



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

Síntesis a baja temperatura de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por reacción en  
estado sólido

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICA

PRESENTA:

MIRIAM HERNÁNDEZ GIRÓN



MÉXICO D.F.

2010



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: Ma. De las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini

Vocal: José Alberto Alarcón Díaz

Secretario: Alejandro Ibarra Palos

1er. Suplente: Marcos Flores Álamo

2do. Suplente: Anatoli Iatsimirski

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: Instituto de Investigaciones en  
Materiales, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

---

Dr. Alejandro Ibarra Palos

SUSTENTANTE:

---

Miriam Hernández Girón

## 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 apoyo financiero del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología a través del proyecto CB-2005-01-48883. Agradezco el apoyo y las facilidades otorgadas.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Alejandro Ibarra por dirigir este trabajo, por su valioso apoyo y colaboración.

A todas aquellas personas que de una u otra manera contribuyeron a la elaboración de este trabajo.

Dedicado a:

Claudia, Edith e Ivonne, mis hermanas. A mis amigos: Jael, Esther, Citlali, David, Griselda, Sandra, Ale, Gaby, Rocío, Maricarmen, Salvador, Margarita, Miriam, Marlene, Aglae, Lalo, Ana Isabel, Nallely, Ana Luisa, Julio, Jerry, Enrique, Javier, Chucho y Enrique T.

A mis padres...

---

**Índice**

Introducción.....	1
Objetivos.....	4
Capítulo 1. Antecedentes.....	6
1.1 Materiales cerámicos.....	8
1.2 Materiales cerámicos tradicionales.....	8
1.3 Materiales cerámicos avanzados.....	8
1.4 Cerámicos de litio.....	10
1.5 Baterías recargables de litio.....	11
1.6 Óxido de litio y manganeso.....	14
1.7 Estructura cristalina.....	14
1.7.1 Ordenamiento de largo alcance en los materiales cerámicos cristalinos.....	15
1.7.2 Celdas unitarias.....	15
1.7.3 Parámetros de red.....	16
1.8 Estructura de la espinela.....	20
1.9 Síntesis de los materiales cerámicos.....	21
1.10 Técnicas de caracterización	
1.10.1 Difracción de rayos X.....	24
1.10.1.1 Método de polvos.....	26
1.10.1.2 Determinación del tamaño de cristal. Método de Debye-Scherrer.....	27
1.10.2 Microscopía electrónica de barrido.....	28
Capítulo 2. Método experimental .....	31
2.1 Reactivos.....	32
2.2 Síntesis de óxido de litio y manganeso.....	32
2.2.1 Precursores: carbonatos de litio y manganeso.....	33
2.2.2 Precursores: acetatos de litio y manganeso.....	35

---

2.3 Caracterización	
2.3.1 Difracción de rayos X.....	38
2.3.2 Microscopía electrónica de barrido.....	39
Capítulo 3. Resultados y Discusión .....	40
3.1 Estudio de las muestras de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizadas a partir de acetatos de litio y manganeso	
3.1.1 Difracción de rayos X (DRX).....	41
3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	44
3.2 Estudio de las muestras de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizadas a partir de carbonatos de litio y manganeso	
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	48
3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	50
3.3 Análisis comparativo de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado a alta y baja temperatura a partir de acetatos y carbonatos de litio y manganeso.....	54
Conclusiones.....	56
Bibliografía.....	69
Índice de tablas y figuras.....	63
Anexo.....	69

---

---

# INTRODUCCIÓN

## **Introducción**

Con la creciente demanda en el mercado de aparatos electrónicos portátiles, tales como teléfonos celulares, computadoras portátiles, reproductores de música, etc. también crece la necesidad de mejorar las fuentes de energía usadas en dichos dispositivos.

Hoy en día todos somos consumidores de baterías, las usamos en la mayoría de nuestros aparatos electrónicos, como consecuencia de esto, las mejoras técnicas en las baterías es algo sumamente importante principalmente en la búsqueda de obtener baterías más ligeras y con mayor densidad de energía.

A diferencia de las baterías que se utilizan y se desechan, llamadas baterías primarias, existe otro tipo, las baterías secundarias o recargables dentro de las que se encuentran las de plomo, utilizadas principalmente en automóviles, las de níquel-cadmio y las de litio.

Actualmente las baterías de litio ofrecen mayores ventajas en cuanto a tamaño, durabilidad e incluso tienen un menor impacto ambiental. Son usadas en dispositivos móviles, de los cuales se espera que la vida de la batería sea lo más larga posible. Estas baterías aprovechan las propiedades del litio, ya que es este el metal más ligero 6,94g/mol además de ser el metal más electropositivo (-3,04V respecto al electrodo estándar de hidrógeno), es por eso que a este tipo de baterías se les reconozca su bajo peso y su alta densidad de energía.

Las baterías recargables de litio están formadas por un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrólito. En el electrodo negativo se utilizan generalmente materiales en los cuales los iones de litio se pueden intercalar, el electrólito debe ser un buen conductor iónico, su función es proveer un medio por el que viajen los iones

litio de un electrodo a otro, mientras que en el electrodo positivo se utilizan cerámicos de litio, que permiten la extracción y posterior inserción del litio sin afectar significativamente su estructura.

Los compuestos más utilizados como electrodos positivos son  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{LiNiO}_2$ , de los cuales el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es el compuesto más prometedor, debido a su bajo costo y a que es un material ecológicamente amigable, aunque presenta una desventaja, la pérdida de capacidad con el número de ciclos de carga y descarga, la razón ha sido estudiada ampliamente y ahora se sabe que se debe a la superficie química de la interfase electrodo-electrolito.

El propósito de este trabajo es sintetizar  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a bajas temperaturas, esperando que con una menor temperatura de reacción el tamaño de los cristales fuera menor que los sintetizados a alta temperatura, analizando también las diferencias microestructurales que se presentan al sintetizar el compuesto a partir de diferentes precursores. Un menor tamaño de cristal permitiría, dentro de las baterías tener una mayor área de contacto entre los componentes involucrados y así mejorar su desempeño.

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de arreglo cristalino de tipo espinela, puede intercambiar  $\text{Li}^+$  a un alto voltaje ( $4\text{Vh}_{\text{Li/Li}^+}$ ) con una muy buena reversibilidad. Hasta ahora la síntesis de las espinelas ha sido realizada por distintos métodos, tales como, reacción en estado sólido, emulsiones secas, sol-gel, entre otros.

En la síntesis por reacción en estado sólido la estequiometría, cristalinidad y tamaño de partícula se ven influenciados por la selección de los compuestos de litio y manganeso utilizados como precursores incluso en las mismas condiciones de calentamiento. [1]

---

## OBJETIVOS

**Objetivos**

Sintetizar  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por el método de reacción en estado sólido partiendo de diferentes precursores, la primera síntesis se realizara con acetatos de litio y manganeso mientras que la segunda síntesis con los carbonatos correspondientes.

Caracterizar por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido los diferentes materiales obtenidos.

Determinar si los productos obtenidos son buenos candidatos para ser utilizados como electrodos positivos en baterías recargables de litio.

---

CAPÍTULO 1  
ANTECEDENTES

## Capítulo 1

Características generales de los materiales cerámicos sus usos y aplicaciones, las características de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y una descripción de las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

### Antecedentes

Los materiales sólidos se clasifican en cinco grupos: cerámicos, metales, polímeros, materiales compuestos y semiconductores. El comportamiento de los materiales de cada uno de estos grupos queda definido por su estructura.

La estructura electrónica de los átomos determina la naturaleza de los enlaces atómicos la cual ayuda a fijar las propiedades mecánicas y físicas de un material dado.

El arreglo de los átomos en una estructura cristalina o amorfa también influye en el comportamiento del material. Las imperfecciones de la organización atómica juegan un papel vital en la comprensión de la deformación, fallas y comportamiento mecánico.

Finalmente el movimiento de los átomos, conocido como difusión, es importante para muchos tratamientos térmicos y procesos de manufactura, así como para las propiedades físicas o mecánicas de los materiales.

## 1.1 Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos, que se encuentran unidos por enlaces iónicos o covalentes, son compuestos y soluciones complejos que tienen elementos tanto metálicos como no metálicos. Comúnmente los cerámicos son duros, frágiles, con alto punto de fusión, baja conductividad eléctrica y térmica además de elevada resistencia a la compresión.

Los materiales cerámicos tienen una gran variedad de aplicaciones que van desde la alfarería, fabricación de ladrillos, azulejos, loza y tubos de albañal hasta materiales refractarios, imanes, artículos para la industria eléctrica, abrasivos entre otras. [2]

## 1.2 Materiales cerámicos tradicionales

La mayoría de los cerámicos tradicionales están constituidos básicamente de arcilla, sílice y feldespato, siendo este último un silicato de aluminio combinado con potasio, sodio, calcio o bario. La combinación de estos tres productos da lugar a numerosos materiales que pueden distinguirse, además de por su composición, por presentar características muy diversas y por las aplicaciones que se les pueden dar. [3]

## 1.3 Materiales cerámicos avanzados

Los materiales cerámicos avanzados presentan marcadas diferencias en cuanto a composición química, materiales y técnica utilizada para su fabricación, respecto a los cerámicos tradicionales. [4] En particular las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas, así como la combinación de estas propiedades características de los cerámicos han sido explotadas en muchas aplicaciones tales como; motores de combustión interna, turbinas, placas para blindaje, herramientas de corte, así como en la conversión, almacenamiento y producción de energía, etc. [5]

---

La tabla 1.1 muestra algunas de las aplicaciones de los materiales cerámicos avanzados.

Tabla 1.1. Aplicaciones de los materiales cerámicos avanzados. [6]

Función	Cerámico	Aplicación
Eléctrica	Aislantes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BeO}$ , $\text{MgO}$ )  Ferroeléctricos ( $\text{BaTiO}_3$ , $\text{SrTiO}_3$ )  Piezoeléctricos (PZT)  Semiconductores ( $\text{BaTiO}_3$ , $\text{SiC}$ , $\text{ZnO}$ , $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ )  Conductores iónicos ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZrO}_2$ )  ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , $\text{LiCoO}_2$ , $\text{LiNiO}_2$ )	Circuitos integrados, cableado, conexiones electrónicas Capacitores  Filtros, osciladores, vibradores, transductor, humidificador ultrasónico Termistor NTC Termistor PTC Termistor CTR  Electrolitos sólidos para baterías de sodio $\text{ZrO}_2$ : sensores de oxígeno, medidor de pH Electrodos positivos para baterías de litio recargables.
Magnética	Ferrita suave  Ferrita dura	Cintas magnéticas, sensores de temperatura Ferritas magnéticas, motores
Óptica	Alumina translúcida Espinela Mg-Al translúcida, mullita, etc $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{ThO}_2$ translucido PLZT	Lámparas de sodio Tubo de iluminación, lámparas especiales  Láser Válvulas, modulación de luz, pantallas de video
Química	Sensor de gas ( $\text{ZnO}$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{SnO}_2$ ) Sensor de humedad ( $\text{MnCr}_2\text{O}_4$ - $\text{TiO}_2$ ) Catálisis orgánica  Electrodos	Alarmas de fugas de gas, ventilación automática, etc. Elementos de control en hornos de microondas Transportador de enzimas.

	(titanatos, sulfuros, boruros)	Procesos fotoquímicos, producción de cloro
Térmica	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	Radiador infrarrojo
Mecánica	Herramientas de corte (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC, TiN) Materiales resistentes al desgaste (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> ) Materiales resistentes al calor (SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	Cementos, diamantes artificiales Sellos mecánicos, recubrimientos cerámicos, sensores de presión Intercambiadores de calor, turbinas, soldaduras
Biológica	Cerámicos de alumina implantación hidroxiapatita	Prótesis dentales y óseas
Nuclear	UO <sub>2</sub> , UO-PuO <sub>2</sub> C, SiC, B <sub>4</sub> C SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , C, B <sub>4</sub> C	Celdas nucleares Revestimientos Blindajes

#### 1.4 Cerámicos de Litio

Los cerámicos de litio se utilizan en diferentes campos de la ciencia, sin embargo, uno de los principales campos de investigación de estos materiales está íntimamente relacionado con la producción y almacenamiento de energía. Algunos de los cerámicos de litio, como el óxido de litio y cobalto (LiCoO<sub>2</sub>), el óxido de litio y manganeso (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y óxido de litio y níquel (LiNiO<sub>2</sub>) se emplean como electrodos positivos en la fabricación de baterías de litio.[7]

La investigación en el estudio de las baterías de litio está fundamentada en el hecho de que el litio es el metal más electropositivo (-3.04V comparado con el electrodo estándar de hidrógeno), además de ser el metal más ligero, 6.94g/mol.[8] La combinación de estas dos características promueve el estudio de las baterías de litio, que presentan una capacidad específica teórica de 148 Ah/Kg. [9]

La tabla 1.2 muestra algunas características de las baterías recargables de litio comparadas con otros sistemas.

Tabla 1.2 Características de distintos tipos de baterías.[10]

Batería	Cátodo	Ánodo	Voltaje (v)	Capacidad específica práctica (Ah/kg)
Ni-MH	Óxido de níquel	MH	1.35	178
Ni-Cd	Óxido de níquel	Cd	1.35	181
Plomo-ácido	PbO <sub>2</sub>	Pb	2.1	120
Ion-Li	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Grafito	4	120

### 1.5 Baterías recargables de litio

Una batería recargable de litio esta formada por un electrodo negativo, un electrodo positivo y un electrolito; que es el medio de difusión de los iones litio.

El electrodo negativo debe de permitir la intercalación de los iones litio. El electrolito debe de ser un buen conductor iónico pero no electrónico, mientras que el electrodo positivo debe permitir la extracción y reinserción de iones litio en su estructura.

Los materiales utilizados como electrodos positivos en baterías recargables de litio deben de tener las siguientes características: [11]

- Cambios mínimos en su estructura cristalina durante los ciclos de carga y descarga para garantizar una buena reversibilidad.
- Alta capacidad energética, el material debe de ser de bajo peso molecular y permitir la inserción de una gran cantidad de iones litio.

- Química y estructuralmente estable a un alto voltaje (~4 V) e insoluble en el electrolito.
- De bajo costo y no toxico.

La tabla 1.3 compara las propiedades de algunos de los materiales utilizados como electrodos positivos.

Tabla 1.3 Comparación del rendimiento de algunos materiales utilizados como electrodos positivos. [12]

Propiedad	LiCoO <sub>2</sub>	LiNiO <sub>2</sub>	LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Capacidad especifica práctica	150 Ah/Kg	170 Ah/Kg	120 Ah/Kg
Estabilidad en los ciclos de carga y descarga	buena	buena*	pobre
Estabilidad a alta temperatura	buena	buena*	pobre
Capacidad energética	la mejor	buena	promedio
Seguridad	buena	pobre	la mejor
Toxicidad	pobre	pobre	la mejor
Costo del material	alta	aceptable	la mejor

\* En condiciones optimas.

La figura 1.1 muestra esquemáticamente el funcionamiento de este tipo de baterías, durante la fase de descarga los iones litio cambian espontáneamente del electrodo negativo al electrodo positivo, a través del electrolito que permite el paso de iones pero no de electrones. Al mismo tiempo, los electrones fluyen espontáneamente del electrodo negativo al positivo a través del único camino libre: a través del circuito eléctrico.

Durante la fase de carga es necesario proporcionar energía al sistema para que los iones litio del electrodo positivo viajen a través del electrolito y se intercalen dentro de la estructura del electrodo negativo.

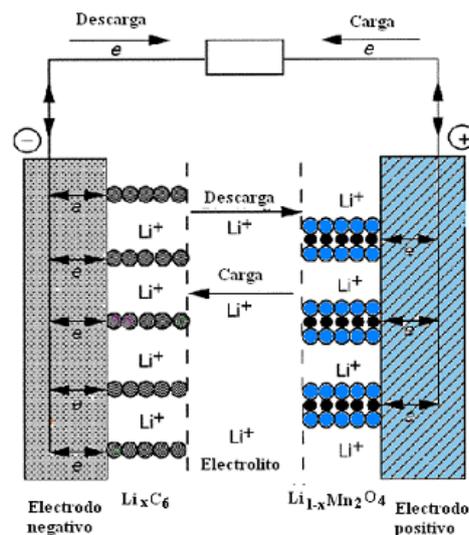


Fig. 1.1 Proceso de carga y descarga en una batería recargable de litio [11]

Las ventajas de una batería recargable de litio son:

- Una elevada densidad de energía: Acumulan mucha mayor carga por unidad de masa y volumen.
- Poca masa: A igualdad de carga almacenada, son menos pesadas y ocupan menos volumen que las de tipo Ni-MH y mucho menos que las de Ni-Cd y Plomo.
- Poco espesor: Se presentan en placas rectangulares, con menos de 5 mm de espesor. Esto las hace especialmente interesantes para integrarlas en dispositivos portátiles que deben tener poco espesor.
- Alto voltaje por celda: Cada batería proporciona  $\sim 4$  voltios, lo mismo que tres baterías de Ni-MH o Ni-Cd ( $\sim 1,3\text{V}$  cada una).
- Carecen de efecto memoria.
- Descarga lineal: Durante toda la descarga, el voltaje de la batería varía poco, lo que evita la necesidad de circuitos reguladores. Esto es una ventaja, ya que hace muy fácil saber la carga que almacena la batería.

- Facilidad para saber la carga que almacenan. Basta con medir, en reposo, el voltaje de la batería. La energía almacenada es una función del voltaje medido.
- Muy baja tasa de autodescarga: Menos del 6%.
- No contaminante: no utiliza metales pesados tóxicos como el Pb, Cd o Hg.

## 1.6 Oxido de litio y manganeso

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tiene un arreglo cristalino de tipo espinela cúbica, con grupo espacial  $\text{Fd-3m}$  en donde los iones  $\text{O}^{2-}$  ocupan los sitios 32e  $\text{Li}^+$  ocupan los sitios tetraédricos 8a, mientras que los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  se encuentran distribuidos aleatoriamente en los sitios octaédricos 16d, los sitios octaédricos 16c se encuentran vacíos (Fig. 1.2). [13]

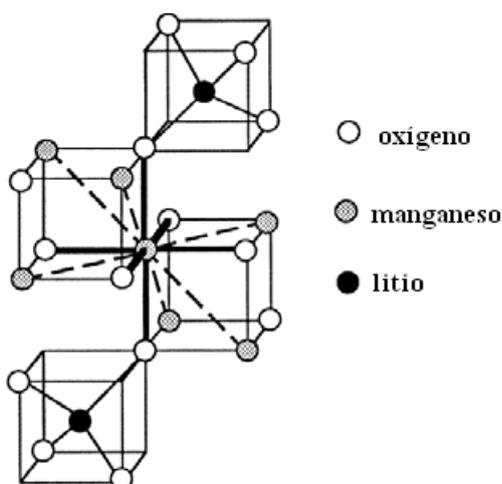


Fig. 1.2 Parte de la celda unitaria que muestra la estructura alrededor de la coordinación octaédrica del manganeso.

## 1.7 Estructura cristalina

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan, unos respecto de otros, los átomos o iones. En un material cristalino los átomos se sitúan en una disposición repetitiva a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, existe un orden a largo alcance tal que, al solidificar el

material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo. El orden a largo alcance no existe en materiales que no cristalizan, estos materiales son denominados amorfos o no cristalinos.

### *1.7.1 Ordenamiento de largo alcance en los materiales cerámicos cristalinos.*

En muchos materiales cerámicos, los átomos o iones muestran un ordenamiento general o a largo alcance; esto es, el arreglo atómico específico se distribuye por todo el material. Los átomos forman un patrón reticular repetitivo. La red es un conjunto de puntos denominados puntos reticulares, los cuales siguen un patrón regular, de manera que las inmediaciones de cada punto de la red son idénticas. Uno o más átomos se asocian con cada punto de la red. Consecuentemente, cada átomo tiene un ordenamiento particular o de corto alcance, puesto que las inmediaciones de cada punto son idénticas, así como un ordenamiento general o de largo alcance, puesto que la red se distribuye uniformemente en todo el material.

La configuración reticular difiere de un material a otro en forma de dimensión, dependiendo del tamaño de los átomos y del tipo de enlace interatómico. La estructura cristalina de un material se refiere al tamaño, forma y ordenamiento atómico dentro de la red. [14]

### *1.7.2 Celdas unitarias*

La celda unitaria es la menor subdivisión de una red que retiene las características generales de toda la retícula. Se consideran 14 tipos de celdas unitarias o redes de Bravais, agrupadas en siete estructuras cristalinas. Los puntos reticulares están en las esquinas de las celdas unitarias y en algunos casos, en el centro de cada una de las caras o de toda la celda. [14]

Hay cuatro diferentes tipos de celdas unitarias (Figura 1.3):

1. La celda primitiva (símbolo P) contiene un punto reticular.
2. La celda unitaria centrada en el cuerpo (símbolo I) tiene 2 puntos reticulares,  $1/8$  en cada vértice y también uno en el centro de la celda.
3. La celda unitaria centrada en la cara (símbolo A, B o C) tiene 2 puntos reticulares,  $1/8$  en cada vértice, y  $1/2$  en los centros de un par de caras opuestas, por ejemplo, la celda centrada en A tiene puntos reticulares en los centros de las caras bc.
4. La celda unitaria centrada en las caras (símbolo F) tiene 4 puntos reticulares,  $1/8$  en cada vértice y  $1/2$  en el centro de cada cara.

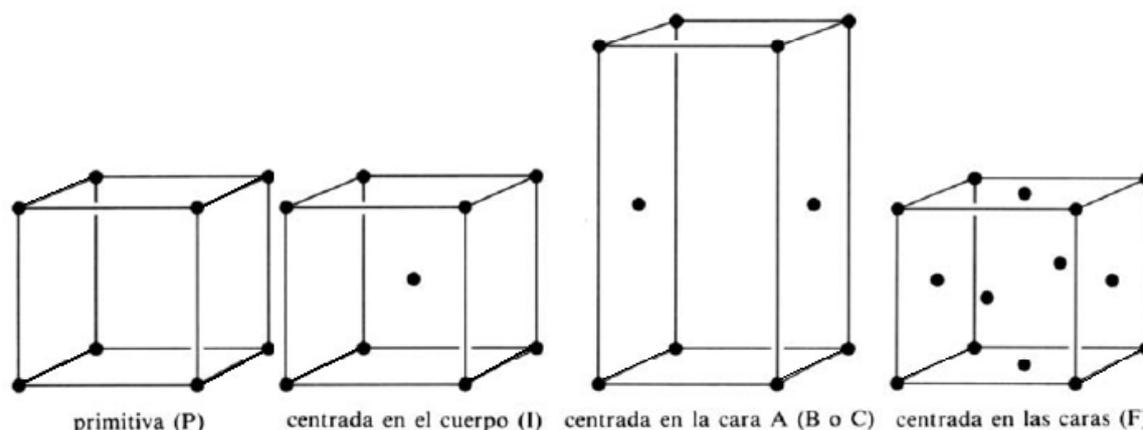


Fig 1.3 Los cuatro tipos de celda unitaria

### 1.7.3 Parámetros de red

Los parámetros reticulares, que describen el tamaño y la forma de la celda unitaria, son las dimensiones de los lados de la celda unitaria ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y los ángulos que forman ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ). Estos valores se denominan parámetros de red de una estructura cristalina y están representados en la figura 1.4. Existen siete

combinaciones de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  que representan los siete sistemas cristalinos (Tabla 1.4). [14]

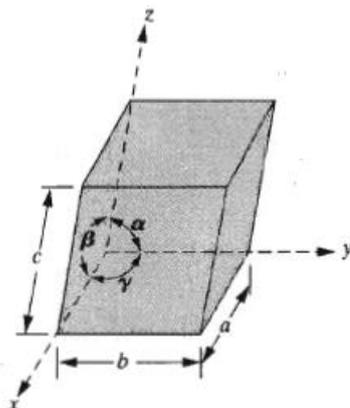


Fig. 1.4 Celda unitaria con los ejes de coordenadas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  mostrando las longitudes de las aristas ( $a$ ,  $b$  y  $c$ ) y los ángulos interaxiales ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ )

Se requieren varios parámetros de red para definir el tamaño y la forma de las celdas unitarias complejas.

Tabla 1.4 Características de los siete sistemas cristalinos

Sistema	Celda unitaria	Requisitos mínimos de simetría
Triclínico	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Ninguno
Monoclínico	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Un eje de rotación binario o un plano de simetría
Ortorrómbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	Cualquier combinación de tres ejes de rotación o tres planos de simetría mutuamente perpendiculares
Trigonal	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ $a = b = c$	Un eje de rotación ternario
Hexagonal	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	Un eje de rotación senario o un eje senario impropio

Tetragonal	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	Un eje de rotación cuaternario o un eje cuaternario impropio
Cúbico	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	Cuatro ejes de rotación ternarios a $109^\circ 28'$ entre si

Los siete sistemas cristalinos junto con los cuatro tipos de celda producen las 14 redes de Bravais (Tabla 1.5).

Tabla 1.5. 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

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. [15]

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 1.6).

Tabla 1.6 Los 32 grupos puntuales [16]

GRUPOS PUNTUALES			
Triclínico	1	$\bar{1}$	
Monoclínico	2	m	2/m
Rómbico	222	mm2	mmm
Trigonal	3	$\bar{3}$	
	3m	32	$\bar{3}2/m$
Tetragonal	4	$\bar{4}$	4/m
	$\bar{4}2m$	422	4mm 4/mmm
Hexagonal	6	$\bar{6}$	6/m
	622	6mm	$\bar{6}m2$ 6/mmm
Cúbico	23	$2/m\bar{3}$	
	432	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$

Al combinar los grupos puntuales de los cristales (las 32 clases cristalinas) con las 14 redes de Bravais, nos encontramos con 230 maneras posibles de repetir un objeto finito (motivo) en el espacio de 3 dimensiones. A estos 230 modos de repetición de motivos en el espacio, que son compatibles con las clases cristalinas y con las redes de Bravais, se les denomina grupos espaciales, que representan las diferentes formas de adecuar las redes de Bravais con la simetría de las estructuras.

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.

### 1.8 Estructura de la espinela.

Las espinelas tienen la fórmula general  $AB_2O_4$ , y toman su nombre del mineral espinela  $MgAl_2O_4$ ; en general A es un ion divalente  $A^{2+}$ , y B es trivalente,  $B^{3+}$ . Puede pensarse que la estructura se basa en un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxido, en que los iones  $A^{2+}$  ocupan huecos tetraédricos y los  $B^{3+}$  ocupan huecos octaédricos. Un cristal de espinela que contiene  $nAB_2O_4$  unidades formulares tiene  $8n$  huecos tetraédricos y  $4n$  huecos octaédricos; en consecuencia un octavo de los huecos tetraédricos esta ocupados por los iones  $A^{2+}$  y la mitad de los huecos octaédricos está ocupada por los iones  $B^{3+}$ . La celda unitaria se ha dividido en 8 octantes de los cuales solo hay dos tipos, A y B, como se ilustra en la figura 1.5. Los iones A ocupan las posiciones tetraédricas en los octantes tipo A junto con los vértices y el centro de las caras de la celda unitaria. Los iones B ocupan los huecos octaédricos que corresponden a la mitad de los vértices de los octantes tipo B. Cuando los compuestos de formula  $AB_2O_4$  adoptan la estructura de la espinela inversa, es mejor escribir la formula  $B(AB)O_4$  porque esto indica que la mitad de los iones  $B^{3+}$  ocupan ahora los sitios tetraédricos y la mitad restante, junto con los iones  $A^{2+}$  ocupan los sitios octaédricos. [14]

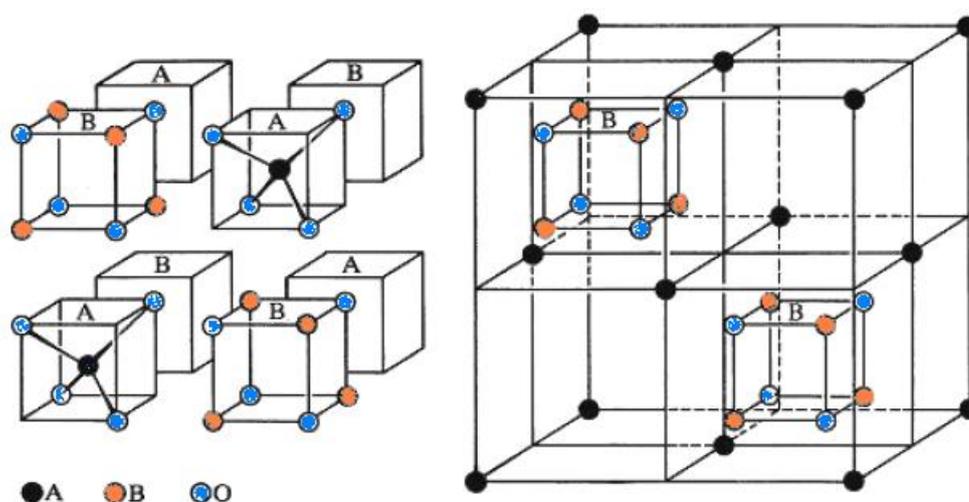


Fig. 1.5. Estructura de la espinela  $AB_2O_4$

## 1.9 Síntesis de materiales cerámicos

Existen diferentes métodos para la preparación de sólidos, la elección del método depende en cierto grado de la forma deseada del producto. Los sólidos cristalinos pueden tomar la forma de: monocristal, polvo, una pieza sólida policristalina o una película delgada. La técnica más usada en la preparación de sólidos policristalinos es la reacción directa de una mezcla de materiales en estado sólido; ya que los sólidos no reaccionan a temperatura ambiente, es necesario someterlos a temperaturas muy altas para que la reacción ocurra a una rapidez apropiada. [17]

Se denominan reacciones en estado sólido a las reacciones de descomposición química en las cuales un reactivo sólido es calentado para producir un nuevo sólido y en ocasiones un gas. [6]

Las reacciones sólido – sólido son denominados regularmente “métodos cerámicos”, por precisar de temperaturas relativamente elevadas, que son necesarias para la preparación de materiales sólidos. Los reactivos son poco accesibles entre sí en comparación con reacciones en medios fluidos en el cual el contacto está muy facilitado. La transferencia de los reactivos se efectúa ya sea por difusión en la masa de los materiales, como también a lo largo de zonas de contacto íntimo entre las partículas sólidas (fronteras de grano). En este último caso la velocidad de la reacción es en general mucho más elevada que en el primer caso. Los factores cinéticos, además de los termodinámicos son aquí de gran importancia.

En este tipo de reacciones, los reactivos son generalmente sólidos finamente divididos “polvos” y el transporte de masa depende de los defectos del sólido, especialmente en superficie, así como del transporte en fase vapor en las regiones entre las partículas.

Los casos más simples de reacciones sólido – sólido son las reacciones de adición (Figura 1.6), donde el primer paso de la reacción consiste en la formación de núcleo (nucleación). Este proceso es el determinante ya que existe una considerable diferencia estructural entre los reactivos y el producto. Debe producirse una reorganización estructural, con rompimiento de enlace, migración de iones a relativamente grandes distancias (a escala atómica) y formación de nuevos enlaces dentro de otra estructura cristalina. El siguiente paso es el crecimiento del núcleo tomando en cuenta que ahora existen más fases cristalinas que en un inicio y que por tanto pueden coexistir fenómenos difusionales y contradifusionales de los iones entre las distintas fases.

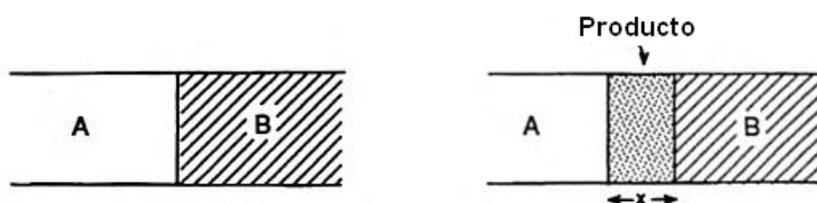


Fig. 1.6 Esquema de una reacción sólido-sólido.

Dentro de las reacciones en estado sólido existen las reacciones de descomposición de sólidos, provocada por el tratamiento térmico de determinados sólidos, los cuales producen compuestos tanto en fase sólida como en fase gaseosa. Los compuestos más utilizados en este tipo de reacciones son los carbonatos, nitratos, acetatos, oxalatos, etc. Todos ellos producen el óxido metálico y dióxido de carbono, excepto los nitratos que producen diferentes tipos de óxidos de nitrógeno. [18]

Para una reacción en estado sólido primero se hace una selección de los polvos con los que se preparará la cerámica dependiendo de las propiedades requeridas en el producto final.

También debe tomarse en cuenta la pureza de los polvos, ya que tiene una fuerte influencia en las propiedades a alta temperatura tales como el esfuerzo, la resistencia a la ruptura y la resistencia a la oxidación. Las impurezas afectan las propiedades mecánicas, pero afectan aún más las propiedades eléctricas,

magnéticas y ópticas las cuales son cuidadosamente modificadas para alguna aplicación específica, mediante la adición estrictamente controlada de una impureza.

Ligeras variaciones en la concentración o distribución de la impureza alteran seriamente las propiedades del material.

Una vez seleccionados los reactivos se mezclan en un molino o mortero de ágata dependiendo de la cantidad de material y del tamaño de partícula requerido, el objetivo es mezclar los polvos mediante la aplicación de un esfuerzo mecánico hasta obtener un material homogéneo. Si el esfuerzo excede los límites de resistencia de la partícula ésta se fractura. La energía mecánica suministrada a las partículas no solamente es usada para crear nuevas superficies, sino también para crear cambios físicos (deformaciones inelásticas, incremento en la temperatura), o cambios en las propiedades químicas especialmente en las propiedades de superficie después de un tiempo prolongado de molienda o bajo condiciones de molienda muy vigorosa.

La distribución del tamaño de partícula es importante en la consolidación del material. El objetivo de la consolidación es obtener un máximo empaquetamiento y uniformidad de las partículas, tal que durante la sinterización, la porosidad y la contracción sean mínimas. Un tamaño de partícula único no produce un buen empaquetamiento, para lograr esto se requiere un rango de tamaños de partículas. Las partículas de cerámica reales generalmente tienen forma irregular y no se ajustan al empaquetamiento ideal. [6]

## 1.10 Técnicas de caracterización

### 1.10.1 Difracción de rayos X

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto, de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan durante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo con la longitud de onda, de los rayos X se pueden clasificar en el intervalo de  $10^{-5}$  a  $10^2$  ángstrom aunque para fines experimentales se utiliza una radiación de 0.5 a 2.5 ángstrom.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X. Consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los ánodos más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno.

Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X:

1. Continuo
2. Característico

El espectro continuo se denomina así porque su intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal usado como ánodo; posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo al voltaje aplicado.

El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el rearrreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de los orbitales más internos, ha sido expulsado. Por ejemplo, la línea  $K_{\alpha}$  del espectro característico se debe a una transferencia de un electrón del nivel  $L$  al nivel  $K$ . En el espectro

característico de un elemento existen líneas de las series  $K$ ,  $L$ ,  $M$ ,  $N$ , etc., de acuerdo con las transiciones previstas por las reglas de selección.

En la mayoría de los experimentos de difracción se utilizan las líneas de emisión  $K_\alpha$  del elemento del ánodo. Para aislar las líneas  $K_\alpha$  se utilizan filtros y monocromadores. Cuando se tiene un tubo de rayos X de cobre, el elemento filtrante es una lámina de níquel, la cual producirá el efecto de atenuar considerablemente el espectro continuo y las líneas  $K_\beta$  del cobre, permitiendo así, solo el paso de las líneas  $K_\alpha$ . Esto se debe a la atenuación que sufre un haz de rayos X al atravesar la materia. En el caso de las líneas  $K_\beta$ , obedece a la selección de un filtro cuyo elemento constituyente posee una arista de absorción de rayos X con una longitud de onda ligeramente mayor a la de la línea  $K_\beta$ .

La radiación X siempre es parcialmente absorbida al atravesar la materia y la intensidad del haz de rayos X transmitido estará en relación con el coeficiente de absorción másico de rayos X y al grosor del material que está siendo atravesado.

Los cristales contienen un gran número de átomos ordenados, que pueden dispersar el haz, actúan como redes de difracción tridimensionales. Si un haz de rayos X de longitud de onda adecuada incide sobre el cristal será difractado, la longitud de onda adecuada debe ser del mismo orden de magnitud que la separación entre los átomos de la red. La difracción de un haz de rayos X depende del ordenamiento espacial regular de los átomos en el cristal y se origina de la interferencia constructiva de la radiación dispersada por los diversos átomos. Cuando un haz de rayos X incide sobre un material sólido, una porción de este rayo es dispersada en todas direcciones por los electrones asociados a cada átomo o ión que está dentro del camino del haz, la interacción de la radiación y el átomo depende de la estructura electrónica del átomo y como ésta es muy débil, las únicas direcciones en las cuales la energía dispersada será apreciada serán aquellas en las que cooperen billones de átomos, estas son las direcciones de interferencia constructiva [5].

La condición para una interferencia constructiva está dada por la ley de Bragg,

$$\text{sen } \theta = \lambda / 2d_{hkl}$$

donde el ángulo  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X y  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz. [2]

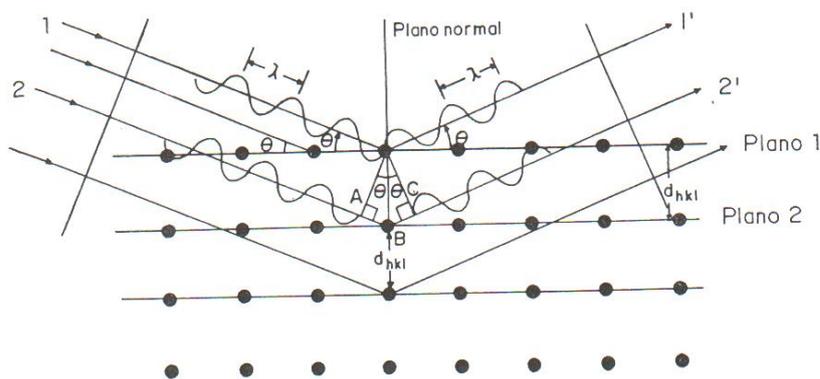


Figura 1.7 Esquema de la ley de Bragg

La difracción de rayos X es el método más importante, de tipo no destructivo para analizar materiales variados, como: polvos, metales, productos de corrosión, cristales perfectos, etc.

La aplicación fundamental de la difracción de rayos X es la identificación cualitativa de la composición de una muestra cristalina.

#### 1.10.1.1 Método de polvos

El método de polvos es una técnica analítica que permite la determinación de minerales o sustancias cristalinas que no suelen presentarse en monocristales. Tiene dos fundamentos principales, el empleo de una radiación monocromática de rayos X de longitud de onda conocida y una muestra constituida por polvos de cristales finos, de modo que las orientaciones de las partículas individuales muestren una disposición aleatoria en el espacio.

Idealmente, la orientación al azar de las partículas de polvo asegura que no exista ningún tipo de orientación relativa de algún parámetro cristalográfico en una dirección privilegiada y que cada partícula contribuya estadísticamente al diagrama de difracción resultante con sus propios espaciados y planos reticulares. Así al estar conformado el polvo por una especie cristalina el patrón resultante de rayos difractados representa las condiciones de refuerzo de ondas en su interacción con los planos reticulares de esa especie, que resultan difractadas bajo ángulos precisos y determinados por la ley de Bragg.

La posición de los rayos difractados por cada familia de planos (hkl) de una especie cristalina será inherente a las dimensiones y características de su espaciado reticular, mientras que la intensidad estará dada por la naturaleza de los átomos que forman dicha especie cristalina. En consecuencia el patrón resultante de rayos difractados o difractograma es una propiedad exclusiva de la especie, única y característica, útil para su identificación.

#### *1.10.1.2 Determinación del tamaño de cristal. Método de Debye-Scherrer.*

Debido a que el método de difracción de rayos X por el método de polvos es el utilizado en este proyecto, a partir de los resultados obtenidos por esta técnica se determinará el tamaño de los cristales, con de la ecuación de Debye-Scherrer [19]

$$D = k \lambda / \beta \cos\theta$$

Donde:

- D es el tamaño del cristal,
- k, es la constante de Scherrer (0.9)
- $\lambda$  es la longitud de onda que utiliza el equipo ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ),
- $\theta$  es el ángulo en el cual difractan los rayos X,
- $\beta$  representa la anchura del pico a media altura (Fig. 1.8)

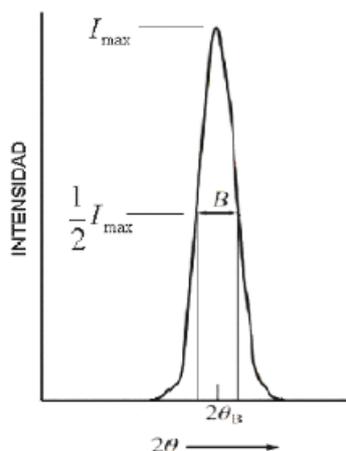


Figura 1.8 Aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer para el cálculo de tamaño de cristal.

Este método puede ser aplicado para cristales de un tamaño aproximado de 10 a 1000 Å. [20]

### 1.10.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Un microscopio electrónico es aquel que utiliza electrones en lugar de luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. De acuerdo a la mecánica cuántica, un electrón de elevada velocidad actúa como una onda, con una longitud de onda inversamente proporcional a su velocidad. Por lo cual, estos microscopios tienen grandes aumentos (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1000 de microscopios ópticos) y elevado poder resolutivo como consecuencia de la corta longitud de onda del haz de electrones.

La microscopía electrónica de barrido es útil para observar la uniformidad, y el tamaño de partícula en la microestructura de un material. En un microscopio electrónico de barrido (MEB), la superficie de una muestra es barrida con un haz de electrones, el cual es reflejado o dispersado y colectado a la misma velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos (TRC). La imagen representa las características de la superficie de la muestra, ésta consiste de miles de puntos de intensidad variable, sobre un TRC, que corresponde a la topografía de la muestra.

En el MEB se puede observar la textura, tamaño y forma de grano en muestras cerámicas, además de la microestructura de muestras fracturadas y de superficies pulidas o atacadas químicamente. [21]

Hay dos interacciones importantes entre los electrones del haz incidente y los átomos de la muestra, una es la interacción elástica que ocurre entre los electrones incidentes y los núcleos de los átomos, dando como resultado los electrones retrodispersados de alta energía, un promedio de 60 a 80% de la energía inicial del haz de electrones, su producción depende del número atómico promedio de la muestra, por lo tanto son útiles para detectar las diferencias en número atómico y así analizar la composición química de la muestra. La otra interacción importante es la interacción inelástica que se da entre los electrones incidentes y los electrones de la capa orbital externa de los átomos de la muestra, dando origen a los electrones secundarios de baja energía, en promedio de 3 a 5eV. La imagen correcta del MEB está compuesta principalmente de electrones secundarios, sin embargo, debido a su baja energía, son absorbidos por la muestra, solamente los que se producen cerca de la superficie pueden escapar a causa de la disminución de la trayectoria a la superficie y son los que contribuyen a la formación de la imagen. [22]

La microscopía electrónica de barrido consiste en colocar la muestra en la cámara de vacío del MEB y retirar el aire que se encuentra dentro de ella, se enciende el emisor de electrones para bombardear la muestra, los electrones viajan a través del arreglo de lentes diseñados para obtener un haz convergente de electrones.

Las bobinas ubicadas debajo del arreglo de lentes dirige el haz de electrones de izquierda a derecha y de arriba debajo de tal manera que se realiza un barrido en toda la superficie de la muestra. Los electrones que golpean la muestra se difractan hacia el detector.

La superficie de la muestra debe cumplir con ser estrictamente conductora, si no lo es debe ser recubierta con una capa delgada de un material conductor.

Los componentes del microscopio electrónico de barrido se ilustran en la figura 1.9.

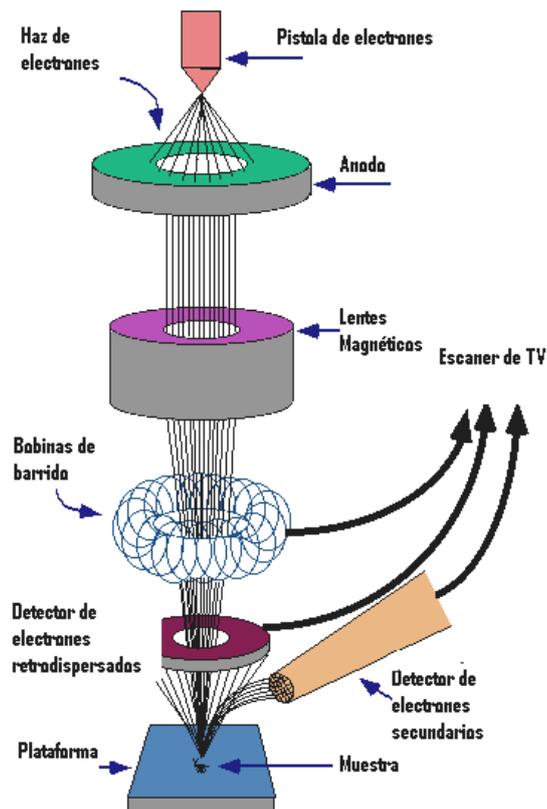


Fig. 1.9 Componentes del microscopio electrónico de barrido

---

CAPÍTULO 2  
MÉTODO EXPERIMENTAL

## Capítulo 2

Descripción de la síntesis del óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) por reacción en estado sólido y técnicas de caracterización.

### Método experimental

#### 2.1. Reactivos

Para la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se utilizaron los siguientes reactivos:

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

Reactivo	Fórmula	Pureza
Carbonato de litio	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	99+% A.C.S reactivo
Acetato de litio	$\text{Li CH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Grado reactivo
Carbonato de manganeso	$\text{MnCO}_3$	99.9+%
Acetato de manganeso	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	99+%

#### 2.2 Síntesis de óxido de litio y manganeso

Las síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se llevo a cabo por reacción en estado sólido, se realizaron dos diferentes síntesis, la primera síntesis se realizó con carbonatos de litio y manganeso, mientras que la segunda síntesis se hizo con los acetatos correspondientes.

En ambas síntesis los precursores se mezclaron en cantidades estequiométricas. Las cantidades fueron pesadas en una balanza OHAUS Explorer Pro modelo EP214C. Posteriormente la mezcla de reacción se molió manualmente en un mortero de ágata para favorecer la reacción, después la mezcla se colocó en un

crisol de alumina y se realizaron los distintos tratamientos térmicos en una mufla Barnstead Thermolyne modelo 47800 en atmosfera de aire.

El tratamiento térmico se realizó a diferentes temperaturas, las cuales fueron elegidas de acuerdo a los resultados que arrojó el análisis termogravimétrico y con distintos periodos de tiempo, esperando que un tiempo de reacción prolongado tuviera el mismo resultado en el producto que un aumento en la temperatura, esto con la finalidad de obtener el producto deseado a una temperatura menor a la que es sintetizado comúnmente.

Cada tratamiento térmico comenzó con una rampa de calentamiento lenta para controlar el desprendimiento de  $\text{CO}_2$  y evitar que la muestra se desbordara del crisol y tener pérdida de muestra. La mezcla era molida nuevamente después de cada tratamiento térmico.

La reacción era monitoreada por pérdida de masa, y los productos obtenidos se caracterizaron con difracción de rayos X. Finalmente el análisis microestructural fue hecho mediante microscopía electrónica de barrido.

La síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se realizó usando como precursores, en la primera síntesis carbonatos de litio manganeso, y en la segunda síntesis acetatos de litio y manganeso, para ambos casos se hizo una síntesis a baja y otra a alta temperatura con el fin de observar las diferencias microestructurales entre ambos productos, así como comparar las características entre los productos sintetizados a baja temperatura con los distintos precursores.

### *2.2.1 Precursores: carbonatos de litio y manganeso*

Las cantidades de carbonato de litio y carbonato de manganeso se mezclaron en cantidades estequiométricas, se molieron en mortero de ágata y se tomó una pequeña cantidad (miligramos) para realizar el análisis termogravimétrico, después del cual se iniciaron los tratamientos térmicos.

De la mezcla de reacción inicial se obtuvo el análisis termogravimétrico que se muestra a continuación.

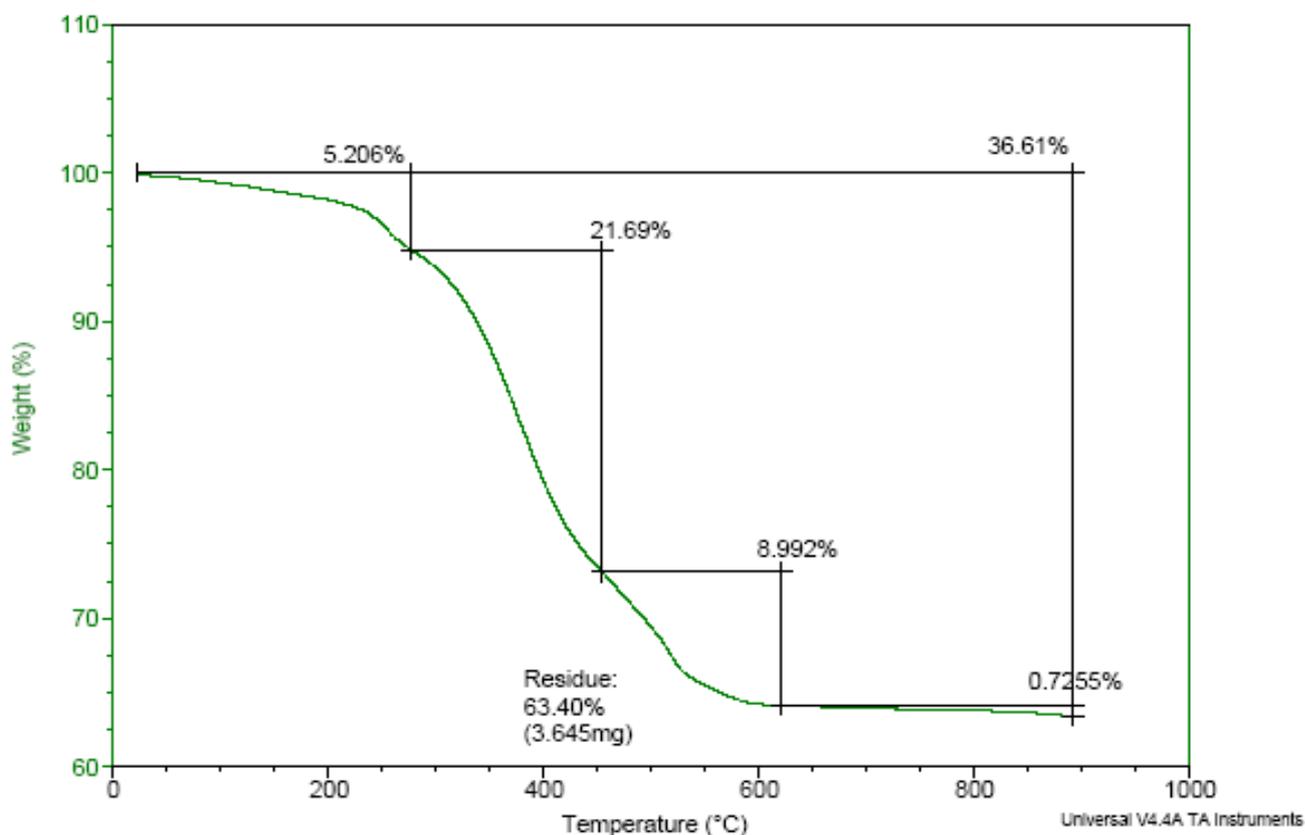


Fig. 2.1. Análisis termogravimétrico para la mezcla de reacción de carbonatos de litio y manganeso

El análisis termogravimétrico nos proporciona información acerca de la variación de la masa en función de la temperatura.

La figura 2.1 nos muestra tres pérdidas de masa considerables, la primera de 20 °C a 300 °C debido posiblemente a la deshidratación de la muestra y las dos últimas; en el intervalo de 300 °C a 600 °C debido a la descomposición de los carbonatos, finalmente a partir de los 600 °C comienza la formación del producto deseado.

En la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a alta temperatura (Tabla 2.2) se dió un tratamiento térmico inicial a una menor temperatura para favorecer la descomposición de los carbonatos posteriormente el tratamiento térmico a alta temperatura para obtener el producto.

En la síntesis a baja temperatura (Tabla 2.3), se requirieron varios tratamientos térmicos para obtener la fase deseada y sin impurezas, el tratamiento térmico comenzó en 300 °C, se aumentó gradualmente la temperatura cuando se observaban impurezas en la difracción de rayos X, finalmente el producto puro se obtuvo a una temperatura de 450 °C.

Tabla 2.2. Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de carbonatos de litio y manganeso a alta temperatura usando una rampa de calentamiento de 1 °C/ min.

No. de tratamiento térmico	Temperatura de reacción	Tiempo
1	450°C	6 h
2	750°C	6 h

Tabla 2.3. Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de carbonatos de litio y manganeso a baja temperatura usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

No. de tratamiento térmico	Temperatura de reacción	Tiempo
1	300°C	6 h
2	400°C	20 h
3	400°C	20 h
4	425°C	20 h
5	450°C	20 h
6	450°C	20 h
7	450°C	20 h
8	450°C	20 h

### 2.2.2 Precursores: acetatos de litio y manganeso

El procedimiento es similar al realizado con los carbonatos, los precursores se mezclaron en cantidades estequiométricas, se molieron en mortero de ágata para

favorecer la reacción y posteriormente se llevaron a cabo los distintos tratamientos térmicos.

Se obtuvo el análisis termogravimétrico de la mezcla de reacción (Figura 2.2).

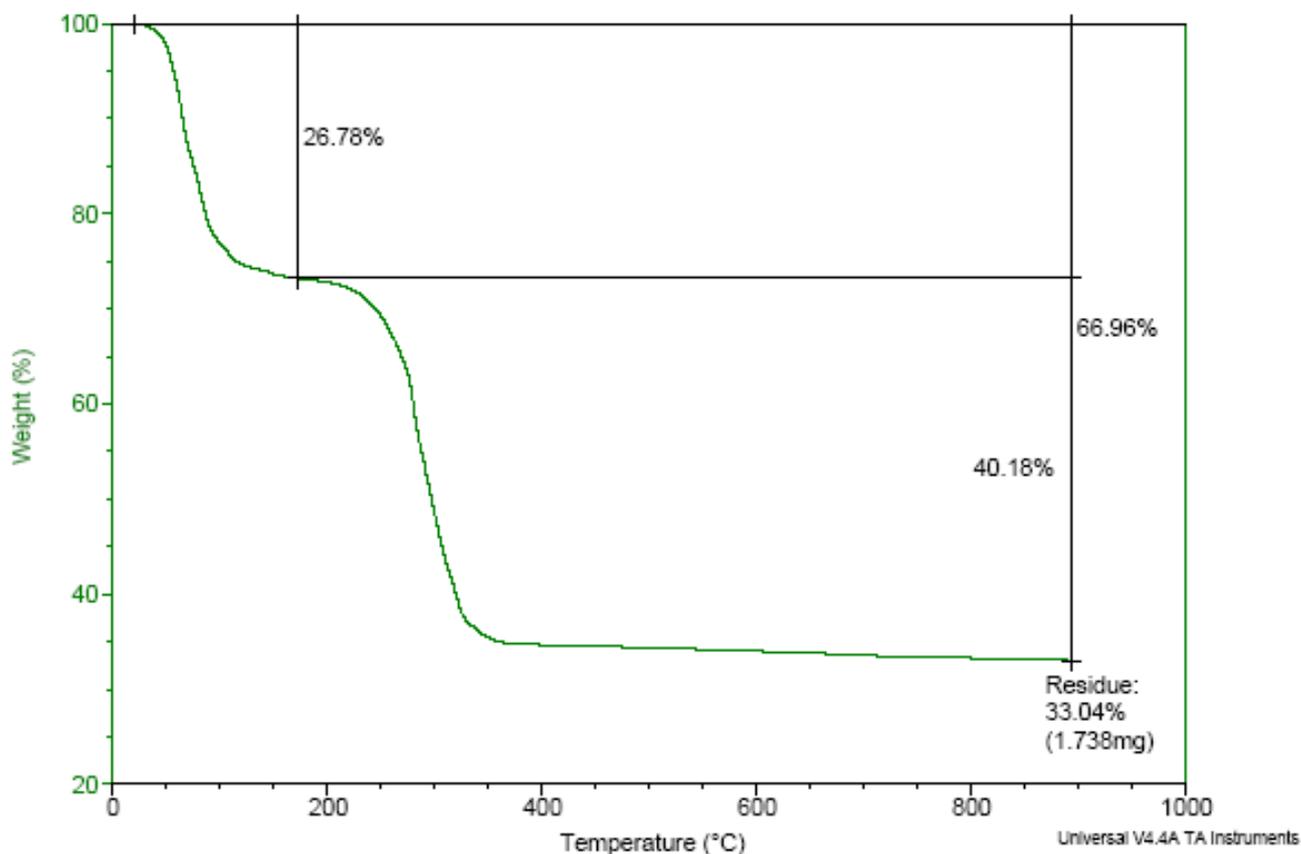


Fig. 2.2. Análisis termogravimétrico para la mezcla de reacción de acetatos de litio y manganeso.

La figura 2.2 muestra que a partir de 100 °C y hasta 200 °C se pierde masa debido a la deshidratación de la muestras, después de los 200 °C comienza la mayor pérdida de masa debido a la descomposición de los acetatos, es de observar que la descomposición de los acetatos se da a una temperatura menor que los carbonatos, mientras que con los carbonatos de litio y manganeso la formación de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  comienza a partir de 600 °C en este caso con acetatos la formación comienza a partir de 350 °C. El producto ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) teniendo como precursores acetatos de litio y manganeso se obtiene a una menor temperatura.

Debido al comportamiento observado en este análisis termogravimétrico, la síntesis a baja temperatura se inicio a partir de 200 °C.

Para la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de acetatos de litio y manganeso se partió de una muestra inicial, la cual fue sometida a tres tratamientos térmicos a baja temperatura (200°C, 200°C, 250°C por 6 h cada uno), después esta muestra se dividió en dos partes, una parte se llevó a 800°C (Tabla 2.4), mientras que la otra mitad siguió con diversos tratamientos térmicos a baja temperatura (Tabla 2.5) hasta finalmente obtener el producto sin impurezas a 300 °C. En las dos siguientes tablas se muestran todos los tratamientos térmicos realizados a cada una de las muestras incluyendo los tres tratamientos térmicos realizados antes de dividir la muestra inicial.

Tabla 2.4 Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de acetatos de litio y manganeso a alta temperatura (800°C) usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

No. de tratamiento térmico	Temperatura de reacción	Tiempo
1	200°C	6 h
2	200°C	6 h
3	250°C	6 h
4	800°C	6 h

Tabla 2.5. Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de acetatos de litio y manganeso a baja temperatura (300°C) usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min.

No. de tratamiento térmico	Temperatura de reacción	Tiempo
1	200°C	6 h
2	200°C	6 h
3	250°C	6 h
4	250°C	6 h
5	250°C	6 h
6	300°C	6 h

## 2.3 Caracterización

### 2.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X por el método de polvos, se utilizó para la identificación de fases, para determinar la pureza del compuesto y el tamaño de cristal. El difractómetro utilizado fue un Siemens D5000 (Figura 2.3) con detector de centelleo y monocromador secundario que utiliza la radiación  $K_{\alpha}$  de Cu. Las condiciones de voltaje y corriente fueron: 35 KV y 30 mA con un paso angular de  $0.02^{\circ}$  y 1.2 s por paso. Los compuestos fueron identificados con la base de datos Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS).

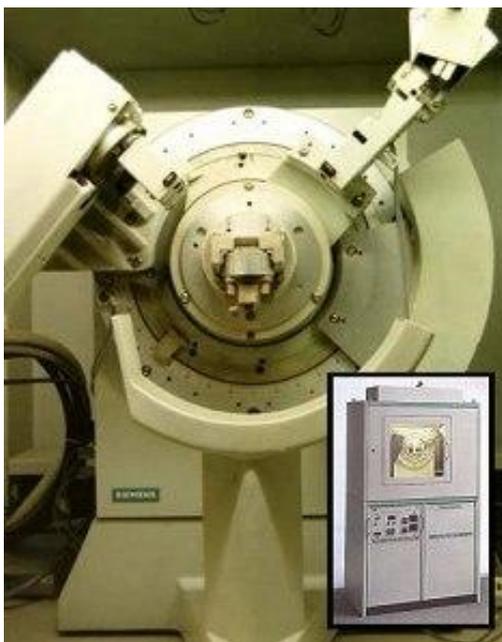


Fig. 2.3 Difractómetro Siemens D5000

Los compuestos a analizar fueron molidos en un mortero de ágata antes de colocarlos en el portamuestras en el cual se compacta para tener, la muestra y el portamuestras en el mismo plano, posteriormente fue introducido al difractómetro.

### 2.3.2 Microscopía electrónica de barrido

La microestructura y el tamaño de partícula de las muestras sintetizadas fue analizada en un microscopio electrónico de barrido marca Leica Cambridge modelo Stereoscan 440 (Figura 2.4) de donde se obtuvieron varias micrografías a distintos aumentos de la superficie de las muestras.

Para asegurar la conductividad en nuestras muestras se tuvieron que recubrir con oro.

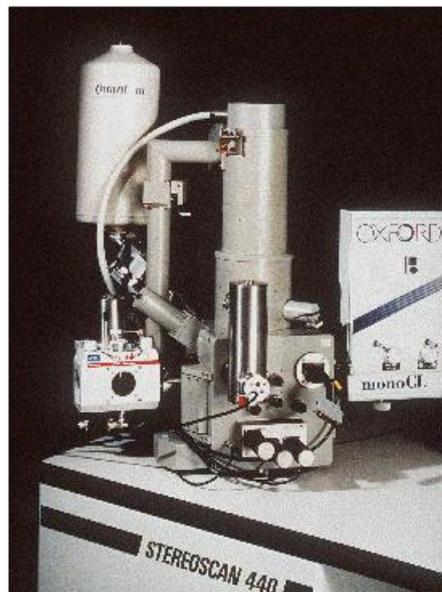


Fig. 2.4 Microscopio electrónico de barrido modelo Stereoscan 440

---

CAPÍTULO 3  
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Capítulo 3

Resultados obtenidos de la caracterización del óxido de litio y manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) por difracción de rayos X y análisis microestructural realizado mediante microscopía electrónica de barrido.

#### Resultados

#### 3.1 Estudio de las muestras de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizadas a partir de acetatos de litio y manganeso

##### 3.1.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.1, se observa el difractograma de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a baja temperatura (300 °C), la figura 3.2 muestra el difractograma obtenido de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a alta temperatura (800 °C). Los patrones de difracción obtenidos coinciden con la tarjeta 35-0782 de la base de datos JCPDS (Join Comittee of Power Diffraction Standars).

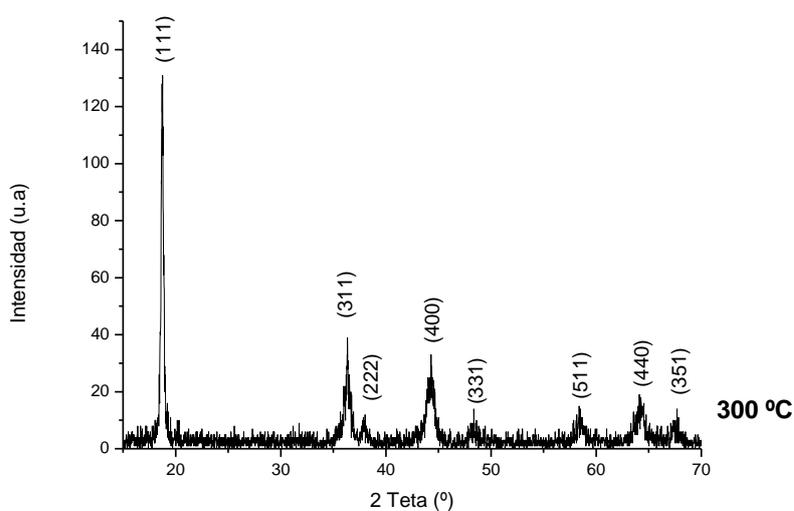


Fig. 3.1 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a baja temperatura (300 °C).

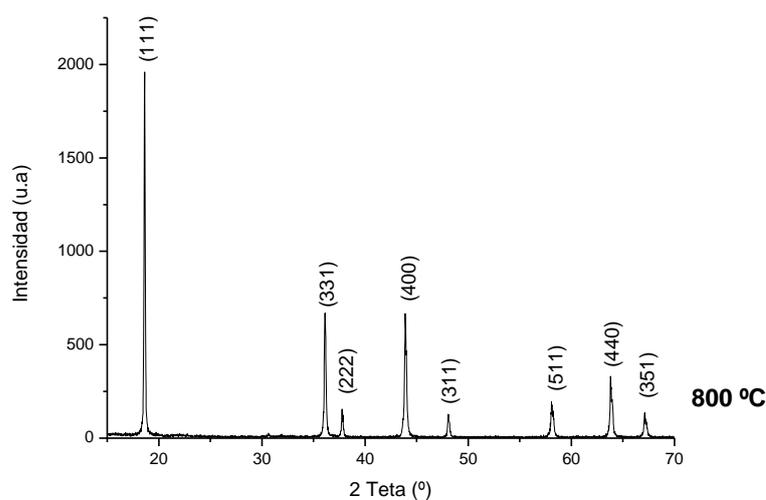


Fig. 3.2 Patrón de difracción de rayos-X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a alta temperatura ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Ambos difractogramas muestran el compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de tipo espinela cúbica y grupo espacial Fd-3m sin que se presenten impurezas.

La figura 3.3 compara ambos difractogramas, en donde se observa que a una temperatura mayor los picos de difracción son más definidos lo que significa que al aumentar la temperatura la cristalinidad del compuesto crece.

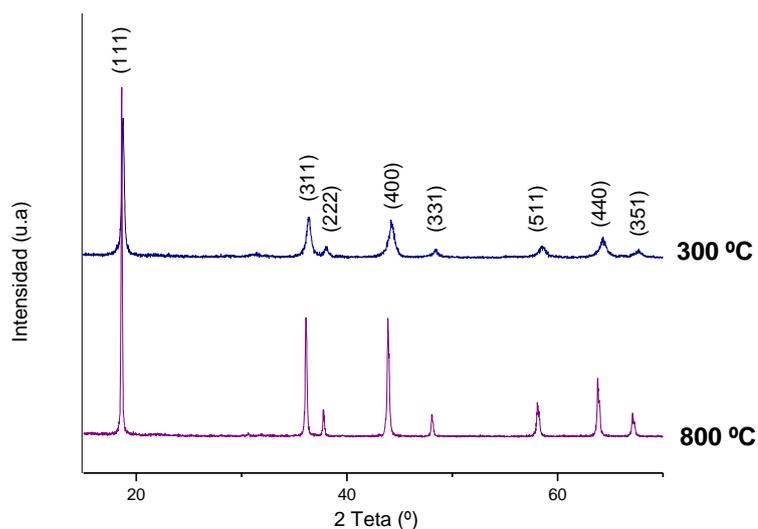


Fig. 3.3 Patrones de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a diferentes temperaturas.

De los difractogramas obtenidos de ambas muestras, se calculó el tamaño de cristal de acuerdo con la ecuación de Debye-Scherrer, la tabla 3.1 muestra los resultados obtenidos.

En los resultados observamos que el tamaño de cristal que se obtuvo en la síntesis a baja temperatura (300 °C) es menor, en un 29.38% comparado con el tamaño obtenido en la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a alta temperatura (800 °C).

Tabla 3.1 Tamaño de cristal. Precursores: acetatos de litio y manganeso.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Sintetizada a baja temperatura (300 °C)	27.09
Sintetizada a alta temperatura (800 °C)	38.36

### 3.1.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la micrografía de la figura 3.4 se observan las características del producto obtenido a alta temperatura (800 °C). Las partículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tienen una forma irregular, la mayoría de ellas con formas poliédricas y algunas otras esféricas, las partículas se encuentran aglomeradas. El tamaño de partícula promedio es de  $0.4107 \mu\text{m}$ .

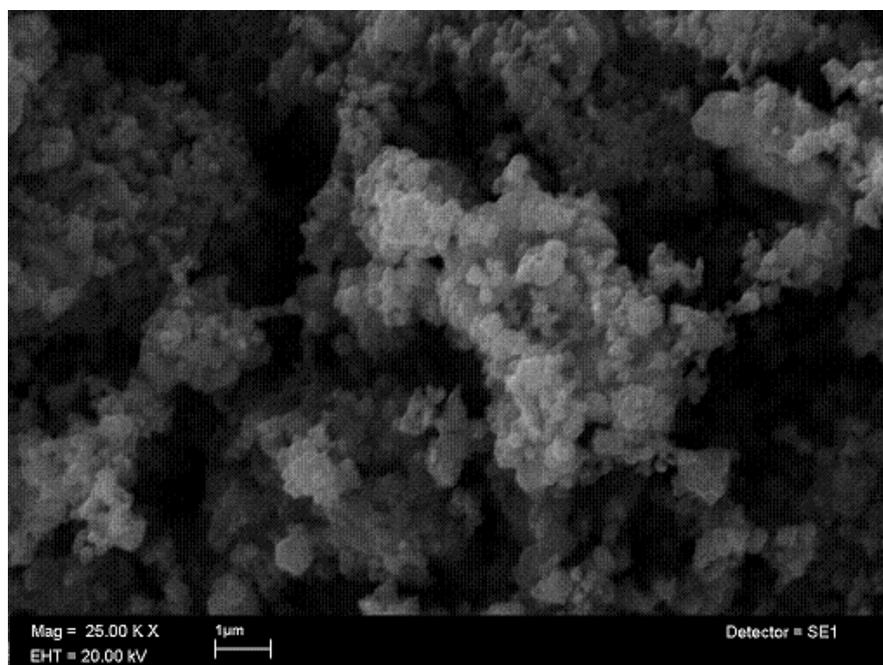


Fig. 3.4 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetatos de litio y manganeso a alta temperatura (800 °C).

En la figura 3.5 se observa la distribución del tamaño de partícula en la muestra descrita en la parte superior. Observamos que la mayoría de las partículas tienen un tamaño de  $0.2\text{-}0.6\mu\text{m}$ , las partículas más grandes son de  $1\mu\text{m}$  mientras que las más pequeñas son de apenas  $0.1\mu\text{m}$  sin embargo ambas se encuentran en un pequeño porcentaje.

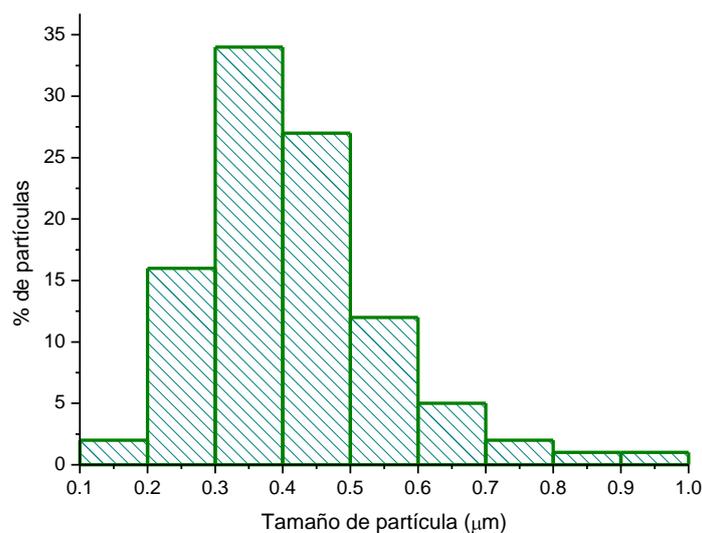


Fig. 3.5 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a alta temperatura (800 °C) usando como precursores acetatos de litio y manganeso.

La micrografía de la figura 3.6, muestra el producto sintetizado a baja temperatura (300 °C), en ella observamos a las partículas aglomeradas en estructuras no definidas y de tamaño poco homogéneo. Las partículas son de forma poliédrica y en la mayoría con bordes curvos, con un tamaño promedio de  $0.2384\mu\text{m}$ .

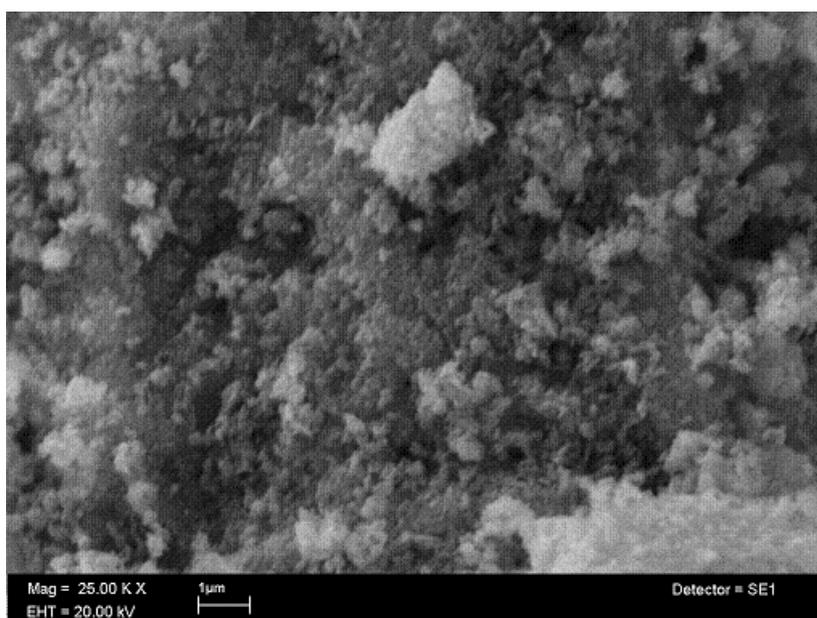


Fig. 3.6 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetato de litio y manganeso a baja temperatura (300 °C).

En la figura 3.7 se observa la distribución en el tamaño de partícula de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenido a baja temperatura (300 °C).

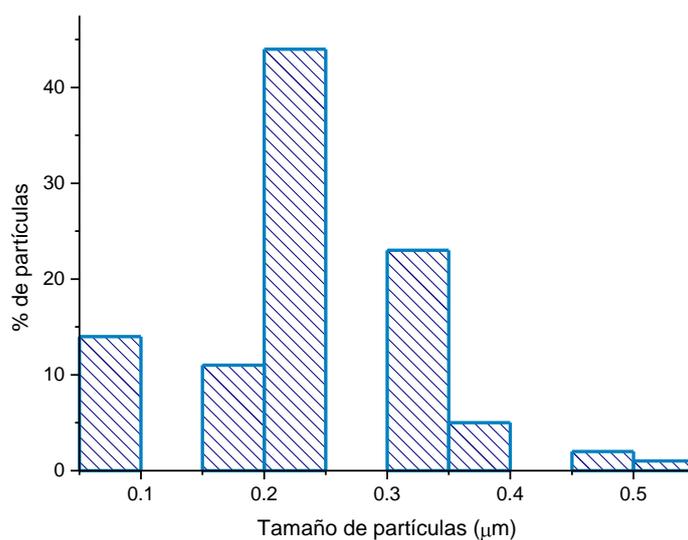


Fig. 3.7 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a baja temperatura (300 °C) usando como precursores acetatos de litio y manganeso.

Un 45% de las partículas presentan un tamaño de 0.2 – 0.3  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas de mayor tamaño de 0.45 – 0.5 son apenas un 5% del total.

En la siguiente figura se muestran micrografías a 10,000 y 25,000 aumentos del producto sintetizado a 800 °C y 300 °C con la finalidad de determinar las diferencias microestructurales.

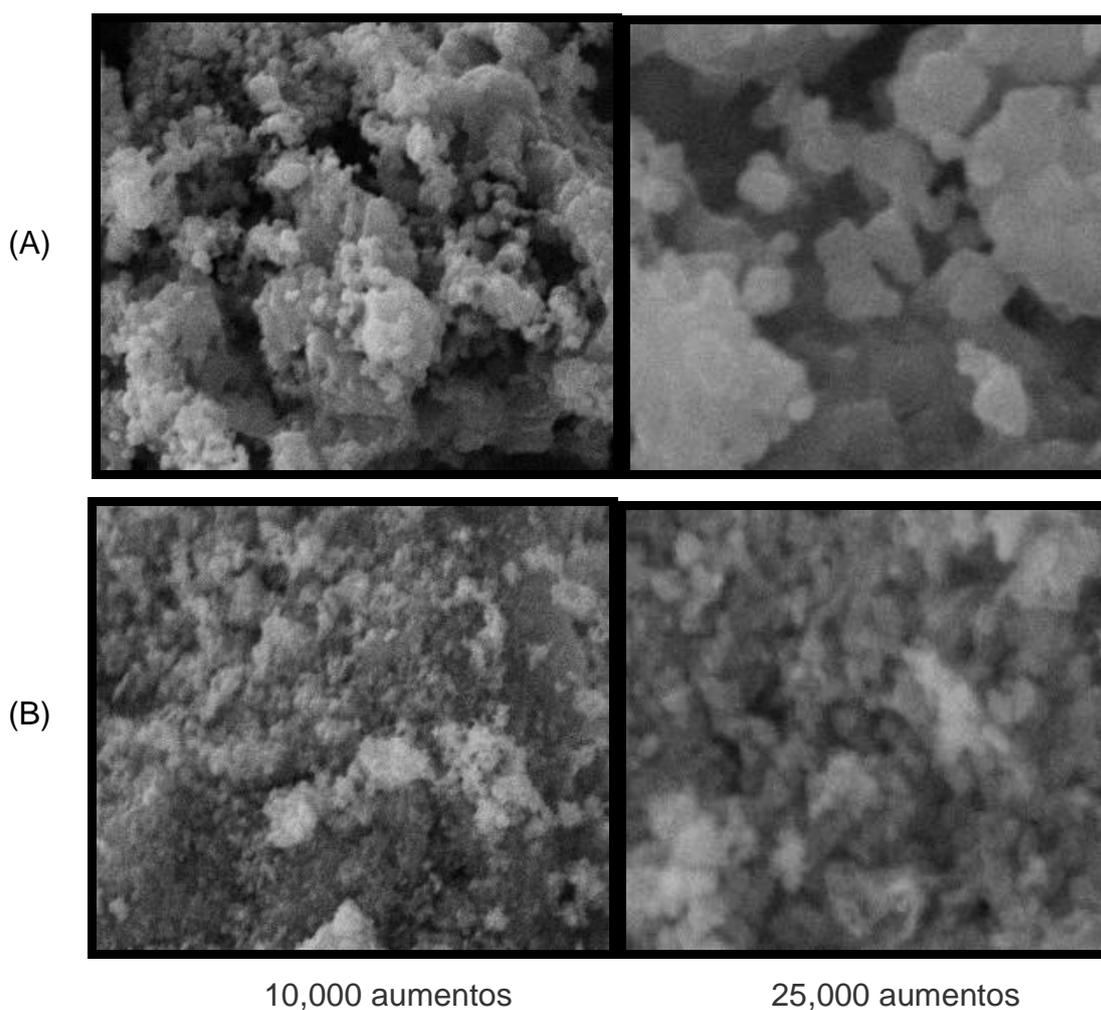


Fig. 3.8 Micrografías de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetato de litio y manganeso a 800 °C (A) y 300 °C (B) a 10,000 y 25,000 aumentos.

La muestra sintetizada a alta temperatura (800 °C) tiene un tamaño de partícula mayor que la sintetizada a menor temperatura (300 °C).

En ambas síntesis se obtienen partículas poliédricas con bordes curvos. El tamaño de partícula es más homogéneo en la síntesis realizada a 300 °C.

El tamaño de partícula promedio en la síntesis a 300 °C es de  $0.2384\mu$  apenas un 58% del tamaño promedio de las partículas obtenidas a 800 °C.

### 3.2 Estudio de las muestras de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizadas a partir de carbonatos de litio y manganeso

#### 3.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

La figura 3.9 presenta el difractograma obtenido de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a alta temperatura (750 °C), mientras que la figura 3.10 muestra el producto sintetizado a baja temperatura (450 °C). Ambos patrones de difracción coinciden con la tarjeta 35-0782 de la base de datos JCPDS.

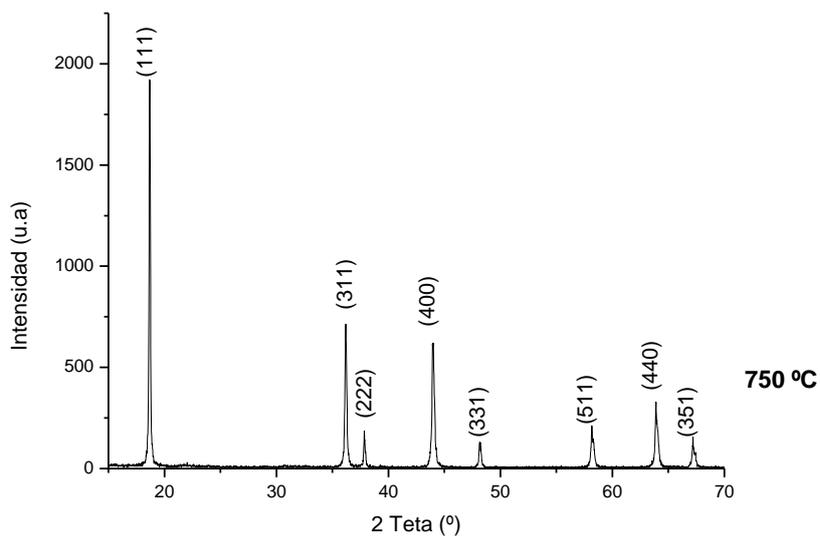


Fig. 3.9 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a alta temperatura (750 °C) usando como reactivos carbonatos de litio y manganeso.

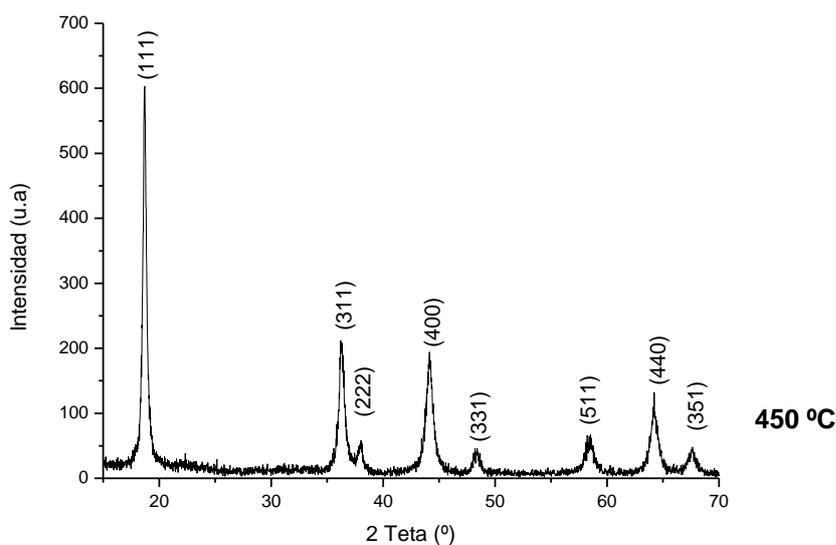


Fig. 3.10 Patrón de difracción de rayos-X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) usando como reactivos carbonatos de litio y manganeso.

La figura 3.11 presenta los difractogramas anteriores para observar las diferencias en la intensidad y ancho de los picos. El difractograma del compuesto sintetizado a alta temperatura presenta intensidades mayores así como picos bien definidos a diferencia la síntesis a baja temperatura que presenta picos más anchos y de menor intensidad.

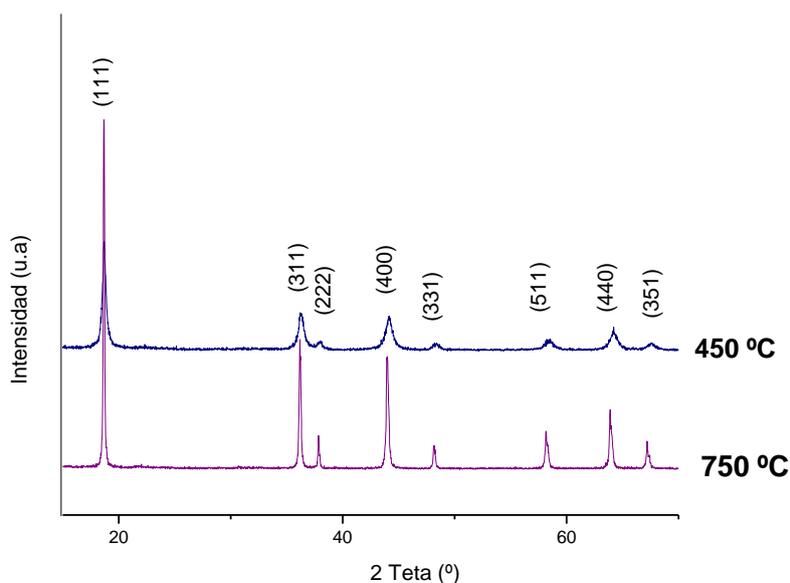


Fig. 3.11 Patrones de difracción de rayos-X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción química en estado sólido a diferentes temperaturas.

De ambos difractogramas de rayos X se obtuvo el tamaño de cristal, en la tabla 3.2 se presentan los resultados obtenidos.

Tabla 3.2 Tamaño de cristal. Precursores: carbonatos de litio y manganeso.

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
Sintetizada a baja temperatura (450 °C)	20.49
Sintetizada a alta temperatura (750 °C)	47.49

El tamaño de cristal en la síntesis a 450 °C es apenas el 43.26% del tamaño del obtenido a 750 °C.

### 3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la micrografía de la figura 3.12 se observan las características del producto obtenido a alta temperatura (750 °C). Las partículas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tienen formas poliédricas, algunas con bordes rectos y otras con bordes curvos.

El tamaño de partícula promedio es de  $0.6330\mu\text{m}$ .

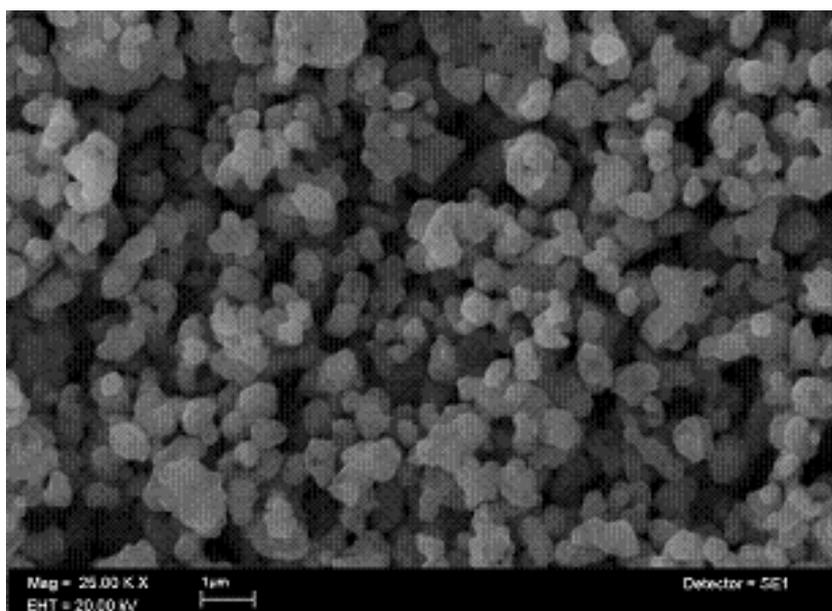


Fig. 3.12 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a alta temperatura (750 °C).

A continuación se muestra en la figura 3.13, la distribución del tamaño de partícula.

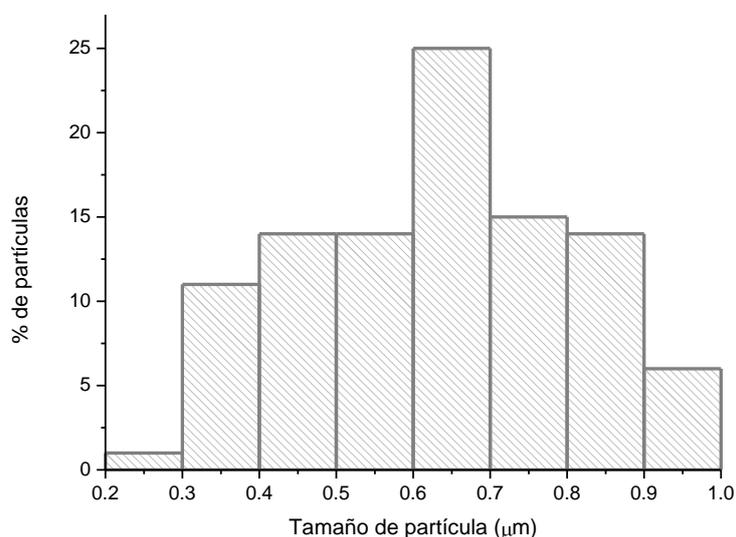


Fig. 3.13 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a alta temperatura (750 °C) usando como precursores carbonatos de litio y manganeso.

Las partículas presentan una distribución poco homogénea, debido a que la mayoría de las partículas tienen tamaños que van desde los  $0.3\mu\text{m}$  hasta  $0.9\mu\text{m}$ , con un menor porcentaje las que salen de este rango.

En la siguiente micrografía observamos las características morfológicas del compuesto sintetizado a baja temperatura (450 °C). Las partículas presentan características similares que el producto sintetizado a alta temperatura, tiene forma poliédrica con bordes rectos y unas mas con bordes curvos. El tamaño de partícula promedio es de  $0.6507\mu\text{m}$ .

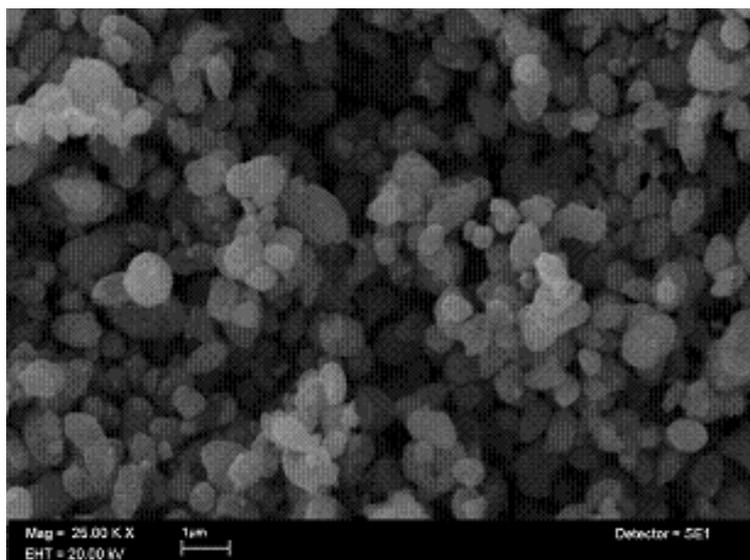


Fig. 3.14 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La distribución del tamaño de partícula se representa en la figura 3.15, en esta muestra sintetizada a baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) observamos un pequeño porcentaje de partículas con un tamaño mayor a  $1\text{ }\mu\text{m}$ .

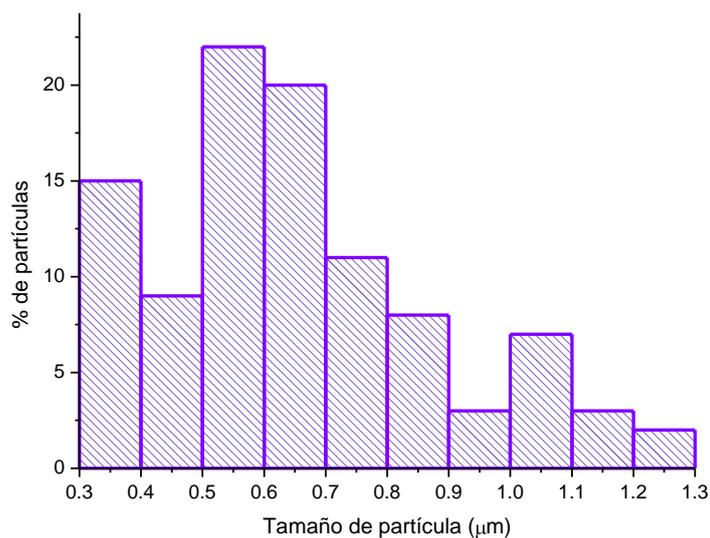


Fig. 3.15 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) usando como precursores carbonatos de litio y manganeso.

En esta muestra sintetizada a 450 °C encontramos un porcentaje, aproximadamente de 12% de partículas de mayor tamaño que en la síntesis a 750 °C debido a esto el promedio de tamaño de partícula fue menor en la síntesis a alta temperatura, lo que indica que el número de tratamientos térmicos y el tiempo de reacción contribuyeron a formar partículas de mayor tamaño.

En la siguiente figura se muestran las micrografías obtenidas de ambas síntesis, a 10,000 y 25,000 aumentos.

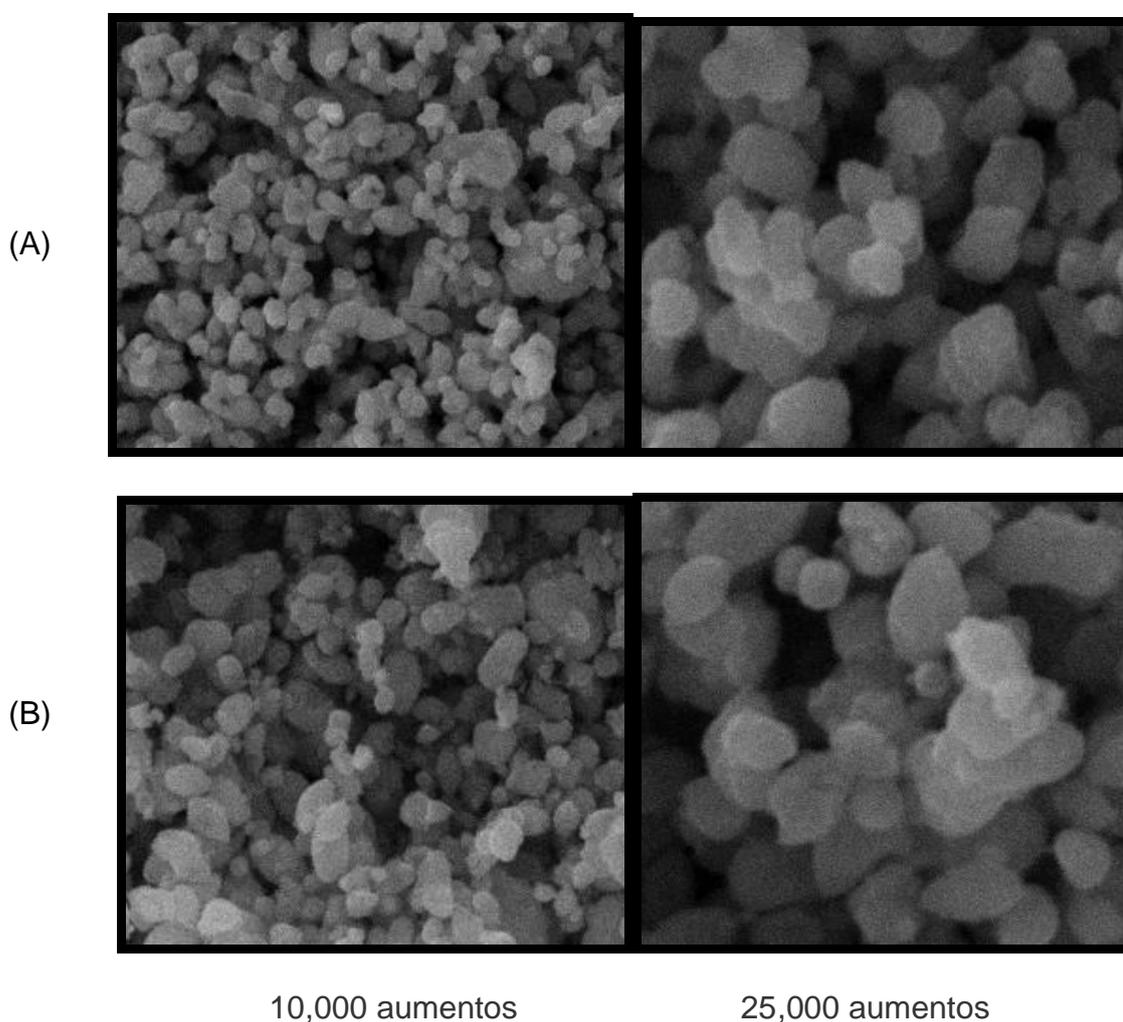


Fig. 3.16 Micrografías de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a 750 °C (A) y 450 °C (B) temperatura a 10,000 y 25,000 aumentos.

Las micrografías obtenidas de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizadas con carbonatos de litio y manganeso presentan tamaños de partícula similares, ambos tienen la misma morfología y una distribución del tamaño no homogénea. Los histogramas que muestran la distribución en el tamaño de partícula arrojaron que en su mayoría, las partículas sintetizadas a baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ ) presentan un tamaño de partícula similar al obtenido a alta temperatura ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ ), por lo tanto asumimos que los diversos tratamientos térmicos, el tiempo de reacción y la temperatura de  $450\text{ }^\circ\text{C}$  produjeron un aumento en el tamaño de las partículas.

### 3.3 Análisis comparativo de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ sintetizado a alta y baja temperatura a partir de acetatos y carbonatos de litio y manganeso.

La tabla 3.3 muestra el tamaño de cristal y tamaño de partícula obtenido con los diferentes precursores.

Tabla 3.3 Tamaño de cristal y tamaño de partícula de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenido con diferentes precursores.

Precursor	Síntesis (Temperatura del ultimo tratamiento térmico)	Tamaño de cristal (nm) de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	Tamaño promedio de partícula ( $\mu\text{m}$ ) de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$
$\text{LiCH}_3\text{COO} * 2$ $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 * 4\text{H}_2\text{O}$	alta temperatura ( $800\text{ }^\circ\text{C}$ )	38.36	0.4107
	baja temperatura ( $300\text{ }^\circ\text{C}$ )	27.09	0.2384
$\text{Li}_2\text{CO}_3$ $\text{MnCO}_3$	alta temperatura ( $750\text{ }^\circ\text{C}$ )	47.49	0.6330
	baja temperatura ( $450\text{ }^\circ\text{C}$ )	20.49	0.6507

Los resultados muestran que utilizando como precursores carbonatos de litio y manganeso se obtiene tamaño de cristal menor con una síntesis a baja temperatura.

En las síntesis a baja temperatura, con los distintos precursores el tamaño de cristal es menor. Sin embargo durante en proceso de reacción los cristales se aglomeran y forman partículas de mayor tamaño en todos los casos. En la síntesis con carbonatos, el tamaño de partícula es muy similar en las dos temperaturas de reacción, mientras que en la síntesis con acetatos de litio y manganeso el tamaño de partícula en la síntesis a baja temperatura es de menor tamaño que en la síntesis a alta temperatura incluso siendo estas dos ultimas de menor tamaño que las sintetizadas con carbonatos.

Dado que el uso del oxido de litio y manganeso es principalmente como electrodo positivo en baterías de litio y un compuesto con tamaño de partícula pequeño y uniforme posee más ventajas en las reacciones cinéticas que ocurren dentro de la batería, una síntesis por reacción en estado sólido usando como precursores acetatos de litio y manganeso a baja temperatura es un método sencillo que provee un tamaño de partícula menor y más homogéneo, que una síntesis a alta temperatura o con carbonatos de litio y manganeso usados como materia prima.

---

## CONCLUSIONES

## Conclusiones

Se logró sintetizar  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por reacción en estado sólido, a partir de diferentes precursores. Una síntesis realizada con carbonatos de litio y manganeso y otra con los acetatos correspondientes.

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso se obtuvo a 450 °C y 750 °C.

Usando como precursores acetato de litio y acetato de manganeso el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se sintetizó a 300 °C y 800 °C.

Con la caracterización por difracción de rayos X se identificó el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con una estructura tipo espinela cúbica como único producto presente.

La síntesis llevada a cabo con carbonatos de litio y manganeso a 450 °C presentó un tamaño de cristal de 20.49 nm, mientras que con la síntesis a 750 °C se obtuvo un tamaño de cristal de 47.49 nm.

El tamaño de cristal de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetatos de litio y manganeso a 300 °C fue de 27.09nm y el sintetizado a 800 °C de 38.36nm.

Con una síntesis a baja temperatura el cristal de menor tamaño se obtuvo con carbonatos de litio y manganeso, mientras que en la síntesis a alta temperatura el cristal más pequeño obtenido fue con acetatos.

Ambas síntesis (alta y baja temperatura) llevan a obtener tamaños de cristal nanométricos, sin embargo el método de síntesis por reacción en estado sólido promueve la aglomeración de los cristales en estructuras más grandes, en particular la síntesis con carbonatos de litio y manganeso produjo un tamaño de partícula mayor en ambas temperaturas de síntesis (450 y 750 °C) que la

---

síntesis a partir de acetatos, lo cual se observó con microscopía electrónica de barrido.

La síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  usando como precursores acetatos de litio y manganeso presenta un tamaño de partícula más homogéneo y de menor tamaño que la síntesis realizada con carbonatos, la cual presentó tamaño de partícula similar en ambas síntesis a alta y baja temperatura.

El producto obtenido de la síntesis a alta y baja temperatura son buenos candidatos para ser utilizados como electrodos positivos en baterías recargables de litio sin embargo, realizando un estudio electroquímico podría evaluarse la eficiencia de los materiales. Se espera que los materiales sintetizados a baja temperatura ofrezcan mayores ventajas al utilizarse como electrodos positivos dentro de una batería recargable de litio.

---

## BIBLIOGRAFÍA

**Bibliografía**

[1] Kobama S. Ogata A. Shimizu T. Ikemoto S. High temperature X-ray diffractive study of spinel-type lithium manganese oxides, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1783–1787

[2] Askeland R. D. Ciencia e ingeniería de los materiales, International Thomson Editores, 3ª ed., 1998.

[3] Saln Ballesteros M. N. Tecnología de proceso y transformación de materiales, Ediciones UPC, 2005.

[4] Morales G. J. Tecnología de los materiales cerámicos, Ediciones Díaz Santos, 2005.

[5] Callister D. W. Introducción a la ciencia e ingeniería de materiales, Ed. Reverté, 2003.

[6] Rahaman M. N. Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker, Inc. 2ª ed, 2003.

[7] Pfeiffer P. H. Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía, *Materiales Avanzados*, 4 (2005) 13-18.

[8] Tarascon J. M. Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature* 414(2001) 359-367

[9] Prabaharan S.R.S. Sapparil N. B. Michael S.S, Massot M. Julien C. Soft-chemistry synthesis of electrochemically-active spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  for Li-ion batteries, *Solid State Ionics* 112 (1998) 25–34

---

[10] [http://www.uco.es/congresos/NANO-UCO/uploads/1/0/3/0/10304/o-8\\_jose\\_carlos\\_arrebola\\_fqm\\_175.pdf](http://www.uco.es/congresos/NANO-UCO/uploads/1/0/3/0/10304/o-8_jose_carlos_arrebola_fqm_175.pdf)

[11] Eriksson T.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface acta universitatis upsaliensis UPPSALA 2001

[12] Balbuena B. P. Wang Y. Lithium-ion batteries solid-electrolyte interphase, Imperial College Press, 2004.

[13] Arumugam D. Paruthimal K. G. Manisankar P. Development of structural stability and the electrochemical performances of 'La' substituted spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for rechargeable lithium-ion batteries, Solid State Ionics 179 (2008) 580–586

[14] Smart L. Moore E. Química del estado sólido, una introducción, Addison-Wesley Iberoamericana, 1995

[15] Romero Nuñez. A. "Síntesis y caracterización cristaloquímica y microestructural de cerámicos de litio con superficies químicamente modificadas". Tesis de licenciatura, Facultad de Química UNAM, 2008.

[16] [http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/cf1-propietats-intro\\_es.pdf](http://161.116.85.21/crista/castella/PDF-crista/cf1-propietats-intro_es.pdf)

[17] West R. A. Solid State Chemistry, John Wiley and Sons, 1984

[18] Albella J. M. Cintas A. M. Miranda T. Serratosa J. M. Introducción a la ciencia de materiales. Técnicas de preparación y caracterización, Consejo superior de investigaciones científicas, España, 1993

[19] Klug. P. H. Leroy A. E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. Jonh Wiley and Sons, New York. 1974.

[20] Guinier A. X ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies, Dover Publications, Inc. 1994.

[21] Wold A. and Dwight K. Solid State Chemistry, synthesis, structure, and properties of selected oxides and sulfides, Chapman and Hall, 1993

[22] Stanley L. Fleger J. W. Heekman Jr. K. Komparns L. Scanning and Transmission electron Microscopy a Introduction, Oxford University Press, Inc. 1993.

---

ÍNDICE DE TABLAS  
ÍNDICE DE FIGURAS

**Índice de tablas**

Capítulo 1

Tabla 1.1 Aplicaciones de los materiales cerámicos avanzados.....9

Tabla 1.2 Características de distintos tipos de baterías.....11

Tabla 1.3 Comparación del rendimiento de algunos materiales usados como electrodos positivos.....12

Tabla 1.4 Características de los siete sistemas cristalinos.....17

Tabla 1.5 Redes de Bravais.....18

Tabla 1.6 Los 32 grupos puntuales.....19

Capítulo 2

Tabla 2.1 Reactivos utilizados en la síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ... ..32

Tabla 2.2 Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de carbonatos de litio y manganeso a alta temperatura.....35

Tabla 2.3 Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de carbonatos de litio y manganeso a baja temperatura.....35

Tabla 2.4 Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de acetatos de litio y manganeso a alta temperatura.....37

Tabla 2.5 Síntesis de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  a partir de acetatos de litio y manganeso a baja temperatura.....37

---

Capítulo 3

Tabla 3.1 Tamaño de cristal. Precursores: acetatos de litio y manganeso.....43

Tabla 3.2 Tamaño de cristal. Precursores: carbonatos de litio y manganeso..... 50

Tabla 3.3 Tamaño de cristal y tamaño de partícula de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  obtenido con diferentes precursores.....54

## Índice de figuras

### Capítulo 1

Figura 1.1 Proceso de carga y descarga en una batería recargable de litio.....13

Figura 1.2 Parte de la celda unitaria que muestra la estructura alrededor de la coordinación octaédrica del manganeso.....14

Figura1.3 Los cuatro tipos de celda unitaria.....16

Figura 1.4 Celda unitaria con los ejes de coordenadas x. y. z, mostrando las longitudes de las aristas (a, b y c) y los ángulos interaxiales ( $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ ).....18

Figura 1.5 Estructura de la espinela  $AB_2O_4$ .....20

Figura 1.6 Esquema de una reacción sólido-sólido.....22

Figura 1.7 Esquema de la ley de Bragg.....26

Figura 1.8 Aplicación de la ecuación de Debye-Scherrer para el calculo de tamaño de cristal.....28

Figura 1.9 Componentes del microscopio electrónico de barrido.....30

### Capítulo 2

Figura 2.1 Análisis termogravimétrico para la mezcla de reacción de carbonatos de litio y manganeso.....34

Figura 2.2 Análisis termogravimétrico para la mezcla de reacción de acetatos de litio y manganeso.....36

---

Figura 2.3 Difractómetro Siemens D5000.....38

Figura 2.4 Microscopio electrónico de barrido modelo Stereoscan 440.....39

### Capítulo 3

Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a baja temperatura (300 °C).....41

Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a alta temperatura (800 °C).....42

Figura 3.3 Patrones de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a diferentes temperaturas.....42

Figura 3.4 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetatos de litio y manganeso a alta temperatura (800 °C).....44

Figura 3.5 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a alta temperatura (800 °C) usando como precursores acetatos de litio y manganeso.....45

Figura 3.6 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetatos de litio y manganeso a baja temperatura (300 °C).....45

Figura 3.7 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a baja temperatura (300 °C) usando como precursores acetatos de litio y manganeso .....46

Figura 3.8 Micrografías de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de acetatos de litio y manganeso 800 °C (A) y 300 °C (B) temperatura a 10,000 y 25,000 aumentos.....47

---

Figura 3.9 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a alta temperatura (750 °C) usando como reactivos carbonatos de litio y manganeso.....48

Figura 3.10 Patrón de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a baja temperatura (450 °C) usando como reactivos carbonatos de litio y manganeso .....49

Figura 3.11 Patrones de difracción de rayos X de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado por reacción en estado sólido a diferentes temperaturas.....49

Figura 3.12 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a alta temperatura (750 °C).....50

Figura 3.13 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a alta temperatura (750 °C) usando como precursores carbonatos de litio y manganeso.....51

Figura 3.14 Micrografía de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a baja temperatura (450 °C).....52

Figura 3.15 Distribución del tamaño de partícula en la muestra de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizada a baja temperatura (450 °C) usando como precursores carbonatos de litio y manganeso .....52

Figura 3.16 Micrografías de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado a partir de carbonatos de litio y manganeso a 750 °C (A) y 450 °C (B) temperatura a 10,000 y 25,000 aumentos.....53

---

## ANEXO

<p><b>Pattern :</b> 00-035-0782</p> <p><b>LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b></p> <p>Lithium Manganese Oxide</p>		<p><b>Quality :</b> High</p>			
<p><b>Lattice :</b> Face-centered cubic</p> <p><b>S.G. :</b> Fd-3m (227)</p> <p><b>a</b> = 8.24762</p>		<p><b>Radiation :</b> 1.540600</p>			
<p><b>Mol. weight</b> = 180.81</p> <p><b>Volume [CD]</b> = 561.03</p> <p><b>Dx</b> = 4.281</p>		<p><b>h</b> 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10</p> <p><b>k</b> 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10</p> <p><b>l</b> 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10</p>			
<p><b>Z</b> = 8</p>		<p><b>2<math>\theta</math></b></p> <p>18.611</p> <p>20.056</p> <p>27.798</p> <p>33.870</p> <p>43.048</p> <p>58.058</p> <p>67.081</p> <p>76.528</p> <p>86.597</p> <p>91.662</p> <p>99.680</p> <p>107.972</p> <p>109.017</p> <p>113.318</p> <p>126.052</p> <p>132.258</p> <p>136.648</p> <p>150.075</p> <p>152.143</p>		<p><b>I</b></p> <p>100</p> <p>38</p> <p>10</p> <p>33</p> <p>18</p> <p>7</p> <p>3</p> <p>4</p> <p>2</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p> <p>1</p>	
<p><b>Sample preparation:</b> The sample was prepared from Li<sub>2</sub>C O<sub>3</sub> and Mn C O<sub>3</sub>. The mixture was calcined in air at 700 C for 21 hours, then in air at 825 C for 21 hours.</p> <p><b>Color:</b> Blackish blue</p> <p><b>Additional pattern:</b> To replace 00-018-0736.</p> <p><b>Temperature of data collection:</b> The mean temperature of data collection was 23.7 C.</p> <p><b>Additional pattern:</b> To replace 00-018-0808.</p> <p><b>Data collection flag:</b> Ambient.</p>					
<p>Wickham, D., Croft, W., Phys. Chem. Solids, volume 7, page 351 (1958)</p> <p>Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 21, page 76 (1965)</p>					
<p><b>Radiation :</b> CuKa1</p> <p><b>Lambda :</b> 1.54060</p> <p><b>SS/FOM :</b> F25= 79(0.0093,34)</p>		<p><b>Filter :</b> Monochromator crystal</p> <p><b>d-sp :</b> Diffractometer</p> <p><b>Internal standard :</b> FP Ag</p>			

Quality : Questionable

Radiation = 1.540600

Pattern : 00-023-1171

C2H3LiO2·2H2O  
/CH3COOLi·2H2O  
 Lithium Acetate Hydrate

Lattice : Base-centered orthorhombic  
 S.G. : Cmmm (65)  
 a = 6.82000  
 b = 10.88000  
 c = 6.62000  
 a/b = 0.62684  
 c/b = 0.60846

Z = 4

Mol. weight = 102.02  
 Volume [CD] = 491.21  
 Dx = 1.379  
 Dm = 1.370

General comments: Pattern indexed at Department of Physics, University College, Cardiff, Wales.  
 Additional pattern: To replace 00-014-0840.  
 Data collection flag: Ambient.

Saunderson, Ferguson., Acta Crystallogr., volume 14, page 321 (1961)  
 CAS Number: 6108-17-4

Radiation : CuKα  
 Lambda : 1.54180  
 SS/FOM : F23= 9(0.0610,41)  
 Filter : Beta  
 d-sp : Not given

2th	l	h	k	l
13.405	10	0	0	1
15.291	50	0	2	0
16.251	60	0	2	0
19.154	10	1	0	1
20.495	20	1	0	1
21.136	70	0	0	2
23.599	80	0	0	0
26.103	60	0	0	0
29.346	60	0	0	0
29.346	60	0	0	0
31.027	100	2	0	1
33.850	2	2	0	1
35.627	50	2	0	1
39.259	60	1	0	2
41.089	30	0	2	0
41.544	50	0	2	0
42.823	30	0	2	0
42.823	30	0	2	0
45.807	20	3	1	0
47.072	40	1	0	0
49.383	5	3	0	0
50.345	50	0	0	1
52.198	40	0	0	0
53.683	40	0	0	0





