para los 4 compuestos tratados con soluciones de HCl de distinta concentración.	(50)
Tabla XI.	Parámetros de celda $a$ y $c$ del $\text{LiNiO}_2$ .	(64)
Tabla XII.	Parámetros de celda $a$ y $c$ para los 4 compuestos tratados con HCl de distinta concentración.	(64)
Tabla XIII	Parámetro $a$ y volumen de celda de la serie de compuestos de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sometidos a tratamientos ácidos.	(78)

---

**Índice de figuras****Capítulo II**

- Figura 2.1. Esquema del funcionamiento de una batería recargable de litio  
ión en la fase de descarga. (8)
- Figura 2.2. Representación de a) un sólido amorfo y b) un sólido cristalino (10)
- Figura 2.3. Ejes cristalográficos, celda unitaria y parámetros de red. (11)
- Figura 2.4. Los siete sistemas cristalinos. (12)
- Figura 2.5. Los cuatro tipos de celda unitaria. (13)
- Figura 2.6. Representación de la estructura cristalina del  $\text{LiCoO}_2$ . (16)
- Figura 2.7. Representación de la celda cristalina del  $\text{LiNiO}_2$ . (17)
- Figura 2.8. Representación de la estructura cristalina del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . (18)
- Figura 2.9. Esquema de etapas de reacción en estado sólido a) formación  
del núcleo y b) crecimiento del núcleo. (21)
- Figura 2.10. Diagrama de fases a temperatura ambiente del  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ , las  
fases involucradas son hexagonal 1 ( $H_1$ ), hexagonal 2 ( $H_2$ ) y  
monoclínica (M, existe únicamente para  $x=5$ ). (22)
- Figura 2.11. Diagrama de fases del  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$  a temperatura ambiente. (23)
- Figura 2.12. Interferencia constructiva. (26)
- Figura 2.13. Esquema del arreglo interno de un microscopio electrónico de  
barrido. (29)

**Capítulo III**

- Figura 3.1 . Difractómetro D5000. (36)
- Figura 3.2. Muestra preparada para difracción de rayos X. (37)
- Figura 3.3. Parámetros refinados para cada tipo de estructura. (38)
- Figura 3.4. Muestras preparadas para microscopía electrónica de barrido. (40)
- Figura 3.5. Equipo para recubrimiento con oro. (41)

**Capitulo IV**

- Figura 4.1. Patrón de difracción del  $\text{LiCoO}_2$  sintetizado por reacción en estado sólido. (44)
- Figura 4.2. Difractogramas de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (45)
- Figura 4.3. Evolución del máximo de difracción del plano (003) para el compuesto a)  $\text{LiCoO}_2$  y para sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (46)
- Figura 4.4. Evolución del máximo de difracción del plano (104) de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (47)
- Figura 4.5. Evolución del máximo de difracción del plano (101) de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (48)
- Figura 4.6. Representación de la estructura cristalina del  $\text{LiCoO}_2$  delitiado (51)
- Figura 4.7. Representación de la estructura cristalina del  $\text{HCoO}_2$ . (52)
- Figura 4.8. Micrografía (MEB) del  $\text{LiCoO}_2$ . (53)
- Figura 4.9. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiCoO}_2$ . (53)
- Figura 4.10. Micrografía (MEB) de  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.0125M. (54)
- Figura 4.11. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.0125M. (54)
- Figura 4.12. Micrografía (MEB) de  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.025M. (55)
- Figura 4.13. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.025M. (55)
- Figura 4.14. Micrografía (MEB) de  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.05M. (56)
- Figura 4.15. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.05M. (56)
- Figura 4.16. Micrografía (MEB) de  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.1M. (57)
- Figura 4.17. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiCoO}_2$  tratado con HCl 0.1M. (57)
- Figura 4.18. Micrografías MEB a 10000 aumentos de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (58)
- Figura 4.19. Tamaño promedio de partícula de a)  $\text{LiCoO}_2$  y de sus tratamientos ácidos b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (59)

- 
- Figura 4.20. Patrón de difracción del  $\text{LiNiO}_2$  sintetizado por reacción en estado sólido, a) 24h a  $750^\circ\text{C}$ , b) 72 h a  $750^\circ\text{C}$ . (60)
- Figura 4.21. Difractogramas de a)  $\text{LiNiO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (61)
- Figura 4.22. Máximo de difracción del plano (003) para a)  $\text{LiNiO}_2$  y sus tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (62)
- Figura 4.23. Evolución de los máximos de difracción de a)  $\text{LiNiO}_2$  en función de sus tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M (63)
- Figura 4.24. Estructura cristalina del  $\text{LiNiO}_2$ , las esferas grises representan a los iones  $\text{Li}^+$ . (65)
- Figura 4.25. Micrografía (MEB) del  $\text{LiNiO}_2$ . (67)
- Figura 4.26. Micrografía (MEB) del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.0125. (68)
- Figura 4.27. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.0125M. (68)
- Figura 4.28. Micrografía (MEB) del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.025M. (69)
- Figura 4.29. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.025M. (69)
- Figura 4.30. Micrografía (MEB) del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.05M. (70)
- Figura 4.31. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.05M. (70)
- Figura 4.32. Micrografía (MEB) del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.1M. (71)
- Figura 4.33. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiNiO}_2$  tratado con HCl 0.1M (71)
- Figura 4.34. Micrografías MEB, a 10000 aumentos, de a)  $\text{LiNiO}_2$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (72)
- Figura 4.35. Tamaño promedio de partícula del a)  $\text{LiNiO}_2$  tratado con b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (73)
- Figura 4.36. Patrón de difracción del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido. (74)
- Figura 4.37. Difractogramas de a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (75)
- Figura 4.38. Variación de la posición angular del plano (111) para a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en función de los tratamientos ácido realizados: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (77)
-

- 
- Figura 4.39. Variación del tamaño de celda del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a) compuesto inicial y de los tratamientos ácidos realizados b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (78)
- Figura 4.40. Micrografía (MEB) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado. (80)
- Figura 4.41. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . (80)
- Figura 4.42. Micrografía (MEB) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.0125M. (81)
- Figura 4.43. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.0125M (81)
- Figura 4.44. Micrografía (MEB) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.025M (82)
- Figura 4.45. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.025M (82)
- Figura 4.46. Micrografía (MEB) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.05M (83)
- Figura 4.47. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.05M. (83)
- Figura 4.48. Micrografía (MEB) de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.1 M (84)
- Figura 4.49. Distribución del tamaño de partícula del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tratado con HCl 0.1M. (84)
- Figura 4.50. Micrografías MEB de a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de sus respectivos tratamientos ácidos: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M. (85)
- Figura 4.51. Tamaño promedio de partícula del compuesto precursor a)  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de los compuestos tratados con: b) HCl 0.0125M, c) HCl 0.025M, d) HCl 0.05M y e) HCl 0.1M (86)
-