

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

“ESTUDIO ESTRUCTURAL DEL  
SISTEMA  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  Y SU APLICACIÓN  
EN LA CAPTURA DE DIÓXIDO DE  
CARBONO”

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

I.Q. LUIS MARCOS PALACIOS ROMERO

Tutor: Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



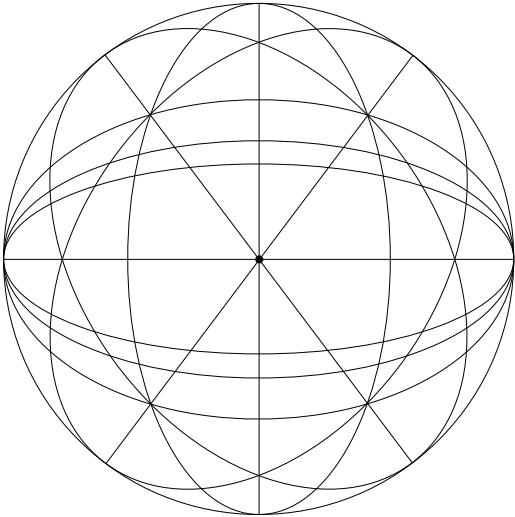
**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

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

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

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

A mi familia y amigos.



El presente trabajo de tesis se realizó en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Se contó con beca por parte del CONACYT (218805) y el proyecto fue financiado por las siguientes instituciones: PAPIIT-UNAM (IN-100609), ICyT-DF (2009/179) y CONACYT-SEMARNAT (23418), a quienes agradezco las facilidades brindadas. Finalmente quiero agradecer el apoyo técnico a Adriana Tejeda, Carlos Flores y Esteban Fregoso.

## RESUMEN

La síntesis de diferentes cupratos de litio sobrelitiados ( $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ ) se llevó a cabo utilizando fracciones de litio en exceso desde 0.05 hasta 0.6, identificando por DRX una sola fase; el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  en todos los casos. Los resultados del refinamiento Rietveld mostraron una modificación de las distancias y ángulos del tetraedro de coordinación del litio en el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Consecuentemente, se observó un incremento en el volumen de la cavidad ubicada en el plano (101) de la celda ortorrómbica del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  a medida que la concentración de litio aumentaba, dando como resultado un espacio suficiente para contener el litio en exceso. La incorporación del litio dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  fue corroborada por resonancia magnética nuclear de sólidos de  $^7\text{Li}$  como un sitio con ambiente químico más paramagnético que el litio correspondiente a la estructura estequiométrica. Además, la incorporación del litio en exceso dentro de la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  permitió una mejor capacidad de captura de  $\text{CO}_2$ . Finalmente, las modificaciones estructurales mostraron ser reversibles al incrementar nuevamente la energía en los materiales sintetizados, a través de procesos térmicos, los cuales recobraban el orden a corto alcance observable por funciones de distribución radial y por el refinamiento Rietveld.

Por otro lado, se llevó a cabo la síntesis de las soluciones sólidas  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ , utilizando relaciones molares de Li/Cu iguales a 0.1 y 0.25. La formación de la solución sólida fue verificada por difracción de rayos X, en donde tan sólo se observó la fase correspondiente al CuO, con ligeros corrimientos sobre . Vale la pena destacar que ninguna fase de litio fue identificada. También, los estudios de resonancia magnética nuclear de sólidos de  $^7\text{Li}$ , permitieron corroborar la formación de la solución sólida, observando una señal para el litio en 0 ppm. Así mismo, la capacidad de captura para estos materiales fue evaluada y comparada con la capacidad del óxido de cobre, encontrando que a mayor incorporación de litio en la estructura del CuO, la captura de  $\text{CO}_2$  disminuye.

## Contenido

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</b> .....	<b>3</b>
1.1 EL CUPRATO DE LITIO ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) .....	3
1.2 CUPRATOS SOBRELITIADOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ Y SU CAPTURA QUÍMICA DE $\text{CO}_2$ .....	4
<b>CAPÍTULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>10</b>
2.1 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS .....	10
2.1.1 Fase estequiométrica por el método de Sapiña .....	11
2.1.2 Cupratos sobrelitiados del tipo $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ .....	11
2.1.2.1 Cupratos sobrelitiados en función del tiempo de calcinación posterior a la síntesis.....	12
2.1.2.2 Cupratos sobrelitiados en función del tiempo de calcinación .....	12
2.1.3 Óxidos de Cobre del tipo $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ .....	13
2.2 TÉCNICAS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	13
2.2.1 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.....	13
2.2.2 Análisis termogravimétrico .....	15
2.2.3 Determinación de área por adsorción de Nitrógeno.....	15
2.2.4 Difracción de rayos X .....	16
2.2.4.1 Función de distribución radial.....	17
2.2.4.2 Refinamiento de estructuras cristalinas por el método de Rietveld .....	18
<b>CAPÍTULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL SISTEMA <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math></b> .....	<b>23</b>
3.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE DRX.....	24
3.1.1 Fase estequiométrica por el método reportado por Sapiña .....	24
3.1.2 Cupratos $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ en función de la cantidad de litio.....	25
3.1.2.1 Análisis de fases identificadas por DRX.....	25
3.1.2.2 Análisis de la reflexión (101) en la indexación $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .....	30
3.1.2.2.1 Incremento de la intensidad para la reflexión (101) debida al factor de orientación preferencial.....	33
3.1.2.2.2 Incremento de la intensidad para la reflexión (101) debida a un cambio estructural .....	34
3.1.3 Cupratos $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis.....	38
3.1.4 Cupratos $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación .....	39
3.2 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD....	40
3.2.1 Cupratos $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ en función de la cantidad de litio.....	40
3.2.2 Cupratos $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis.....	48
3.2.3 Modelado del $\text{Li}^+$ en posiciones de $\text{Cu}^{2+}$ en la estructura $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .....	52

3.3	FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL.....	54
3.3.1	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> en función de la cantidad de litio.....</i>	<i>54</i>
3.3.2	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis.....</i>	<i>56</i>
3.4	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	57
3.4.1	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> en función de la cantidad de litio.....</i>	<i>57</i>
3.4.2	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis.....</i>	<i>59</i>
3.4.3	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación.....</i>	<i>61</i>
3.5	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	62
3.5.1	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> en función de la cantidad de litio.....</i>	<i>62</i>
3.5.2	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis.....</i>	<i>65</i>
3.6	DETERMINACIÓN DE ÁREA SUPERFICIAL POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.....	66
3.6.1	<i>Cupratos <math>\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}</math> en función de la cantidad de litio.....</i>	<i>66</i>
 <b>CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL SISTEMA <math>\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}</math>.....</b>		<b>69</b>
4.1	IDENTIFICACIÓN POR DRX.....	69
4.2	ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	70
4.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	72
 <b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....</b>		<b>74</b>
 <b>CAPÍTULO 6. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.....</b>		<b>75</b>
 <b>ANEXO I. CÁLCULOS.....</b>		<b>77</b>
 <b>ANEXO II. INFORMACIÓN CRISTALOGRAFICA <math>\text{Li}_2\text{CuO}_2</math>.....</b>		<b>79</b>

## INTRODUCCIÓN

Desde el 2007, cuando la comunidad científica anunció que tenía suficiente evidencia para asegurar un cambio climático, y que éste era causado por la emisión de gases de efecto invernadero generados en actividades antropogénicas, los esfuerzos por controlar dichas emisiones han sido de gran importancia. En este sentido, se ha propuesto y desarrollado el almacenamiento de CO<sub>2</sub> (gas de efecto invernadero más abundante) en materiales cerámicos, en los cuales se lleva a cabo una quimisorción reversible a altas temperaturas [1, 2, 3]. El estudio de estos materiales cerámicos captadores de CO<sub>2</sub> representa una vía interesante para ayudar a resolver la problemática del cambio climático.

Este proyecto de investigación se enfoca en el estudio estructural del cuprato de litio (Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub>). Adicionalmente se realizó la evaluación del óxido de cobre dopado con litio (Cu<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>O<sub>1-(x/2)</sub>) como material cerámico captador de CO<sub>2</sub>. Los óxidos cerámicos Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub> han sido probados recientemente como un materiales capaces de absorber CO<sub>2</sub> en función de la cantidad de litio incorporado durante su síntesis [4]. La presencia de litio en cantidades mayores a lo estequiométrico, representa una ventaja, puesto que, la movilidad del litio es el proceso limitante en el mecanismo de absorción de este tipo de óxidos cerámicos.

La caracterización estructural de estos sistemas permitirá conocer de forma más precisa los mecanismos de absorción de CO<sub>2</sub>, además de aportar información a aplicaciones en las que la cantidad de litio en exceso, puedan representar propiedades interesantes.

Este trabajo de tesis está dividido en cinco capítulos. En el primer capítulo se presentan los principales resultados de las investigaciones realizadas sobre el cuprato de litio (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>), con especial énfasis en el trabajo previo que dio lugar a esta tesis de maestría. En el segundo capítulo se presenta la metodología experimental para caracterizar y evaluar el óxido de cobre dopado con litio, así como los cupratos de litio del tipo Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub>. En el tercer capítulo se presentan y analizan los resultados de la caracterización estructural del Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub>. En el cuarto capítulo se analizan los resultados de síntesis y evaluación del óxido de cobre dopado con litio, como material captador de CO<sub>2</sub>. Finalmente en el quinto capítulo se presentan las conclusiones generales de este estudio.

---

<sup>1</sup> K. Nakagawa and T. Ohashi, *Journal of the Electrochemical Society*. 145, 1344 (1998).

<sup>2</sup> H. Pfeiffer and P. Bosch, *Chemistry of Materials*. 17, 1704 (2005).

<sup>3</sup> H. Pfeiffer, C. Vazquez, V. H. Lara and P. Bosch, *Chemistry of Materials*. 19, 922 (2007).

<sup>4</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *Journal of Physics and Chemistry A*. 113 (1), 193 (2009)



OBJETIVOS PARA EL SISTEMA  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  :

1. Verificación del método de síntesis propuesto por Sapiña y colaboradores para la obtención de la fase estequiométrica  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .
2. Síntesis de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  .
3. Estudio estructural de los materiales sintetizados a través del método de refinamiento de estructuras cristalinas propuesto por Rietveld.
4. Caracterización estructural de los materiales cerámicos representativos por difracción de rayos X (DRX), función de distribución radial (FDR) y resonancia magnética nuclear (RMN).
5. Determinación de la capacidad máxima de captura de  $\text{CO}_2$  en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  y su relación estructural.

OBJETIVOS PARA EL SISTEMA  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  :

1. Síntesis de óxido de cobre con 10 y 25% de litio disuelto ( $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ ).
2. Caracterización de los materiales por DRX y RMN, .
3. Evaluación del efecto en la captura de  $\text{CO}_2$  provocado por la inserción de Li en el CuO

## CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1 EL CUPRATO DE LITIO  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ 

La determinación de la estructura cristalina del cuprato de litio ( $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ) fue realizada por Hoppe y Riek <sup>[5]</sup> en 1970. Sin embargo, no fue sino hasta 17 años más tarde que algunos autores mostraron un renovado interés en este material cerámico <sup>[6]</sup>. La principal motivación era la publicación que valió el premio Nobel de física en 1987, otorgado a Bednorz y Muller <sup>[7]</sup>, que en ese año expusieron la nueva idea de que óxidos con iones de metales de transición con orbitales  $e_g$  parcialmente llenos como  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{4+}$  o  $\text{Cu}^{2+}$  presentarían un fuerte efecto Jahn-Teller y un posible efecto superconductor a alta temperatura. Debido a esto, las caracterizaciones estructurales <sup>[8]</sup>, pero principalmente magnéticas del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  <sup>[9, 10, 11]</sup> fueron inicialmente una forma de entender el fenómeno de la superconductividad a altas temperaturas en sistemas relativamente simples como el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , el cual cuenta con elementos estructurales similares a los encontrados en óxidos superconductores de alta temperatura crítica ( $T_c$ ).

La determinación estructural realizada en estos primeros años, permitió tener información de referencia para posteriormente poder proponer al  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , como material para electrodos positivos en baterías de litio <sup>[12, 13]</sup>. Por tratarse de un óxido cerámico de cobre en lugar de los electrodos base níquel o cobalto, las ventajas económicas y de facilidad de síntesis lo hacían una opción interesante. Sin embargo, su desempeño mostró ser inferior al presentado por las opciones tradicionales. Las propiedades electroquímicas del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  continuaron siendo probadas mediante dopajes de esta estructura <sup>[14]</sup>, los cuales mejoraban los procesos difusivos del litio y el desempeño de las baterías. También se

<sup>5</sup> R. Hoppe and H. Riek, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 379, 157 (1970)

<sup>6</sup> K. Sreedhar and P. Ganguly, *Inorganic Chemistry*. 27, 2261 (1988)

<sup>7</sup> G. Bednorz and K. A. Muller, *Physica B: Condensed Matter*. 64, 189 (1986)

<sup>8</sup> F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, and D. Beltran, *Solid State Commun.* 74, 779 (1990)

<sup>9</sup> H. Ohta, N. Yamauchi, N. Nanba and T. Motokawa, *Journal of the Physical Society of Japan*. 62, 785 (1993)

<sup>10</sup> S. Ebisu, T. Komatsu, N. Wada, T. Hashiguchi, P. Kichambare and S. Nagata, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 59, 1407 (1998)

<sup>11</sup> N. Tanaka, M. Suzuki and K. Motizuki, *Physica B*. 284, 1388 (2000)

<sup>12</sup> H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, *Solid State Ionics*. 106, 45 (1998)

<sup>13</sup> G. Vitins, E. A. Raekelboom, M. T. Weller and J. R. Owen, *Journal of Power Sources*. 119, 938 (2003)

<sup>14</sup> N. Imanishi, K. Shizuka, T. Ikenishi, T. Matsumura, A. Hirano and Y. Takeda, *Solid State Ionics*. 177, 1341 (2006)

estudió el efecto que tenía como aditivo para los electrodos de las celdas de litio [15], para lo cual resultó tener excelentes propiedades por ser un material con una alta capacidad de carga inicial, que tal como proponían West y colaboradores [16], incrementaba el rendimiento de la batería de litio.

Así, la investigación inicialmente dirigida a aclarar teorías sobre el mecanismo de la superconductividad [17], y posteriormente llevada al campo de generación de energía, recientemente fue aplicada a la captura química de CO<sub>2</sub> a altas temperaturas [18 - 19]. La información estructural y los resultados obtenidos en relación con la difusión del litio observados en trabajos previos, permitieron plantear la hipótesis de utilizar al Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>, dentro de los denominados materiales cerámicos captadores de CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos fueron muy interesantes, puesto que, el Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> resultó ser además un material capaz de aceptar litio en exceso incorporado durante su síntesis (Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub>) [19]. Este hecho, además de mejorar notablemente la capacidad de absorción de CO<sub>2</sub>, representa nuevas perspectivas en el diseño estructural del Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub> dirigido a una aplicación, siendo así la caracterización estructural de estos materiales cerámicos modificados y su aplicación en la captura química de CO<sub>2</sub>, el principal tema de estudio de esta tesis de maestría.

## 1.2 CUPRATOS SOBRELITIADOS Li<sub>2+2x</sub>CuO<sub>2+x</sub> Y SU CAPTURA QUÍMICA DE CO<sub>2</sub>

Puesto que el presente trabajo de investigación representa la continuación de un estudio previo, es necesario describir los principales resultados que dieron lugar a los objetivos planteados para esta tesis. En este sentido, a continuación se expondrá la motivación para la realización de esta investigación, así como las evidencias experimentales ya reportadas.

Las investigaciones enfocadas a esclarecer la naturaleza y probables consecuencias del cambio climático, han determinado que existen evidencias concluyentes para asegurar un

---

<sup>15</sup> G. Vitins, E. A. Raekelboom, M. T. Weller and J. R. Owen, *Journal of Power Sources*. 119, 938 (2003)

<sup>16</sup> K. West, G. Vitins and R. Koksang, *Electrochimica Acta*. 45, 3141 (2000)

<sup>17</sup> F. Sapiña, J. Rodríguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, and D. Beltran, *Solid State Commun.* 74, 779 (1990)

<sup>18</sup> L. M. Palacios-Romero and H. Pfeiffer, *Chemistry Letters*. 37 (8), 862 (2008)

<sup>19</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, *Journal of Physics and Chemistry A*. 113 (1), 193 (2009)

origen antropogénico a dicho fenómeno. El incremento en la concentración de gases de efecto invernadero en la atmósfera y en consecuencia el incremento en la temperatura promedio del planeta, tiene una relación directa con el desarrollo industrial de la humanidad. Actualmente, el gas de efecto invernadero considerado como el más abundante y el que más contribuye a los cambios climáticos, es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). En este sentido, los esfuerzos por disminuir dichas emisiones son hoy en día de gran importancia.

Considerando que una de las principales fuentes de emisión de  $\text{CO}_2$  es la industria de generación de energía, la cual produce cerca del 80% de la energía mundial a través de la quema de combustibles fósiles. Ha surgido la idea de proponer materiales cerámicos capaces de capturar químicamente al  $\text{CO}_2$  a temperaturas cercanas a las de emisión ( $600\text{-}800^\circ\text{C}$ ). Esto se lleva a cabo con base en una reacción química reversible, lo que además les da la opción de ser reutilizados. Los materiales cerámicos del tipo  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  han sido probados como materiales captadores de  $\text{CO}_2$ , mostrando una absorción controlada en gran medida por el litio incorporado durante su síntesis.

La síntesis de los cupratos “sobrelitiados” se llevó a cabo en un trabajo previo a través de una reacción en estado sólido utilizando óxido de cobre y de litio como reactivos. La temperatura de reacción fue de  $800^\circ\text{C}$  durante 6 horas. En los resultados de difracción de rayos X (DRX) mostrados en la figura 1, fue posible identificar pequeñas cantidades de óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), pero principalmente la fase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , esto a pesar de la incorporación de las cantidades no estequiométricas de litio (10, 15, 30 y 50% de exceso de litio).

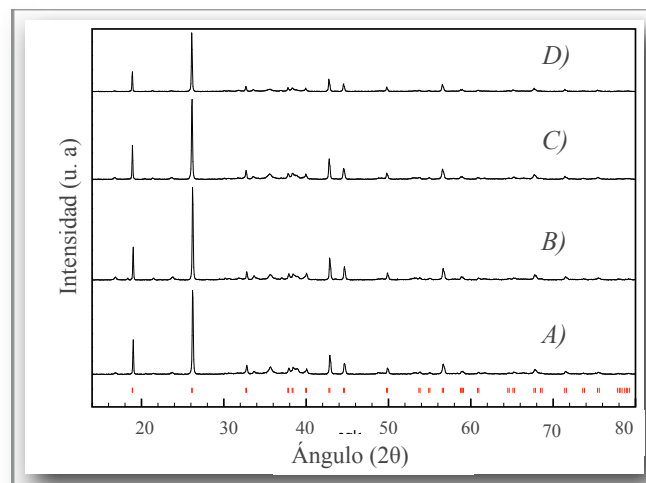


figura 1. Patrones de DRX para  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con diferentes cantidades de litio en exceso: A) 10%, B) 15%, C) 30% y D) 50%. Las marcas ( | ) corresponden a las reflexiones del cuprato de litio <sup>[19]</sup>.

Durante la caracterización de los cupratos, se observó un incremento en el tamaño promedio de partícula en función de la cantidad de litio, hecho que fue atribuido a la sinterización favorecida por la difusión del litio. Adicionalmente, fue medida la concentración total de litio presente en cada uno de los cerámicos por absorción atómica, lo que permitió establecer la cantidad de litio presente en los materiales. Estos resultados son presentados en la tabla 1.

Cantidad teórica de Litio en exceso (%)	Relación atómica teórica	Relación atómica determinada por absorción atómica
10	$\text{Li}_{2.2}\text{CuO}_{2.1}$	$\text{Li}_{2.03}\text{CuO}_{2.01}$
15	$\text{Li}_{2.3}\text{CuO}_{2.15}$	$\text{Li}_{2.14}\text{CuO}_{2.07}$
30	$\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$	$\text{Li}_{2.49}\text{CuO}_{2.24}$
50	$\text{Li}_3\text{CuO}_{2.5}$	$\text{Li}_{2.79}\text{CuO}_{2.39}$

tabla 1. Resultados obtenidos por absorción atómica, las cantidades teóricas están basadas en las concentraciones de los reactivos utilizados durante la síntesis.

Los resultados obtenidos en resonancia magnética nuclear (RMN) fueron analizados considerando los resultados obtenidos por Nakamura y colaboradores [20], así como la información estructural ya reportada. Nakamura realizó un estudio de RMN en el  $\text{LiCuO}_2$ , compuesto que tiene similitudes estructurales con el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Como se puede ver en la figura 2, el  $\text{LiCuO}_2$  y el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  están formados por unidades cuadradas planas de cobre y oxígeno [ $\text{CuO}_4$ ], las cuales forman láminas, dejando al litio en posiciones interlaminares en coordinación tetraédrica con el oxígeno. En consecuencia, el ambiente químico para los átomos de litio presentes en ambas estructuras es muy similar. La coordinación del litio para ambos compuestos se lleva a cabo con 4 oxígenos y ambas estructuras son generadas por una sola posición cristalográfica de litio, cobre y oxígeno. Considerando estas evidencias, los resultados obtenidos en RMN de  $^7\text{Li}$  para el  $\text{LiCuO}_2$  deberían ser muy similares a los obtenidos para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Sin embargo, mientras el  $\text{LiCuO}_2$  presenta una sola señal alrededor de 0 ppm como se puede ver en la figura 3, los resultados para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sintetizado con concentraciones mayores de litio, muestran una señal adicional en 350 ppm, indicando así la presencia de un litio adicional con un ambiente cristaloquímico distinto al esperado.

<sup>20</sup> K. Nakamura, T. Moriga, A. Sumi, Y. Kashu, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, Solid State Ionics. 176 , 837 (2005)

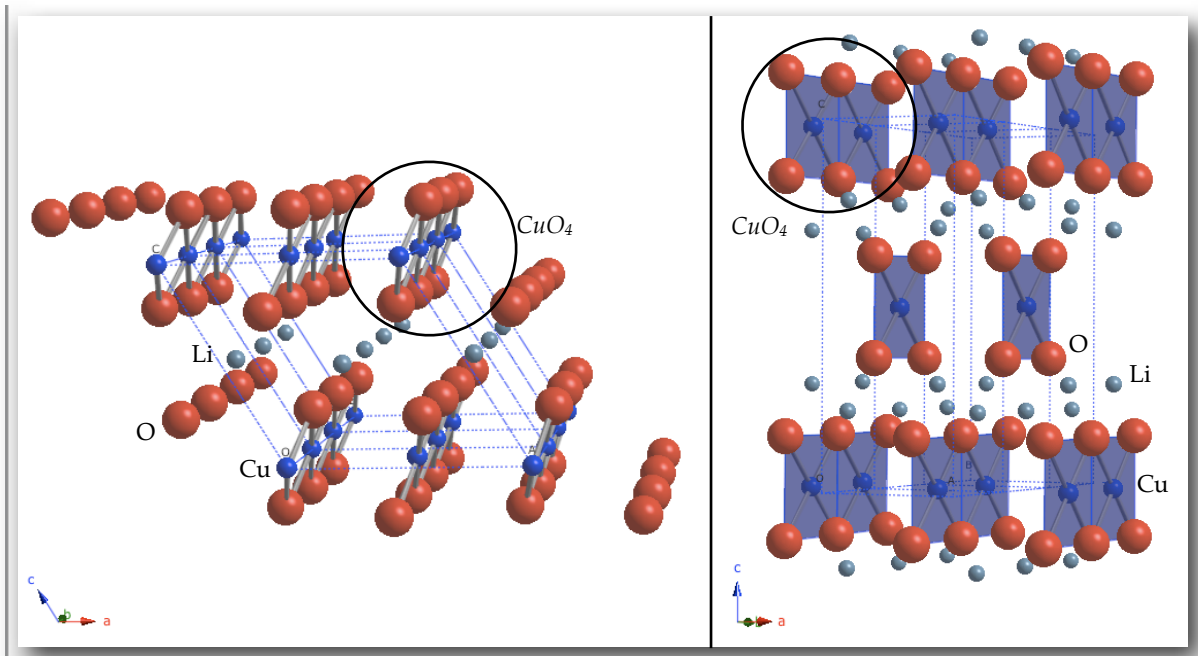


figura 2. Estructuras cristalinas del  $\text{LiCuO}_2$  y  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . A) Estructura monoclinica de  $\text{LiCuO}_2$ . B) Estructura ortorrómbica de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

En la figura 3 se muestran los resultados de RMN obtenidos para el  $\text{LiCuO}_2$  (obtenidos por Nakamura) y para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  dopado con litio obtenido por Palacios, Pfeiffer y Lima [21]. Es importante resaltar que a pesar de que el experimento de Nakamura no contempla el intervalo hasta 350 ppm que es donde aparece la otra señal para el litio, de existir una señal extra sus efectos serian visibles incluso en el intervalo de 0 a 300 ppm.

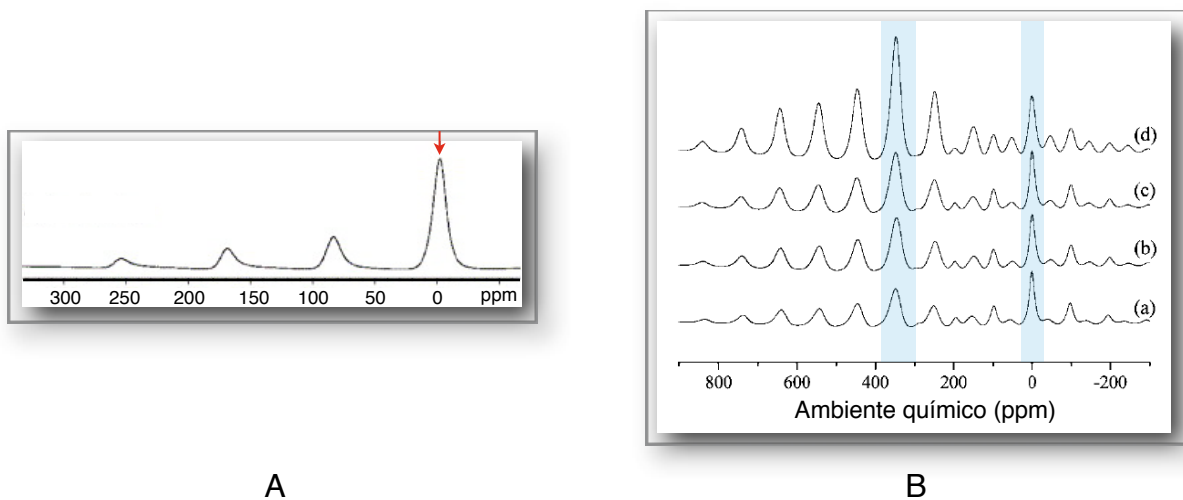


figura 3. Resultados de RMN de  $^7\text{Li}$ . A) RMN para el  $\text{LiCuO}_2$  [20]. B) RMN de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con diferentes concentraciones de litio en exceso. a) 10%, b) 15%, c) 30% y d) 50% [21]. Las marcas en 0 y 350 ppm corresponden a las señales para el litio.

<sup>21</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, Journal of Physics and Chemistry A. 113 (1), 193 (2009)

La caracterización de los cupratos sobrelitiados como posibles materiales cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$ , se llevó a cabo a través de análisis termogravimétricos (ATG) dinámicos en atmósfera de  $\text{CO}_2$ . En la figura 4, se observa como la capacidad de captura está en función de la cantidad de litio. A mayor concentración de litio, mayor capacidad de absorción de  $\text{CO}_2$ . En la figura 4, también se pueden diferenciar los diferentes procesos en el mecanismo de absorción-desorción del óxido. El primer decremento en peso alrededor de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  corresponde a la evaporación de moléculas de agua depositadas en la superficie del material cerámico. Los dos incrementos en peso siguientes, entre  $120\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$  y  $500\text{-}690\text{ }^\circ\text{C}$  corresponden a los procesos de absorción superficial y en volumen respectivamente. La capacidad máxima de captura se lleva a cabo precisamente en esta última etapa, la absorción en volumen. Por último, a temperaturas superiores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  e inferiores a  $840\text{ }^\circ\text{C}$ , se inicia el proceso de desorción y posteriormente la descomposición del material a temperaturas mayores.

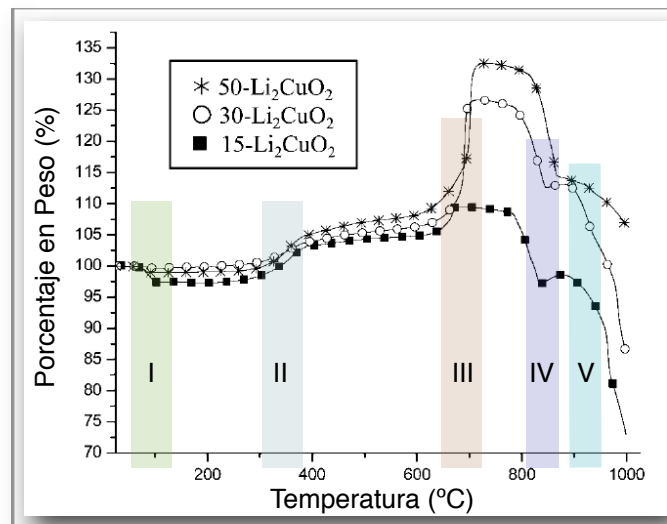


figura 4. Resultados de ATG dinámico para los cupratos con 15 (■), 30 (°) y 50 (\*) porcentaje de exceso de litio <sup>[21]</sup>. Los procesos del mecanismo de captura se encuentran señalados como: I. Deshidratación, II. Absorción superficial, III. Absorción en volumen, IV. Desorción y V. Descomposición del material.

En conclusión, los cerámicos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  han sido probados como buenos materiales captadores de  $\text{CO}_2$ . Los cuales presentan una absorción controlada por la concentración de litio incorporado durante su síntesis. Sin embargo, el patrón de difracción para estos materiales cerámicos, continúa siendo el reportado para la fase  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sólo con pequeños corrimientos, lo que señala que no hay un cambio de fase a pesar del litio en exceso. Por otro lado, los resultados obtenidos en RMN para los cupratos sobrelitiados, indican dos posiciones con ambiente químico diferente para el litio, cuando sólo se

esperaría una en la estructura de el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Esta posición “adicional” para el litio, en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ , tiene un ambiente químico diferente en comparación con el litio en posición cristalográfica  $\frac{1}{2}, 0, z$ . Sin embargo, la posición de este litio observable en 350 ppm por RMN aun debe ser estudiada. Adicionalmente, el proceso de captura ha sido establecido considerando un proceso superficial y otro en volumen controlado por la disponibilidad de los átomos de litio para difundir.



CAPITULO II. ESTUDIO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe el proceso de síntesis del óxido cerámico  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  estequiométrico y los materiales sobrelitiados  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . Del mismo modo se detalla el método de síntesis para la obtención del óxido de cobre dopado con litio del tipo  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ , así como los métodos y técnicas de caracterización empleadas.

2.1 METODOLOGÍA DE SÍNTESIS

La obtención de los materiales ( $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  y  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ ) se llevó a cabo por métodos convencionales de síntesis en estado sólido.

La síntesis de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  tuvo muchas variantes, por lo que para una mejor comprensión de este trabajo, a continuación se presenta el diagrama general de síntesis para estos materiales. Dos métodos básicos de síntesis son descritos en las secciones 2.1.1 y 2.1.2. Sin embargo, es sobre este último proceso de síntesis sobre el cual se realizan 3 variantes como se puede ver en el diagrama: (1) cambiando la concentración de litio presente en la síntesis, (2) utilizando calcinaciones de los materiales una vez sintetizados (post-síntesis), y por último, (3) variando el tiempo de calcinación de síntesis a 6, 12 y 42 horas.

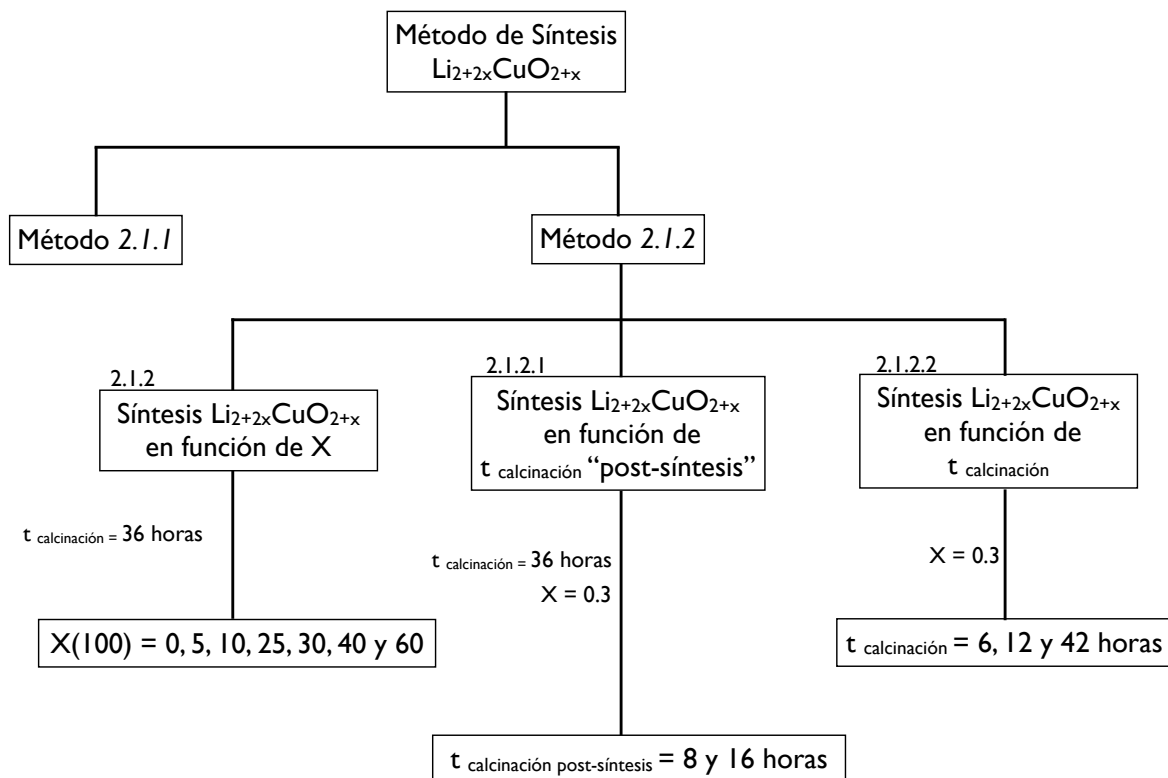
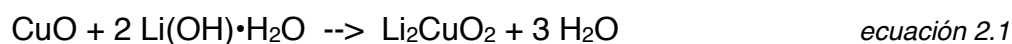


figura 5. Diagrama general de síntesis de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en donde la variable "t" corresponde al tiempo.

### 2.1.1 FASE ESTEQUIOMÉTRICA $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ POR EL MÉTODO REPORTADO POR SAPIÑA

Para la síntesis del cuprato de litio estequiométrico se corroboró el método empleado por Sapiña y colaboradores [22]. Los reactivos utilizados fueron hidróxido de litio ( $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98% ) y óxido de cobre ( $\text{CuO}$ , Acros Organics), en cantidades estequiométricas de acuerdo a la siguiente reacción:



El método consistió en realizar la mezcla mecánica de los reactivos para después ser dispersados en isopropanol. El medio dispersante fue secado lentamente hasta tener un polvo, el cual fue calcinado por 8 horas a  $420^\circ\text{C}$  y después a  $700^\circ\text{C}$  durante 4 días en atmósfera de aire.

### 2.1.2 CUPRATOS SOBRELITIADOS DEL TIPO $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$

Puesto que el método de síntesis para estos materiales cerámicos ya había sido probado en el estudio previo [23], se siguió la misma metodología. Sin embargo, el tiempo de calcinación fue modificado para mejorar la pureza del material y simplificar así la caracterización estructural.

Los cerámicos fueron sintetizados por reacción en estado sólido empleando  $\text{CuO}$  (Acros Organics) y óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ , Aldrich 97%) en forma de polvo y de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde  $x$  tomó valores de 0, 0.05, 0.1, 0.25, 0.3, 0.4 y 0.6. La temperatura de calcinación para estas muestras fue de  $800^\circ\text{C}$  durante 36 horas, utilizando una velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de aire. Los cálculos fueron realizados para obtener 3 g de cada uno de los materiales, en el anexo I se presenta de manera explícita como fue llevado a cabo el cálculo para determinar la cantidad de cada uno de los reactivos en los diferentes materiales cerámicos preparados. Es importante resaltar que la fórmula  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  fue planteada en función de la cantidad de litio, adicionalmente, a lo

<sup>22</sup> F. Sapiña, J. Rodriguez-Carvajal, M. J. Sanchis, R. Ibanez, A. Beltran, and D. Beltran, Solid State Commun. 74, 779 (1990)

<sup>23</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, Journal of Physics and Chemistry A. 113 (1), 193 (2009)

largo de esta tesis se utilizan tanto los valores de  $x$  de la ecuación 2.2, como los porcentajes de litio en exceso, para referirse a los diferentes materiales sintetizados. Los porcentajes de litio en exceso corresponden a  $x(100)$ .

### 2.1.2.1 CUPRATOS SOBRELITIADOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POSTERIOR A LA SÍNTESIS.

La síntesis de estos materiales se realizó de la misma forma descrita en el punto anterior, considerando una  $x = 0.3$  en la ecuación 2.2. Sin embargo, posterior a la calcinación de 36 horas a  $800^\circ\text{C}$ , los materiales se dejaron enfriar para posteriormente ser calcinados por 8 horas más, a la misma temperatura. Por último, estos materiales ahora con un tiempo de calcinación de 36 horas de síntesis, más 8 post-síntesis, fueron enfriados y calcinados una vez más a  $800^\circ\text{C}$  durante 8 horas. En la figura 6, se describe de manera gráfica el tratamiento térmico. Es importante resaltar que al final del proceso térmico se obtuvieron dos cerámicos sintetizados con la misma cantidad de litio en exceso (30%), pero con 8 horas de calcinación post-síntesis más un proceso intermedio de enfriamiento; y otro cerámico con 16 horas de calcinación post-síntesis y dos procesos intermedios de enfriamiento.

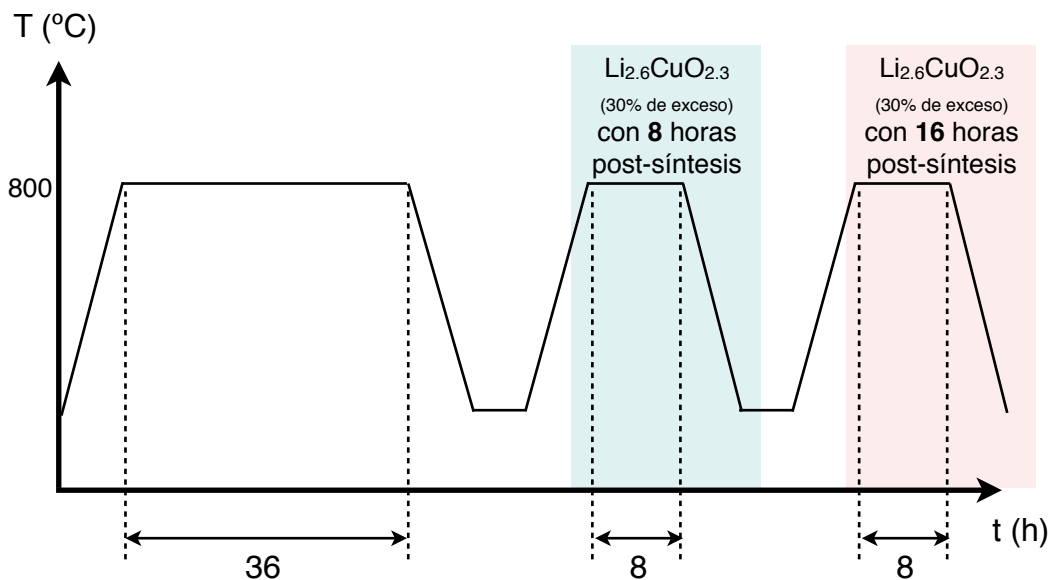


figura 6. Tratamiento térmico seguido para la síntesis de los cupratos con 30% de exceso  $y$ ; 8 y 16 horas de calcinación post-síntesis. Las zonas marcadas corresponde a las coordenadas (tiempo y temperatura) para la síntesis de estos dos materiales.

### 2.1.2.2 CUPRATOS SOBRELITIADOS DEL TIPO $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN.

Estos materiales fueron sintetizados por estado sólido utilizando  $\text{CuO}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  calcinados a  $800^\circ\text{C}$  durante 6, 12 y 42 horas. La relación estequiométrica que se utilizó fue de acuerdo a la ecuación 2.2 con  $x = 0.3$ .

### 2.1.3 ÓXIDOS DE COBRE DEL TIPO $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$

La síntesis de los materiales del tipo  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  fue realizada por química del estado sólido, empleando  $\text{CuO}$  (Acros Organics) y carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Aldrich 99%) como reactivos. La concentración de los reactivos se llevó a cabo considerando la siguiente reacción:



donde  $x$  corresponde a la fracción de litio a incorporar en la solución sólida que tomó valores de 0.10 y 0.25. Los reactivos fueron mezclados mecánicamente y calcinados a  $800^\circ\text{C}$  por 24 horas en atmósfera de argón, el polvo resultante se llevó a dos ciclos de 2 horas a  $200^\circ\text{C}$  cada uno, y por último a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas, todo esto en atmósfera de aire. Del mismo modo que en el caso anterior en el anexo I se presentan los cálculos para la preparación de estos óxidos.

## 2.2 TÉCNICAS Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización de los materiales sintetizados se realizó por las diferentes técnicas descritas a continuación.

### 2.2.1 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica ampliamente utilizada en la caracterización estructural de materiales orgánicos e inorgánicos en estado líquido o sólido. El fenómeno de resonancia magnética nuclear se basa en el hecho de que ciertos núcleos atómicos poseen un espín y momento magnético, en consecuencia, la exposición de dichos núcleos en un campo magnético externo provoca la absorción de radiación electromagnética, debida a la división de sus niveles de energía inducida por dicho campo

magnético. Sin embargo, un aspecto muy importante en esta técnica, es que el ambiente químico en el que se encuentran los núcleos, influye en la absorción en un campo magnético, por lo que este efecto puede correlacionarse con la estructura molecular.

Para obtener un espectro de RMN, la muestra se coloca en el campo de un electroimán y se aplica una radiofrecuencia haciendo pasar una corriente a través de una bobina que rodea a la muestra (figura 7), posteriormente se incrementa lentamente el campo magnético ( $H_0$ ) y los cambios de orientación de los núcleos se detectan en forma de voltaje inducido, como resultado de la absorción de energía proporcionada por la radiofrecuencia.

Los núcleos que han pasado del estado de baja energía al de alta energía por acción de la radiofrecuencia, caen espontáneamente al estado de baja energía y pueden volver a ser excitados.

Un espectro de RMN es la representación gráfica del voltaje inducido en función de la variación del campo magnético. El área del pico depende del número total de núcleos que cambian de orientación.

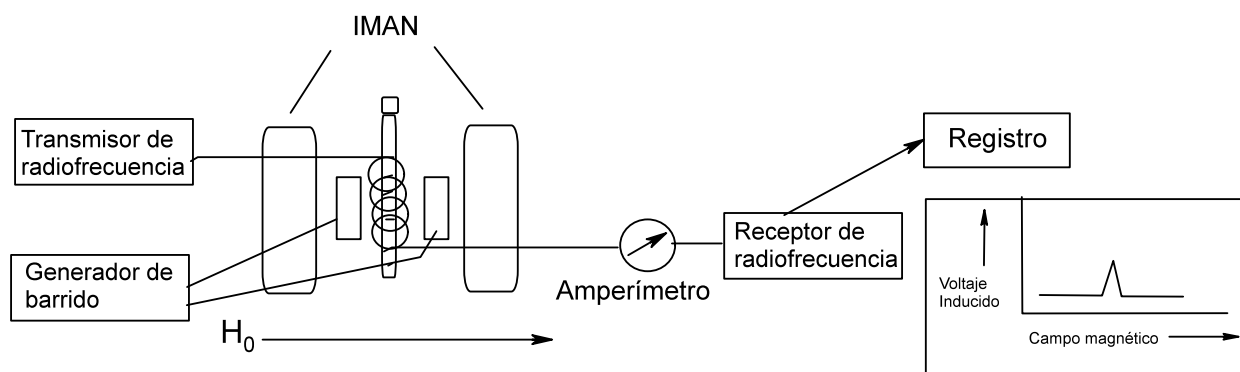


figura 7. Componentes básicos de espectrómetro de resonancia magnética nuclear

En este proyecto se utilizó RMN en estado sólido sobre  $^7\text{Li}$  presente en los materiales sintetizados, para lo que se usó un equipo Bruker Avance 300. Es importante mencionar que la técnica RMN tiene una buena sensibilidad al  $^7\text{Li}$ , siendo esta de 3.69 y relativa al  $^{13}\text{C}$  que se considera como 1. Por otro lado, la sensibilidad absoluta es de 310.47, por lo que se puede considerar que esta técnica es aplicable para la identificación de  $^7\text{Li}$ .

### 2.2.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Las variables que se involucran en un análisis termogravimétrico (ATG) son la temperatura y la masa. En este sentido, existen dos formas básicas de utilizar esta técnica. Se pueden medir los cambios de masa presentes en una muestra a la cual se le varía la temperatura (análisis dinámico). O bien, registrar los cambios de masa de la muestra en función del tiempo, a una temperatura constante (análisis isotérmico). Este tipo de análisis es de gran utilidad cuando consideramos que además es posible controlar la atmósfera durante el experimento.

Los análisis termogravimétricos permitieron evaluar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> de los diferentes materiales en función de la temperatura, los cuales se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura ambiente a 800°C, utilizando una atmósfera de dióxido de carbono.

Para estos análisis se utilizó un equipo Q500HR de la marca TA instruments.

### 2.2.3 DETERMINACIÓN DE ÁREA POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

La determinación de área superficial por este método consiste en medir la cantidad de gas adsorbido (N<sub>2</sub>) en la superficie del sólido a una temperatura constante. Para medir la cantidad de gas adsorbido, comúnmente nitrógeno, se debe conocer el volumen y presión de nitrógeno que se encuentra en contacto con el material, siendo así, que la cantidad de gas adsorbido es determinada por la caída de presión en el sistema. La interpretación de los resultados se lleva a cabo al graficar la cantidad de nitrógeno adsorbido contra la presión (isoterma de adsorción). De acuerdo al método propuesto por S. Brunauer, P. Emmett y E. Teller <sup>[24]</sup>, la determinación de la cantidad de gas requerido para formar una monocapa que cubra toda la superficie del sólido permite calcular el área superficial de la muestra.

Este método fue utilizado para la determinación de área de las muestras sintetizadas.

---

<sup>24</sup> S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*. 60 (2), 309 (1938)

### 2.2.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Desde el descubrimiento de la difracción de rayos X en sólidos cristalinos realizado por Theodore von Laue <sup>[25]</sup> y posteriormente desarrollado por William Bragg <sup>[26]</sup> en 1913. La difracción de rayos X (DRX) ha revolucionado la forma en la que el mundo es visto. El desarrollo de esta técnica implicó al mismo tiempo la evolución de la química en estado sólido, así como gran parte del entendimiento sobre el enlace químico.

El principio fundamental de la DRX se basa en la generación de patrones de difracción producidos por la interacción de los rayos X con los electrones de un arreglo periódico tridimensional de átomos. Sin embargo, el fenómeno de difracción sólo ocurre cuando se cumple la condición expresada en la Ley de Bragg (ecuación 2.4).

$$n\lambda = 2 d \operatorname{sen}\theta \quad \text{ecuación 2.4}$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X;  $d$  corresponde a la distancia entre planos del sólido cristalino y  $\theta$  se refiere a el ángulo de incidencia y difracción de los rayos X. Por último,  $n$  es el orden de la reflexión, el cual es un número entero, sin embargo, suele tomar el valor de 1, puesto que, órdenes de reflexión mayores a 1, siempre podrán ser representadas por reflexiones de primer orden de un conjunto de diferentes planos cristalográficos con índices  $hkl$  que son múltiplos de  $n$  porque:

$$d_{hkl} = nd_{nh,nk,nl} \quad \text{ecuación 2.5}$$

Así, para cualquier  $n > 1$ , la transformación se puede hacer simplemente como:

$$2d_{hkl} \operatorname{sen}\theta_{hkl} = n\lambda \quad \Rightarrow \quad 2d_{nh,nk,nl} \operatorname{sen}\theta_{nh,nk,nl} = \lambda \quad \text{ecuación 2.6}$$

La caracterización por esta técnica se realizó en un difractómetro Bruker D8 Advance en una configuración del tipo Bragg-Brentano, con ánodo de cobre y monocromador de germanio en el haz primario en configuración de Johansson con respecto a la muestra, con lo que se seleccionó la  $K_{\alpha 1}$  del cobre. Las condiciones de medición para todos los experimentos fueron 40 mA y 30 kV. Como detector se utilizó un detector multipaso VANTEC.

<sup>25</sup> M. v. Laue, Annals of Physics. 41, 971 (1913)

<sup>26</sup> W. L. Bragg, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. 17, 43 (1913)

La intensidad de la difracción fue medida en un intervalo de 10 a 120° en  $2\theta$ , con un tamaño de paso de 0.016° y un tiempo de medición por punto de 1 segundo. Adicionalmente, todas las muestras fueron medidas utilizando una velocidad angular de 30 rpm para mejorar la estadística de las reflexiones.

En lo que respecta a este proyecto, la DRX permitió identificar las fases presentes en todos los materiales sintetizados, esto se realizó por medio de una base de datos PDF-2 del 2003 proporcionada por el *International Centre for Diffraction Data*. Esta técnica también permitió conocer las funciones de distribución radial. Adicionalmente, los patrones de difracción de las muestras representativas, fueron utilizados para la determinación de parámetros cristalográficos por medio del refinamiento de estructuras cristalinas propuesto por Rietveld. Así, estas técnicas y métodos derivados de la DRX son descritos a continuación.

#### 2.2.4.1 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Esta técnica de caracterización, especifica la densidad de átomos o electrones en función de la distancia considerando cualquier átomo o electrón como referencia, en otras palabras, a través de esta técnica se puede conocer el ambiente atómico que envuelve a un átomo cualquiera. Esto hace que la función de distribución radial (FDR) sea útil para el análisis de amorfos, puesto que, se puede conocer el pequeño grado de orden que resulta del hecho de que los átomos no pueden estar separados a una distancia menor que la resultante de la suma de sus radios.

El desarrollo de esta técnica se debe en gran parte a las aportaciones de Debye <sup>[27]</sup> y a las propuestas hechas por Zernike y Prins <sup>[28]</sup>. La determinación de la función de distribución radial se lleva a cabo en base a expresiones matemáticas que consideran el desarrollo de la técnica bajo ciertas condiciones para que estas se cumplan. De manera general estas restricciones son:

- Debe haber una dispersión coherente por la muestra. Para hacer esto, se monocromatiza el haz difractado con ayuda de un cristal alineado en la misma dirección del haz. Adicionalmente es necesario aplicar correcciones para la dispersión del aire.
- Dentro de las ecuaciones que fundamentan la técnica se define un variable  $S$  (ecuación 2.7) la cual debe tener un valor alto, lo cual impone restricciones en el ángulo de

---

<sup>27</sup> P. Debye., *Annals of Physics*. 46, 809 (1915)

<sup>28</sup> F. Zernike and J. A. Prins., *Zeitschrift für Physik*. 41, 184 (1927)



medición y la longitud de onda empleada, donde normalmente se utiliza  $K_{\alpha 1}$  de Molibdeno ( $\lambda = 0.7107\text{\AA}$ ).

$$S = 4\pi(\text{sen } \theta) / \lambda \quad \text{ecuación 2.7}$$

La FDR fue utilizada en este proyecto como una herramienta para determinar cambios estructurales (específicamente en las distancias interatómicas) provocados por la inserción de litio en la estructura del óxido cerámico  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Las mediciones fueron realizadas en un difractómetro D500 Siemens, utilizando un tubo de rayos X de Molibdeno en donde la  $K_{\alpha 1}$  fue seleccionada. El intervalo de medición se realizó de 2 a  $120^\circ$  en  $2\theta$  con un tamaño y tiempo de paso de  $0.1^\circ$  y 2 segundos respectivamente, el detector empleado fue de centelleo. Los datos fueron tratados con ayuda del software de Magini y Cabrini [29].

#### 2.2.4.2 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD

El refinamiento de estructuras cristalinas propuesto por Rietveld [30], se empleó como una herramienta para monitorear el cambio estructural en el cuprato de litio a medida que se incorporaba litio en su síntesis. Debido a esto, a continuación se describirán las bases teóricas para poder abordar este estudio.

El refinamiento de estructuras cristalinas se puede resumir como el cálculo de un patrón de difracción (que puede ser de rayos X o neutrones) para posteriormente compararlo con un patrón experimental. Sin embargo, la obtención de este patrón calculado o teórico debe estar en todo momento relacionado con las variables que experimentalmente permiten observar un patrón de difracción medido. Por lo tanto, para el cálculo del patrón teórico se deben considerar las principales variables que dan lugar a este fenómeno. Para esto, es necesario tomar en cuenta tres grupos fundamentales de parámetros: (1) Las variables relacionadas con la geometría y las aberraciones generadas por el equipo de difracción; (2) los parámetros relacionados con la cristalografía y estructura de la muestra; y por último, (3) los modelos matemáticos que permitirán describir la forma del fondo observado. De esta forma, la convolución de todas estas aportaciones al modelo de difracción permite realizar un ajuste matemático que describe al patrón experimental, teniendo ahora la ventaja de conocer el valor de las variables que describen estructuralmente a la muestra difractada.

<sup>29</sup> M. Magini and A. Cabrini, *Journal of Applied Crystallography*. 5, 14 (1972)

<sup>30</sup> H. M. Rietveld, *Journal Applied Crystallography*. 2, 65 (1969)

El método de Rietveld se basa en el ajuste de los parámetros que intervienen en los modelos antes descritos, a través de la minimización por mínimos cuadrados de la función  $S_y$  :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \text{ecuación 2.8}$$

donde:

$$w_i = 1 / y_i$$

$y_i$  es la intensidad del difractograma medida en el punto  $i$ .

$y_{ci}$  es la intensidad calculada en el punto  $i$ .

La suma es sobre todos los puntos para los que se ha medido el difractograma.

El modelo para la intensidad calculada se representa por la ecuación 2.9

$$y_{ci} = s \sum_k L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad \text{ecuación 2.9}$$

en donde:

$s$  es el factor de escala

$K$  representa los índices de Miller,  $h k l$ , asociados con un patrón de difracción.

$L_K$  corresponde a la polarización de Lorentz.

$\phi$  es la función que modela el perfil de las reflexiones del patrón de difracción.

$P_K$  es la función que modela la orientación de los cristales en la muestra.

$A$  es el factor de absorción.

$F_K$  es el factor de estructura asociado con la reflexión de Bragg  $K$ .

$y_{bi}$  corresponde a la intensidad del fondo en el punto  $i$ .

Como criterio de ajuste es posible definir un residuo con el objetivo de determinar qué tan bueno es el ajuste entre los difractogramas experimental y teórico. Así se definen:

$$R_{WP} = \left[ \frac{S_y}{\sum w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{ecuación 2.10}$$

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2}{n - p} = \left[ \frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \right]^2 \quad \text{ecuación 2.11}$$

En donde,  $n$  y  $p$  se refieren al total de puntos medidos en el patrón de difracción y al número de parámetros ajustados, respectivamente. Estos dos residuos expresados en las ecuaciones 2.10 y 2.11, no son las únicas formas de expresar un criterio de ajuste. Sin embargo, son los residuos que fueron utilizados en este trabajo.

El llegar a la convergencia en un refinamiento por el método de Rietveld, depende de varios factores, de los cuales es importante destacar la calidad de los datos obtenidos en el experimento de difracción, y la estrategia de refinamiento seguida por el usuario. Debido a esto, a continuación se describen los modelos y métodos empleados, así como la secuencia general de las variables refinadas para los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ .

Todos los refinamientos realizados por este método se llevaron a cabo con ayuda del software FullProf. La información cristalográfica de las 5 fases identificadas fue incluida en el refinamiento como aproximación inicial. El modelado de la forma de las reflexiones se realizó con la función de Thompson, Cox y Hastings <sup>[31]</sup> incorporado en el software como  $N_{pr} = 7$ . Para la descripción del fondo se empleó una función polinomial de ajuste  $b_i$  del tipo:

$$b_i = \sum_{m=0 \text{ ó } -1}^N B_m (2\theta_i)^m \quad \text{ecuación 2.12}$$

donde,  $i$  varía de 1 a  $n$ , y  $n$  es el número total de puntos medidos para el patrón de difracción.  $B_m$ , son los parámetros de fondo refinables. Por último,  $N$  es el orden del polinomio, que en este caso fue de 6. La sumatoria se lleva a cabo desde  $m = 0$ . Sin embargo, para el modelo del fondo a ángulos bajos el término de  $m = -1$  también es incluido.

Los modelos de armónicos esféricos fueron utilizados para describir la geometría promedio de los cristales, estos modelos fueron seleccionados de acuerdo a las restricciones impuestas por el grupo espacial de cada fase.

Antes de llevar a cabo el refinamiento de los materiales en cuestión, fue necesaria la determinación de la función instrumental. Esta contribución generada por el equipo de DRX fue determinada a través de la obtención de los coeficientes  $u$ ,  $v$  y  $w$  de la función  $H_K = (u \tan^2 \theta + v \tan \theta + w)^{1/2}$  propuesta por Caglioti <sup>[32]</sup>. El objetivo de este método es conocer el ensanchamiento de las reflexiones del patrón de difracción provocado por

<sup>31</sup> P. Thompson, D. E. Cox and J. B. Hastings, Journal Applied Crystallography. 14, 79 (1987)

<sup>32</sup> G. Caglioti, A. Paoletti and F. P. Ricci, Nuclear Instrument Methods. 35, 223 (1958)

aberraciones instrumentales. Por lo cual, se seleccionó una muestra de alta pureza, pero que sobre todo no presentara contribución al ancho de las reflexiones por tamaño de cristal o por microdeformaciones. El hexaboruro de lantano ( $\text{LaB}_6$ ) fue seleccionado y verificado de acuerdo a su certificado NIST.

Las mediciones del  $\text{LaB}_6$  se realizaron en el equipo de DRX antes descrito y las condiciones de medición fueron: tamaño de paso de  $0.008^\circ$  con un tiempo de medición de 2 segundos por cada uno, en un intervalo de  $18$  a  $120^\circ$  en  $2\theta$ . Las condiciones del generador de rayos X fueron 30 kV y 40 mA.

Los resultados del refinamiento del  $\text{LaB}_6$  fueron buenos, teniendo un residuo  $R_{wp} = 13$  y una  $\chi^2 = 2$ . Los coeficientes encontrados en el refinamiento y utilizados para los posteriores análisis fueron:  $u = 0.0055$  (5),  $v = -0.0068$  (5) y  $w = 0.0127$  (1). En la figura 8 se muestra el resultado del refinamiento para el  $\text{LaB}_6$ .

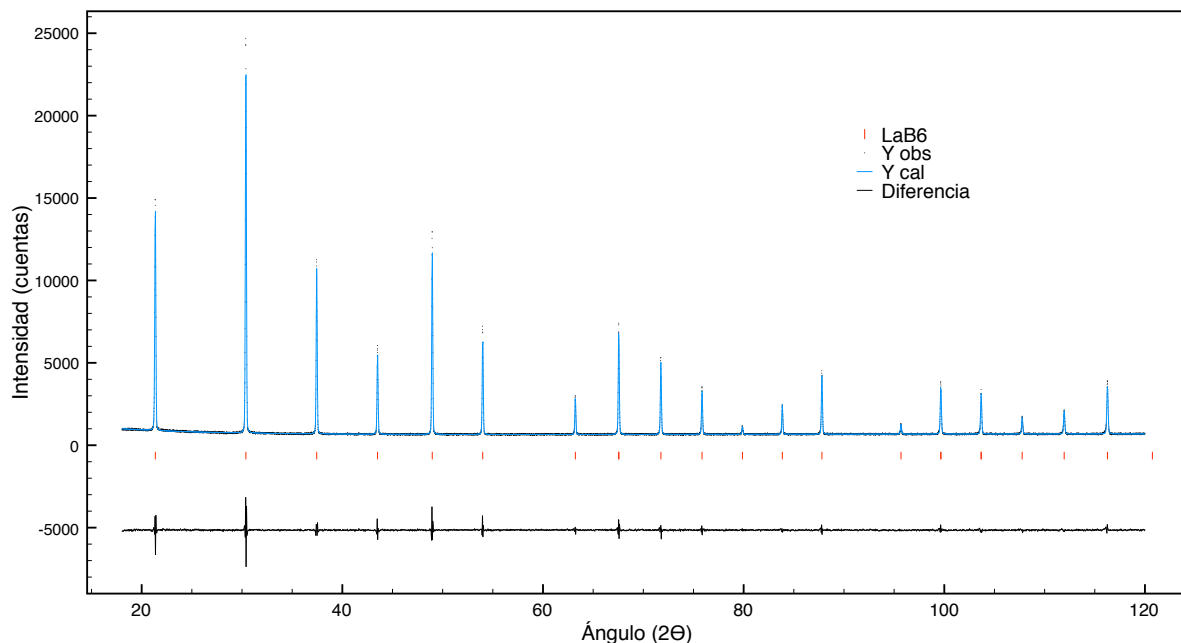


figura 8. Refinamiento del  $\text{LaB}_6$ , las marcas rojas corresponden al ángulo de Bragg para la fase, los puntos en negro corresponden a los datos experimentales, la gráfica azul se refiere al patrón de DRX calculado y por último la gráfica negra es la diferencia entre el patrón experimental y el calculado.

El refinamiento de los cupratos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  se realizó con mediciones posteriores a la determinación de la función instrumental bajo las mismas condiciones de medición especificadas anteriormente en la sección 2.2.5. La secuencia general para el refinamiento de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  se muestra en la tabla 2. Sin embargo, es

importante considerar que dicha secuencia en ocasiones tuvo que ser modificada de acuerdo a las características particulares de cada muestra, por otro lado, el refinamiento de las fases secundarias también se llevó a cabo tomando en cuenta primero las variables de las fases mayoritarias (pero con los mismos criterios expresados en la tabla 2).

Parámetro o grupo de parámetros	Secuencia de refinamiento
Escala	1
Cero del goniómetro	2
Fondo	3
Parámetros de red	4
Tamaño de cristal (1 <sup>er</sup> armónico)	5
Microdeformación (1 <sup>er</sup> término)	6
Posiciones atómicas	7
Factores térmicos isotrópicos	8
Tamaño de cristal (siguientes armónicos)	9
Asimetría	10
Orientación preferencial	11

*tabla 2. Secuencia general del refinamiento de parámetros.*

CAPITULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL SISTEMA  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de los diferentes cupratos de litio,  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . Sin embargo, antes de continuar vale la pena retomar los diferentes tipos de materiales que fueron caracterizados y así facilitar la lectura de este trabajo. En la figura 9, se presentan de manera global los materiales y las técnicas empleadas para su caracterización. Los recuadros de colores engloban a los materiales caracterizados por cada técnica especificada en el pie de figura.

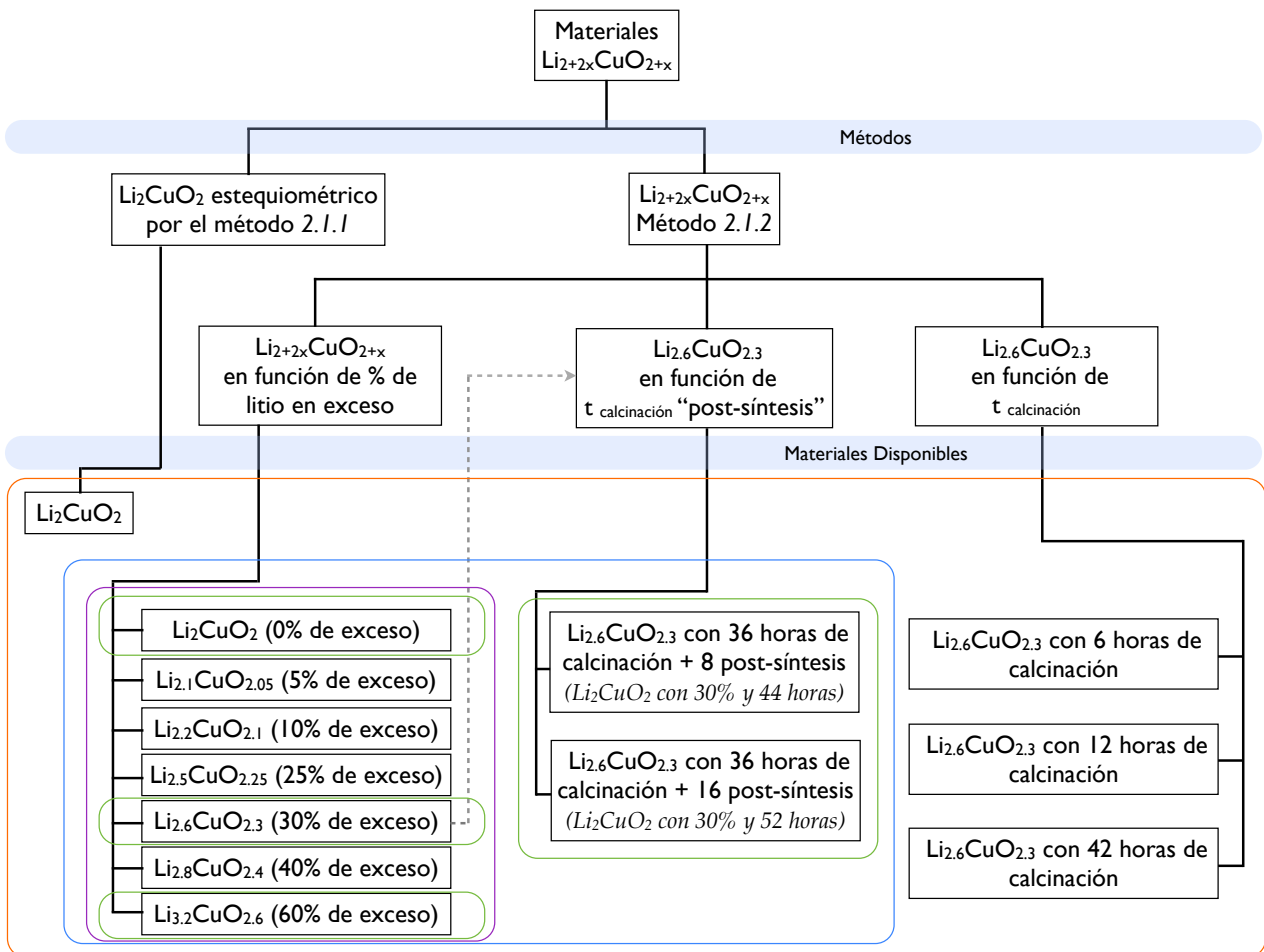


figura 9. Diagrama general en donde se incluyen todos los materiales considerados durante la caracterización estructural del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  y las técnicas que se emplearon con cada uno. Los materiales caracterizados por DRX (naranja), por BET (morado), por ATG, Rietveld y RMN (azul); y por último los materiales caracterizados por FDR (verde).

### 3.1 IDENTIFICACIÓN DE FASES Y ANÁLISIS DE RESULTADOS DE DRX

#### 3.1.1 FASE ESTEQUIOMÉTRICA $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ POR EL MÉTODO REPORTADO POR SAPIÑA

Los resultados de la caracterización por DRX del cuprato de litio estequiométrico sintetizado por el método reportado en el apartado 2.1.1, son presentados en la figura 10, en donde se observó además de la fase de interés  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , también, óxido de cobre II ( $\text{CuO}$ ), óxido de cobre I ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), cuprato de litio ( $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ ), además de algunas reflexiones que no pudieron ser identificadas. Por lo que, debido al número de fases secundarias, pero principalmente por su concentración determinada cualitativamente por DRX, este material no fue utilizado para el resto de la caracterización estructural.

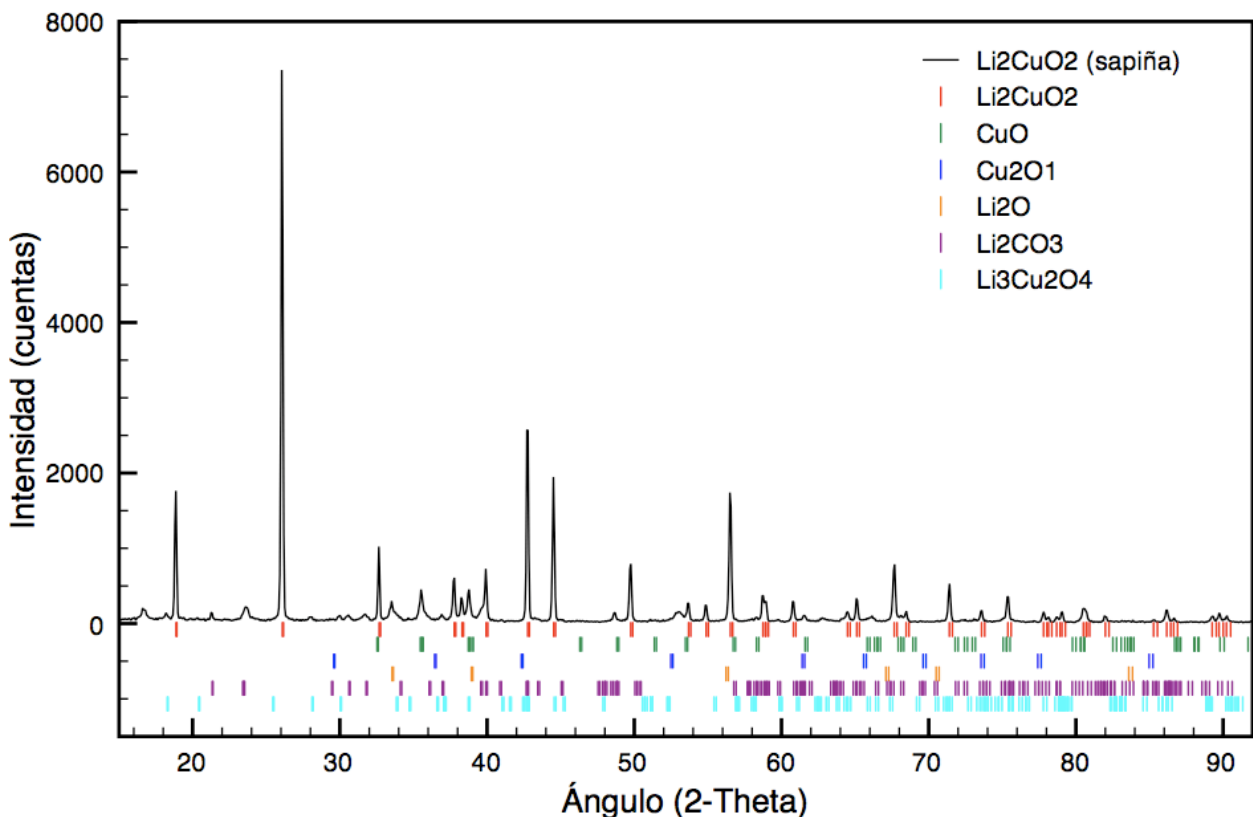


figura 10. Patrón de difracción del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sintetizado por el método reportado por Sapiña y colaboradores.

### 3.1.2 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

En la figura 11 se muestran los resultados de difracción de rayos X para los materiales preparados con diferentes concentraciones de litio en exceso (0, 5, 10, 25, 30, 40 y 60%) sintetizados por el método descrito en la sección 2.1.2. Las reflexiones para la fase de interés  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  se encuentran indexadas de acuerdo al sistema cristalino ortorrómbico en el grupo espacial  $\text{Immm}$  (anexo II). En los difractogramas también fue posible identificar reflexiones producidas por otras fases cristalinas como el óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ), óxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}$ ), cuprato de litio ( $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ ) e hidróxido de litio hidratado ( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Sin embargo, las débiles intensidades de las fases secundarias indican claramente una mayor pureza en la fase de interés, en comparación con los resultados obtenidos por el método anterior (3.1.1), y por consiguiente mejores resultados en esta síntesis.

#### 3.1.2.1 ANÁLISIS DE FASES IDENTIFICADAS POR DRX

Para todas las síntesis realizadas por el método descrito en el apartado 2.1.2 de esta tesis, se observó que la fase mayoritaria correspondía al  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Sin embargo también se pudieron identificar pequeñas concentraciones de  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  además de otro cuprato de litio  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ . Las intensidades observadas para estas fases pueden dar una idea preliminar de las concentraciones de estas fases secundarias y permitir plantear hipótesis al momento de hacer una relación estructura-propiedades, así como establecer parámetros al momento de iniciar un análisis más profundo como el refinamiento por el método de Rietveld.

En la figura 12, se puede observar como cambia la intensidad de la primer y más intensa reflexión ( $2\theta=18.27^\circ$ ) para el cuprato  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ , con estos resultados se puede concluir que la cantidad de litio en exceso inhibe la formación de esta fase. Con la adición de un 30% de exceso de litio, la reflexión en  $18.27^\circ$  en  $2\theta$  es casi imperceptible mientras que en la muestra con 40% de exceso de litio, la reflexión desaparece por completo. Este resultado es lógico ya que el  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$  es una fase más pobre en litio, en comparación con el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .





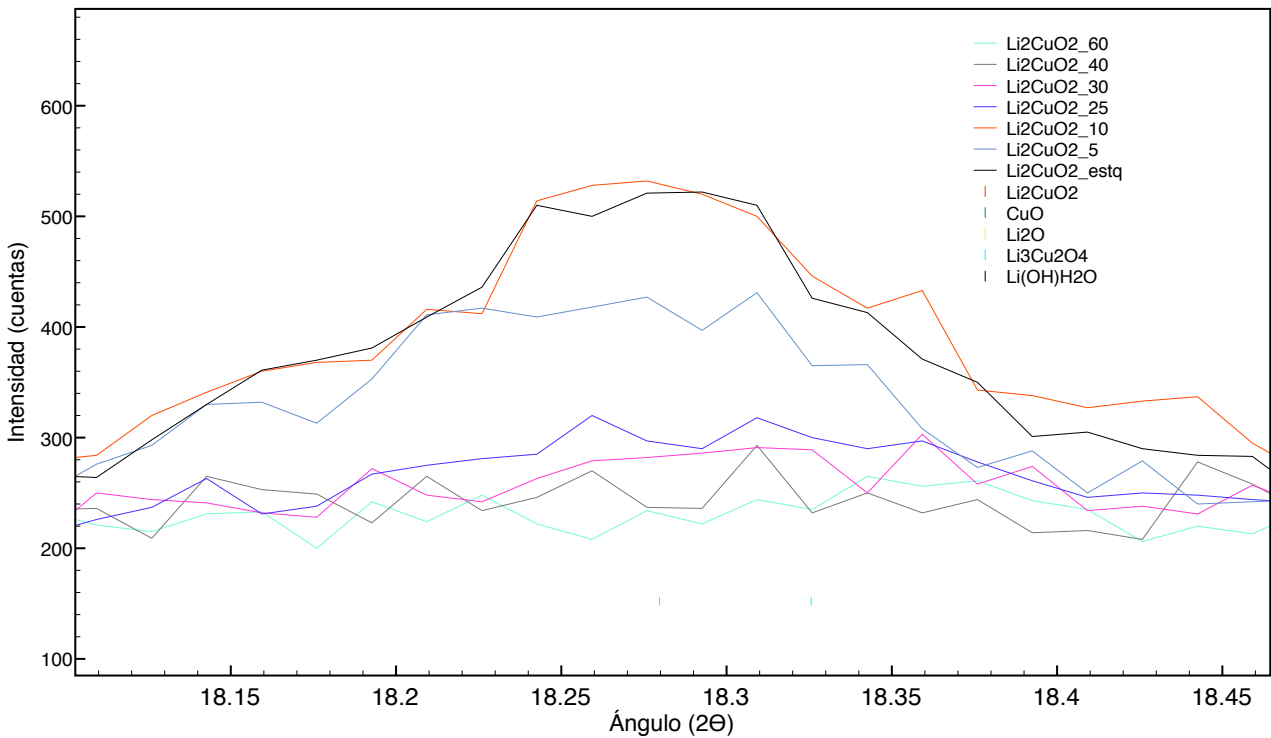


figura 12. Comparación entre los patrones de difracción de rayos X de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con diferentes concentraciones de litio en exceso en donde aparece la primer reflexión correspondiente al  $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$ .

Sin embargo, al continuar el análisis enfocado en las fases secundarias se puede ver que la fase de óxido de cobre presente en los materiales, también depende de la cantidad de litio en exceso. En la figura 13, se muestran los patrones de DRX en el ángulo en que se encuentra la reflexión principal correspondiente al  $\text{CuO}$  ( $2\theta = 38.727^\circ$ ). De igual forma que en el caso anterior se puede ver una tendencia. A mayor cantidad de litio en exceso, menor concentración de  $\text{CuO}$ , lo cual tiene sentido si consideramos que este óxido es uno de los reactivos y mientras más óxido de litio disponible exista, mayor posibilidad habrá de que el óxido de cobre presente reaccione y por lo tanto su concentración disminuirá a medida que la cantidad de litio aumente. Con esto podemos concluir algo importante, se necesita al menos un 25% de exceso de litio para que las reflexiones correspondientes al óxido de cobre desaparezcan bajo las condiciones de síntesis especificadas en este estudio, indicando así que ha reaccionado en su totalidad con el litio disponible.

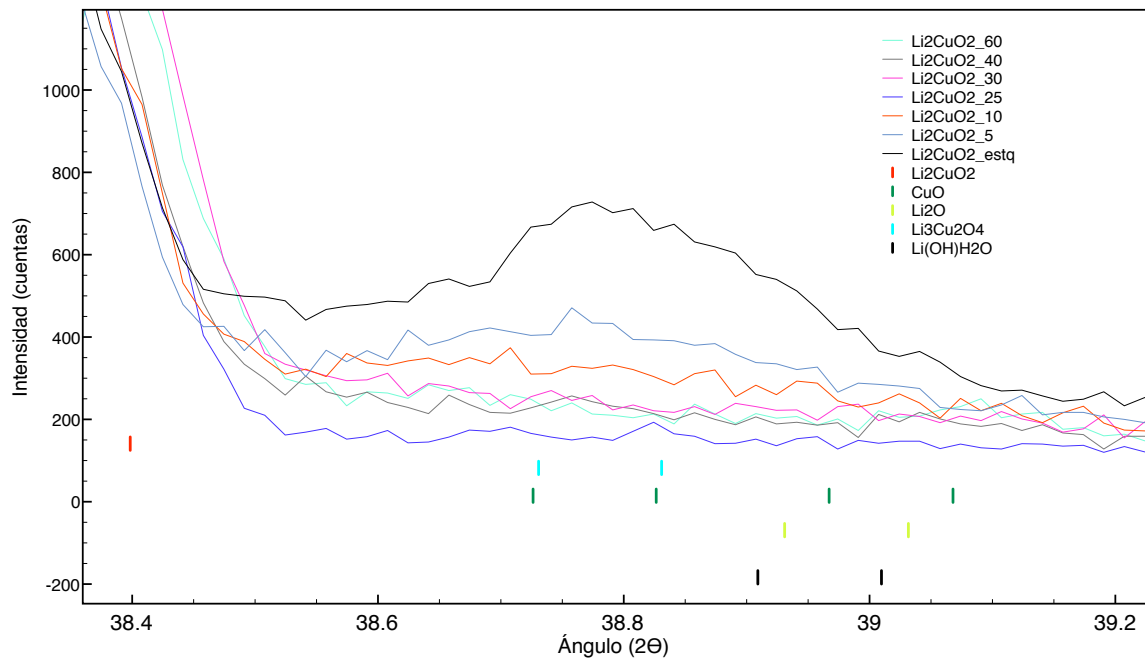


figura 13. Comparación entre los patrones de DRX de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  ubicados en la reflexión principal 111 del  $\text{CuO}$ .

Por último, para el análisis del  $\text{Li}_2\text{O}$  y del  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  se puede ver en la figura 14 que sus reflexiones principales se encuentran muy cercanos haciendo más complicado el análisis. Sin embargo, se podría esperar que la concentración de óxido de litio se incremente para las muestras sintetizadas con más litio en exceso, lo que se ve reflejado en un incremento en la intensidad, indicando así que no todo el litio incluido en la síntesis se incorpora en la fase del cuprato. Por otra parte, el corrimiento a ángulos mayores de esta reflexión se debe a la contribución del hidróxido de litio que igualmente se encuentra a ángulos mayores y que por consiguiente se estaría favoreciendo su formación a medida que la cantidad de litio en exceso se incrementa.

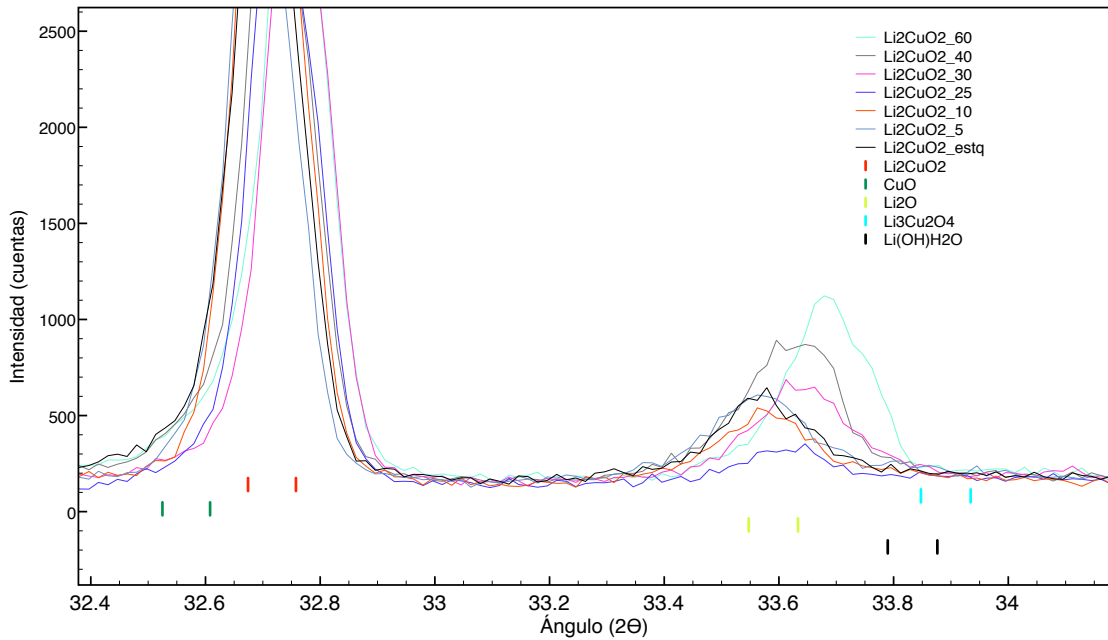


figura 14. Comparación entre los patrones de DRX de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  ubicados en la reflexión principal (111) y (220) del  $\text{Li}_2\text{O}$  y del  $\text{Li}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$  respectivamente.

Así, el análisis cualitativo de las fases secundarias identificadas por DRX permitió establecer una primera aproximación del camino que sigue la reacción para la formación del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  en función de la cantidad de litio en exceso. En resumen, la figura 15 muestran las tendencias de como cambian las concentraciones de estas fases a medida que la cantidad de litio se incrementa.

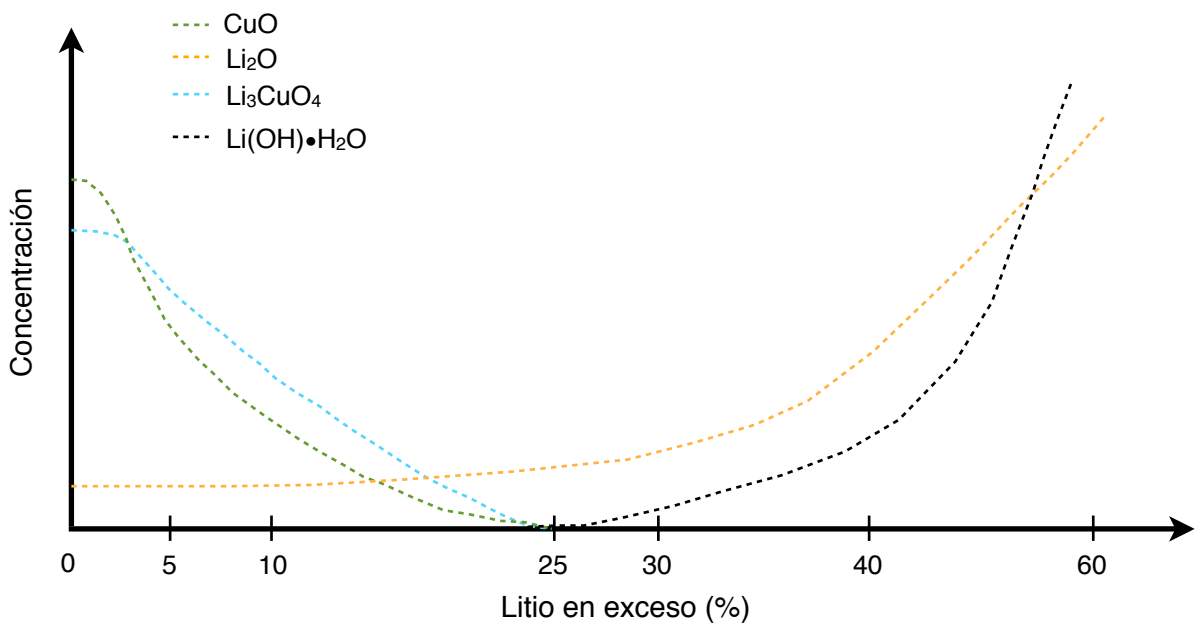


figura 15. Análisis cualitativo de la concentración de las fases secundarias (identificadas por DRX) en función de la cantidad de litio en exceso.

3.1.2.2 ANÁLISIS DE LA REFLEXIÓN (101) EN LA INDEXACIÓN DEL  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

Al analizar las reflexiones generadas por la estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con las diferentes cantidades de litio en exceso, se observa en general un corrimiento hacia ángulos mayores en todas las reflexiones. Tal como se puede ver en la figura 16, a mayor cantidad de litio en exceso, mayor desplazamiento a ángulos altos en  $2\theta$ , lo que indica cambios en los parámetros de la celda.

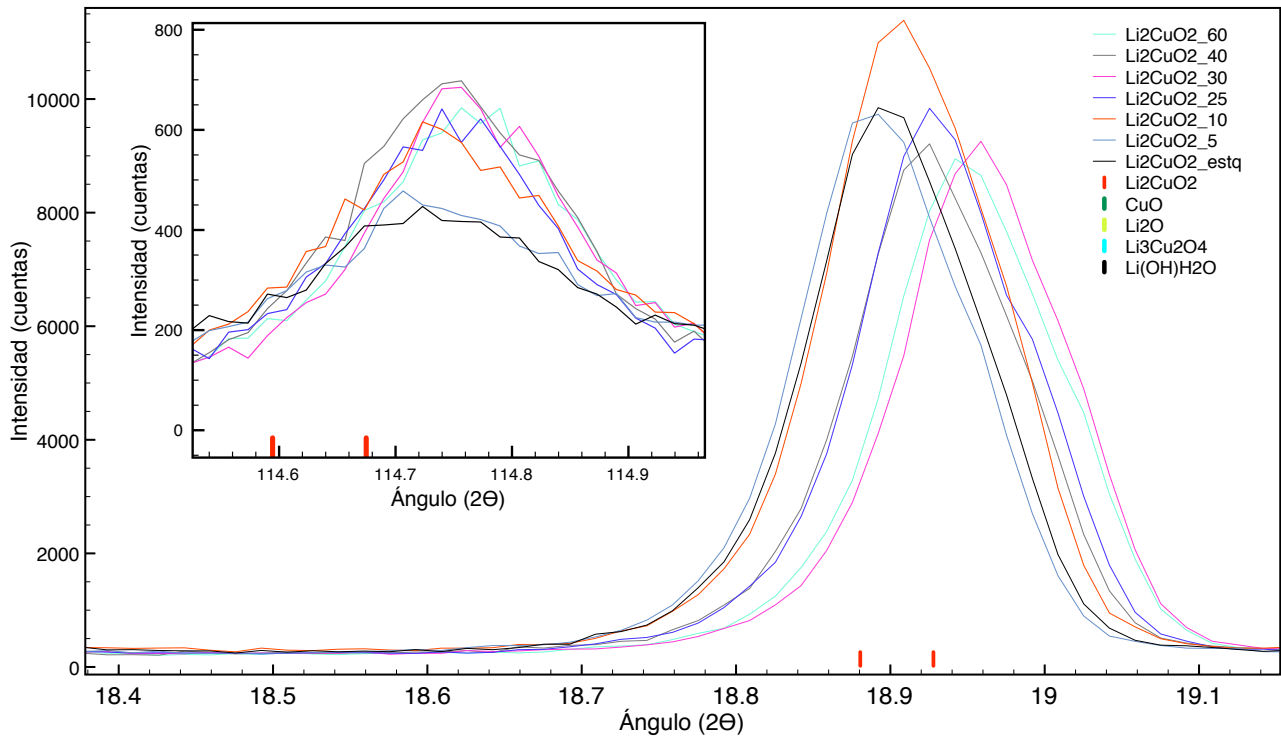


figura 16. Comparación entre los patrones de DRX de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en la reflexión (002) ubicada en  $2\theta = 18.9^\circ$  y la reflexión ubicada en  $2\theta = 114.6^\circ$

Por otra parte, es importante destacar que para el caso de la reflexión (101), se observa un incremento considerable en la intensidad a medida que el litio es incorporado durante la síntesis. En la figura 11, se puede ver como aumenta la intensidad generada por el plano (101) mientras que las demás reflexiones parecieran mantenerse constantes. La forma más evidente de ver esto es comparando la reflexión generada por cualquier otra familia de planos, con la generada por la familia {101}. Así, en la figura 17 se presenta dicha reflexión (101) para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , en donde, el cambio de intensidades es evidente, y además, ocurre en función de la cantidad de litio en exceso, este mismo fenómeno no ocurre si verificamos la reflexión (002) también presentada en la figura 17.

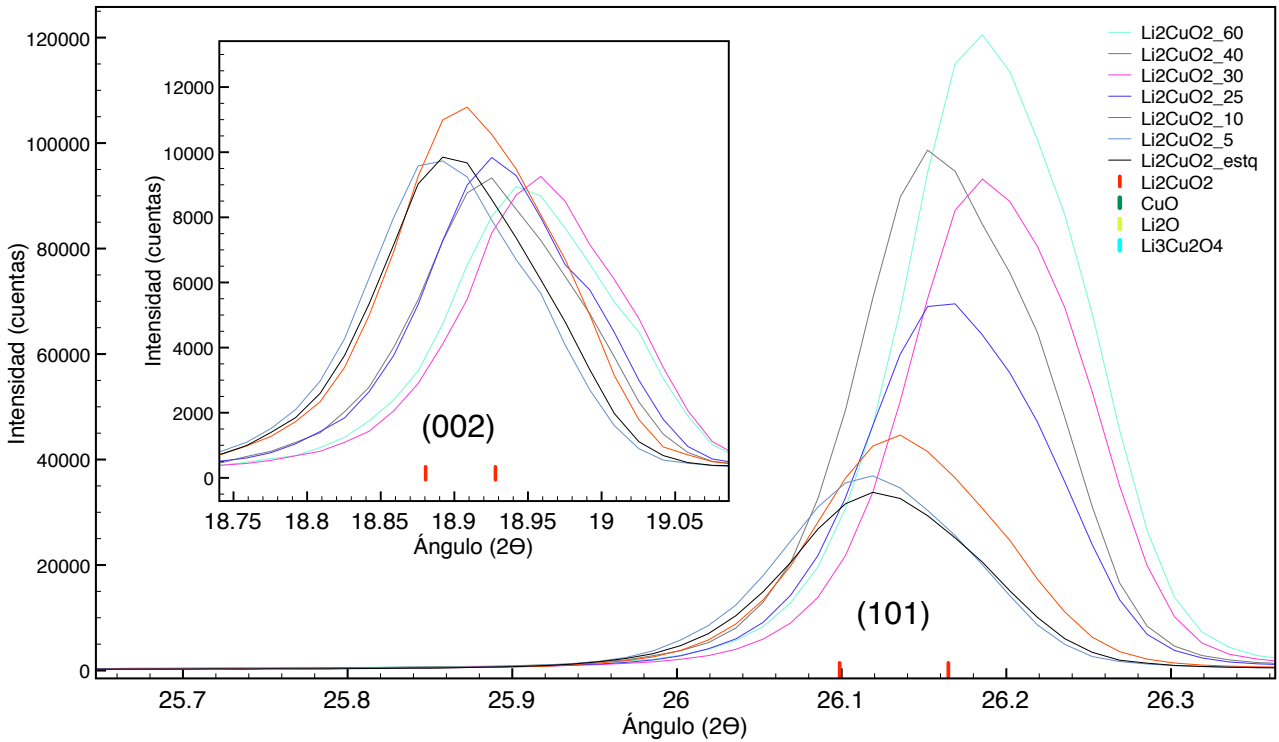


figura 17. Comparación entre los patrones de DRX de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en la reflexión (101) y (002).

El cambio en las intensidades antes descrito podría tener varios orígenes si consideramos que la intensidad generada en un patrón de difracción siempre esta en función de la estructura atómica de la muestra. Sin embargo, éste no es el único factor del cual depende la intensidad observada. La intensidad puede ser expresada como el producto de diferentes contribuciones instrumentales y estructurales según la ecuación 3.1 [33]

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \quad \text{ecuación 3.1}$$

donde:

- $K$  es el factor de escala, esto es un factor para normalizar las intensidades observadas con las calculadas.
- $p_{hkl}$  es el factor de multiplicidad, que básicamente suma las contribuciones de puntos simétricamente equivalentes por los elementos de simetría considerados por el grupo espacial.
- $L_{\theta}$  es el factor de Lorentz, el cual esta definido por la geometría en el experimento de difracción.

<sup>33</sup> K. Pecharsky and P. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer 2<sup>nd</sup> edition, 2009

- $P_e$  es el factor de Polarización, este factor toma en cuenta la polarización en la onda electromagnética.
- $A_e$  es el factor de Absorción, este considera ambos, la absorción del haz incidente así como el difractado y la porosidad de la muestra en polvo.
- $T_{hkl}$  es el factor de orientación preferencial.
- $E_{hkl}$  es el factor de extinción que considera desviaciones del modelo cinemático de difracción, sin embargo, en polvos este factor es muy pequeño y normalmente es despreciable.
- $F_{hkl}$  es el factor de estructura, el cual considera básicamente posiciones atómicas y factores de dispersión de rayos X para un átomo dado, esto en función de los índices h, k y l.

Ahora bien, pensando en que los patrones de difracción obtenidos para los cupratos de litio presentan diferencias evidentes en las intensidades pero en función del hkl, podríamos reducir el número de variables responsables de este fenómeno sólo a aquellos factores que dependen de h, k y l. Estos factores son: el factor de *orientación preferencial*, el de *multiplicidad* y el *factor de estructura*. Sin embargo, estos dos últimos, podrían explicar una anomalía en las intensidades como la que se observa en los cupratos, sólo si se considera la hipótesis de un modelo estructural incompleto. Es decir, un modelo en el que se estén considerando quizá menos átomos o posiciones dentro de la celda del cerámico, lo que repercutiría de manera importante en el factor de multiplicidad, o incluso podrían estarse considerando sustituciones atómicas, lo que al final representaría un cambio tanto en los factores de dispersión de rayos X, como en las posiciones atómicas de equilibrio, y por consiguiente un cambio en el factor de estructura que podría explicar la anomalía en las intensidades del cuprato de litio.

La orientación preferencial también podría ser una explicación a las intensidades observadas en los cupratos de litio. Por lo que hasta ahora existen tres hipótesis que podrían explicar el cambio en la intensidad para la reflexión generada por la familia de planos {101}. A continuación, se presentan las hipótesis planteadas, los argumentos que las fundamentan y los resultados experimentales para probar o descartar cada una de ellas.

### 3.1.2.2.1 INCREMENTO DE LA INTENSIDAD PARA LA REFLEXIÓN (101) DEBIDA AL FACTOR DE ORIENTACIÓN PREFERENCIAL.

En caso de tener orientación preferencial, deberíamos poder ver ciertas combinaciones hkl muy intensas y otras muy débiles, considerando esto podemos hacer una comparación entre la disminución o incremento de las intensidades para las reflexiones observadas en las muestras con y sin exceso de litio. En la tabla 3, se muestran las intensidades relativas asociadas al hkl para los diferentes cupratos sintetizados, así como los valores reportados en la literatura para la misma fase. Puesto que en todos los casos (excepto el hkl (101)) se puede ver un decremento en las intensidades relativas a medida que la cantidad de litio se incrementa, se calculó ésta diferencia para poder determinar el porcentaje de disminución de intensidad relativa con respecto al cuprato estequiométrico. Dichos valores se encuentran reportados en la última columna de la misma tabla 3. Al analizar este porcentaje de disminución de intensidad se puede ver que en general los porcentajes se encuentran alrededor del 65-75% a excepción de las reflexiones indexadas como (200) y (202), este último correspondiente a la familia del (101), por lo que podríamos concluir que muy probablemente exista una contribución a esta intensidad indexada como (101) provocada por un factor de orientación preferencial. Sin embargo, este factor no alcanza a explicar la totalidad del fenómeno, puesto que si este fuera el caso, la intensidad generada por el plano (202) debería verse incrementada en la misma escala que en el (101).



h	k	l	teórico		estequiométrico		10%		30%		60%		diferencia intensidad	disminución %
			2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int	2 $\theta$	Int		
0	0	2	18.881 18.928	35.410	18.892	29.15	18.909	25.50	18.959	9.93	18.942	7.42	21.72	74.53
1	0	1	26.099 26.165	100	26.119	100	26.136	100	26.186	100	26.186	100	0	0
0	1	1	32.674 32.758	12.16	32.696	11.49	32.713	9.30	32.746	3.88	32.746	2.94	8.55	74.44
1	0	3	37.774 37.872	8.45	37.809	7.88	37.809	7.03	37.859	3.38	37.859	2.71	5.17	65.60
0	0	4	38.299 38.398	3.92	38.325	4.71	38.325	3.78	38.375	1.62	38.375	1.12	3.58	76.15
1	1	0	39.942 40.046	7.47	39.957	6.11	39.973	6.00	40.023	2.83	40.023	1.88	4.23	69.29
0	1	3	42.765 42.877	35.76	42.787	32.94	42.804	26.85	42.854	11.1	42.837	7.57	25.36	77.01
1	1	2	44.53 44.646	23.76	44.569	20.59	44.569	19.04	44.619	7.62	44.602	5.54	15.04	73.09
2	0	0	49.763 49.895	12.24	49.781	9.80	49.815	11.06	49.864	8.67	49.848	7.46	2.34	23.87
2	0	2	53.69 53.835	3.84	53.728	3.10	53.744	3.29	53.778	3.03	53.778	2.29	0.81	26.13
1	0	5	54.886 55.034	3.54	54.91	2.58	54.927	2.43	54.977	1.21	54.977	0.89	1.68	65.44
1	1	4	56.532 56.685	27.10	56.558	19.52	56.575	18.49	56.625	8.54	56.625	5.90	13.62	69.78

Tabla 3. Intensidades relativas reportadas para el cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  así como las observadas en las muestras con exceso de litio  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . En la última columna se reporta el porcentaje de disminución de intensidad relativa con respecto a la diferencia obtenida entre el cuprato estequiométrico y con 60% de exceso.

### 3.1.2.2 INCREMENTO DE LA INTENSIDAD PARA LA REFLEXIÓN (101) DEBIDA A UN CAMBIO ESTRUCTURAL

Como ya se ha planteado, la inclusión de consideraciones dentro del modelo estructural del cuprato de litio podría explicar la anomalía en las intensidades observadas en la reflexión (101). La principal base para pensar que existen factores estructurales que no se están considerando radica en los resultados de resonancia magnética nuclear (RMN) reportados por Palacios y colaboradores <sup>[34]</sup> (ver capítulo 1), en donde se realizaron estudios de resonancia a cupratos de litio ( $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ ). En estos resultados se observó que a medida que la cantidad de litio aumentaba, la señal ubicada en 349.9 ppm también

<sup>34</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, Journal of Physics and Chemistry A. 113 (1), 193 (2009)

se incrementaba (*figura 3*), de tal forma que se concluyó que esta señal debía estar asociada a los átomos de litio en exceso, sugiriendo una posición con ambiente diferente. A continuación se describen las dos principales hipótesis consideradas en este trabajo para la explicación de este cambio estructural.

La primer hipótesis se basa en el artículo reportado por Suba y colaboradores <sup>[35]</sup> en donde se realizaron por primera vez soluciones sólidas de litio en óxido de cobre. Esto podría suponer que de igual forma es posible realizar una sustitución de cobres por litios dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . La diferencia de tamaños y cargas para ambos iones ( $\text{Li}^+$  0.68 Å,  $\text{Cu}^{2+}$  0.73 Å) debe provocar de igual manera distorsiones en la red que deben ser incorporados en el modelo y que en parte podrían explicar el fenómeno observado. Por otro lado, es importante señalar que ésta hipótesis tiene congruencia con los resultados de RMN ya reportados para el cuprato de litio, puesto que de existir una posición para el litio en donde antes se encontraba el cobre, éste estaría rodeado de oxígenos de manera más cercana de lo que se encontraría en su posición normal, lo que explicaría que el ambiente químico fuese distinto en relación al litio en posición cristalografica para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

En la figura 18, se presenta la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  formada de unidades cuadradas planas de  $[\text{CuO}_4]$ . El suponer una sustitución en estas unidades implica una deficiencia de cationes debido a las diferencias entre las cargas de los iones sustituidos ( $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Li}^{1+}$ ). Sin embargo, es muy probable que esta diferencia de cargas sea compensada por la oxidación de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^{3+}$  de tal modo que el material mantendría su electroneutralidad. Según la teoría de campo cristalino <sup>[36]</sup>, la geometría cuadrada plana, que precisamente es la geometría del cobre dentro del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , es favorable en iones metálicos que tienen configuración  $d^8$ , por lo que la oxidación del  $\text{Cu}^{2+}$  dejaría al  $\text{Cu}^{3+}$  en dicha configuración  $d^8$ . Es importante señalar, que la sustitución de átomos de cobre no debe realizarse necesariamente con los átomos de litio que forman la estructura, puesto que se debe considerar que durante la síntesis la concentración de litio era mayor a la estequiométrica con lo que estos iones “extra” deberían ser los que sustituyan al cobre dentro de la celda.

---

<sup>35</sup> K. Suba, Okram, G. Singh, B. D. Padalia, Om Prakash and D. Chandrasekharam, Materials Research Bulletin. 29, 443 (1994)

<sup>36</sup> E. Huheey, A. Keiter and L. Keiter, Química inorgánica principios de estructura y reactividad. Cuarta edición, editorial Alfaomega (1997)

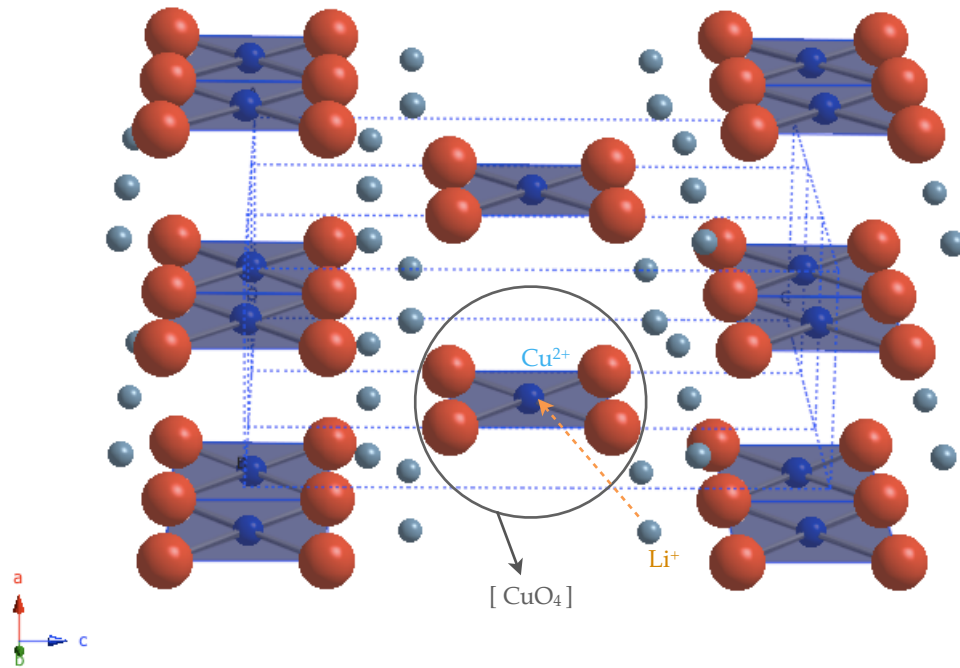


figura 18. Estructura del cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  en donde se ilustra la sustitución del cobre dentro de las unidades  $[\text{CuO}_4]$  por átomos de litio.

Es importante señalar que la simetría puntual del cobre es  $mmm$ , lo que da idea de las restricciones por simetría para este sitio una vez que se lleve a cabo la sustitución. En la figura 19 se presenta la celda del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  resaltando la simetría puntual del cobre. Además, la estabilidad de estas unidades cuadradas planas restringen en gran medida la dimensión de la celda, puesto que a pesar de que los ángulos O - Cu - O pueden cambiar sólo podrán hacerlo con la restricción de que el cobre se encuentra en una posición cristalográfica especial  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  y que el oxígeno sólo se puede mover sobre el c.

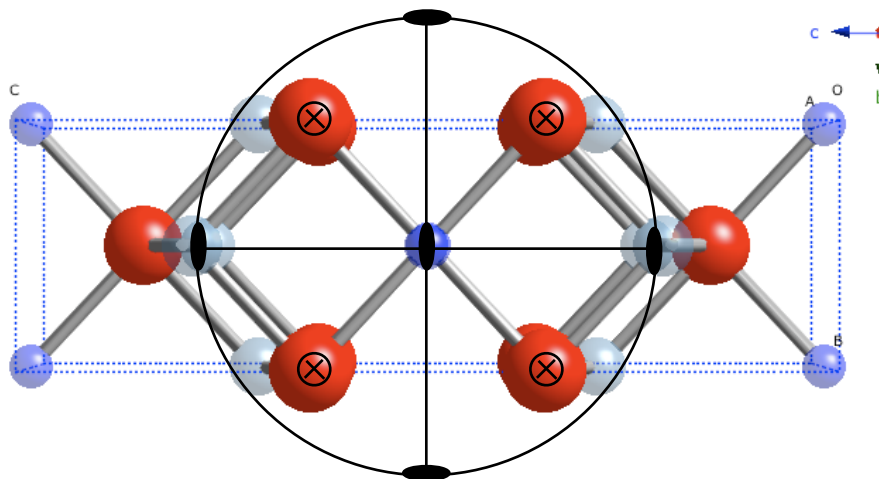


figura 19. Estructura del cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  en donde se ilustran la simetría puntual  $mmm$  del cobre

La segunda hipótesis, considera el hecho de que la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  es de tipo laminar, como se puede ver en la figura 20, la estructura posee cavidades, que a pesar de no tener el volumen suficiente para incorporar especies de litio dentro, podrían sufrir deformaciones e incluir el exceso de litio en este espacio. Adicionalmente, como se puede ver en la figura 20, estas especies podrían quedar ubicadas en el plano (101), debido al tamaño de la cavidad que ahí se forma. Incluso, la ocupación de estos sitios podría ocurrir con átomos de litio coordinados con los átomos de oxígeno que definen la cavidad, explicando así el cambio en el ambiente químico observado en RMN.

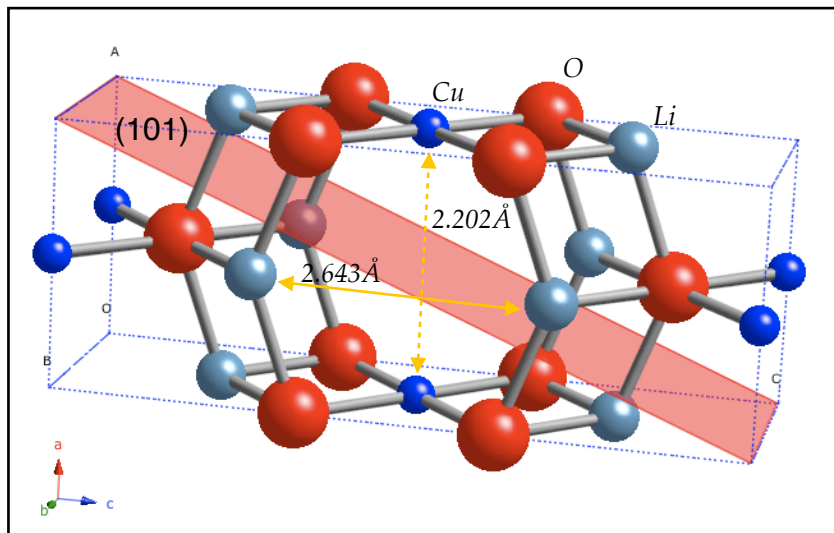


figura 20. Estructura del cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  en donde se ilustran las dimensiones de las cavidades que podrían ser ocupadas por especies químicas.

Las evidencias experimentales obtenidas por DRX que permiten aceptar o descartar un cambio estructural como el que se ha planteado, se presentan en los puntos siguientes, en donde se describen y analizan los resultados de los cupratos de litio  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en función del tiempo de calcinación.

### 3.1.3 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POST-SÍNTESIS

El cuprato sintetizado con 30% de exceso de litio, fue seleccionado y tratado térmicamente tal como se describió en la sección 2.1.2.1. Los resultados de la caracterización de estos materiales por DRX son presentados en la figura 21, en donde se observa un cambio en la intensidad de la reflexión (101),  $2\theta = 26.1^\circ$ , en función del tiempo de calcinación post-síntesis. A mayor tiempo de calcinación la intensidad disminuye y nuevamente parece ser un cambio casi exclusivo de esta reflexión. Este resultado parece indicar que al momento de hacer la síntesis del cuprato con el exceso de litio, estos átomos de litio provocan un cambio estructural que genera esta intensidad anómala en el plano (101), pero que, sin embargo, es reversible con el incremento de la temperatura como se puede ver en la figura 21.

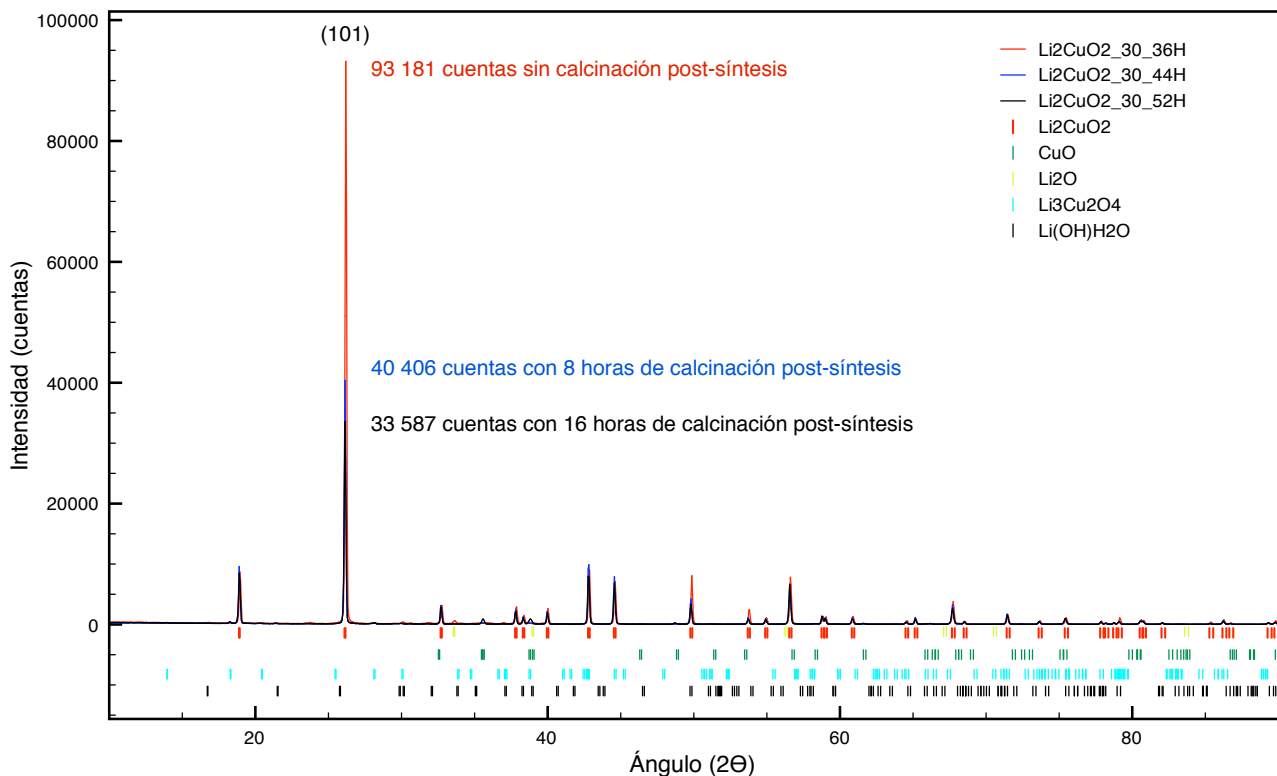


figura 21. Patrones de DRX para la historia térmica del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 30% de exceso de litio, utilizando 36 horas de calcinación de síntesis y 0 post-síntesis (rojo), 36 horas de calcinación de síntesis más 8 post-síntesis (azul) y; 36 horas de calcinación de síntesis más 16 horas post-síntesis (rojo). Todas las calcinaciones fueron realizadas a  $800^\circ\text{C}$

Los resultados obtenidos para estos materiales, están de acuerdo con las hipótesis planteadas para explicar el incremento en la intensidad de la reflexión (101) en función de la concentración de litio. Puesto que, ya sea que este ocurriendo una sustitución de iones

de cobre por litios (hipótesis 1); o bien, que las posiciones interlaminares dentro del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  estén siendo ocupadas (hipótesis 2), un incremento en la energía del sistema dado por el aumento de la temperatura es capaz de hacer difundir iones de litio en posiciones más favorables energéticamente hablando, y con esto volver a observar los valores reportados para las intensidades generadas por del cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

#### 3.1.4 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN

Los resultados de los cupratos de litio sintetizados con 30% de exceso y en función del tiempo de calcinación (6, 12 y 42 horas) son presentados en la figura 22. Los patrones de difracción muestran que el tiempo de calcinación influye nuevamente en la intensidad generada por el plano (101). De acuerdo a lo planteado en los resultados anteriores, se puede interpretar que mientras más tiempo dure la síntesis a una temperatura constante de  $800^\circ\text{C}$ , el litio tiene energía suficiente para poder reaccionar y formar el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Sin embargo, el exceso de iones de litio presentes en la fase, generan cambios estructurales responsables del incremento en la intensidad de la reflexión (101), puesto que ya fueron incorporados y reaccionaron. Después, una vez formada la fase, estos iones extra difunden a posiciones más estables y entonces se observará un decremento en la intensidad (101) provocado por esta evacuación de sitios. Tal como se puede ver en la figura 22, cuando el tiempo de síntesis es grande, la intensidad de la reflexión (101) disminuye. Sin embargo a tiempos cortos, considerando hasta 12 horas de calcinación, parece no haber cambio apreciable en la intensidad.

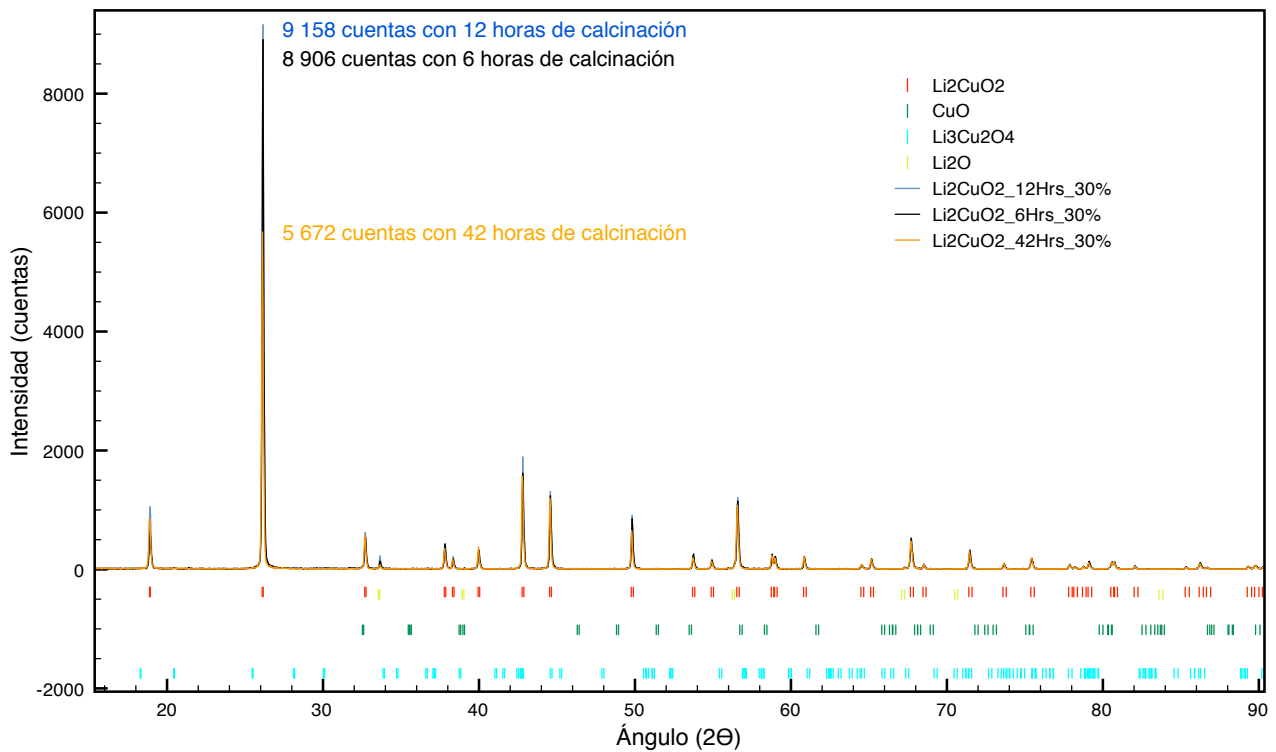


figura 22. Patrones de DRX para los cupratos sintetizados con 30% de exceso de litio, utilizando 6 (negro), 12 (azul) y 42 horas de calcinación (naranja) para su síntesis.

### 3.2 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD

El análisis de los resultados obtenidos por DRX permitió realizar los refinamientos con un mayor conocimiento del sistema. Así, las hipótesis planteadas en las secciones anteriores fueron validadas por este método.

#### 3.2.1 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

En la tabla 4, se presentan los parámetros refinados para cada uno de los cupratos de litio, así como los valores reportados en la literatura, estos últimos son señalados en la tabla como parámetros iniciales, ya que fue con estos con los que fueron inicializados todos los refinamientos hasta llegar a la convergencia.

Parámetros		iniciales	Litio en exceso (%)													
			0	5	10	25	30	40	60							
parámetros de red	a	3.66153	3.66082(2)	3.66049(2)	3.66025(2)	3.66038(2)	3.66060(3)	3.66013(3)	3.66032(4)							
	b	2.86022	2.86169(2)	2.86182(2)	2.86204(1)	2.86262(2)	2.86302(2)	2.86226(3)	2.86304(3)							
	c	9.39258	9.39114(6)	9.39045(5)	9.39064(4)	9.39234(6)	9.39246(7)	9.39192(8)	9.39239(8)							
	$\alpha$	90.0	Parámetros No Refinables													
	$\beta$	90.0														
$\gamma$	90.0															
Posiciones atómicas	Li	X	0.5000	Parámetros No Refinables												
		Y	0.0000													
		Z	0.2869								0.2863(6)	0.2837(6)	0.2856(5)	0.2691(8)	0.2584(9)	0.256(1)
	Cu	X	0.0000													
		Y	0.0000													
		Z	0.5000													
	O	X	0.0000													
		Y	0.0000													
		Z	0.3578								0.3575(2)	0.3580(2)	0.3580(2)	0.3612(3)	0.3659(3)	0.3666(3)
Ocupación	Li	0.2500	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250	0.250							
	Cu	0.1250	0.108(1)	0.105(1)	0.107(1)	0.054	0.038(0)	0.036(0)	0.026(0)							
	O	0.2500	0.235(4)	0.243(4)	0.234(3)	0.154(2)	0.115(1)	0.112(2)	0.075(1)							
$B_{\text{isotrópico}}$	Li	-	2.854(2)	3.398(2)	2.710(2)	14.5(4)	21.2(5)	24.3(6)	35.6(8)							
	Cu	-	1.154(2)	1.148(2)	0.987(2)	1.58(2)	1.97(3)	2.12(3)	2.44(4)							
	O	-	1.657(6)	2.357(7)	1.627(7)	4.5(1)	5.5(1)	6.3(1)	5.6(1)							

Tabla 4. Resultados del refinamiento Rietveld y el valor de los parámetros iniciales de acuerdo a lo reportado en la literatura para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Los números en paréntesis se refieren a la incertidumbre en la última cifra. La ocupación se encuentra reportada como el cociente entre la máxima multiplicidad y el sitio Wyckoff.

Dentro de los resultados obtenidos de los refinamientos, existen ciertas tendencias en algunos parámetros que gracias al análisis previo pueden dar idea de qué es lo que está ocurriendo a medida que se incorpora el litio en exceso. Primeramente, es evidente la disminución de la ocupación para el caso del cobre, que va de 0.125 (ocupación total) a 0.026 (20.8% de sitios ocupados) lo que nuevamente reforzaría la hipótesis de una sustitución de litio por cobre. Sin embargo, hay parámetros con valores muy altos en referencia a lo reportado, tal es el caso del factor térmico isotrópico ( $B$ ), que llega a tomar valores muy altos para el caso del litio. Esto se puede interpretar como una gran incertidumbre al momento de definir la posición de equilibrio para este átomo, puesto que este factor térmico forma parte de la expresión para definir el desplazamiento medio cuadrático de la siguiente forma:

$$B_i = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle_i \quad \text{ecuación 3.2}$$

Donde  $\langle u^2 \rangle_j$  es la desviación media cuadrática en  $\text{Å}^2$  dado para el  $j$ -ésimo átomo desde su posición de equilibrio ( $x, y, z$ ). Todo esto considerando una probabilidad igual del átomo para moverse en cualquier dirección dentro del radio de una esfera. El valor de  $B$  se



encuentra regularmente entre 0.5 y 1 Å<sup>2</sup> para la mayoría de los compuestos inorgánicos y algunos compuestos de coordinación; entre 1 y 3 Å<sup>2</sup> para compuestos orgánicos y organometálicos. Sin embargo, para compuestos con moléculas o átomos intercalados sin enlaces formales, este valor puede extenderse a 10 Å<sup>2</sup> o más [37]. El hecho de que los valores de  $B$  sean tan altos podría sugerir el intercalamiento de especies tipo  $\text{Li}_2\text{O}$  dentro de la estructura del cuprato, lo que al mismo tiempo estaría de acuerdo con el ambiente paramagnético del litio observado en RMN.

Los parámetros de red no tuvieron cambios significativos como se puede ver en la figura 23. Sin embargo, es interesante observar que para el caso del parámetro  $a$  parece haber una tendencia de disminución en función de la cantidad de litio en exceso, la cual cambia a partir del cuprato de litio con 10% de exceso, en donde parece haber una estabilización de dicho parámetro. A pesar de que los cambios en el parámetro  $a$  son muy pequeños, al analizar los cambios para los parámetros  $c$  y  $b$  se puede ver que de manera general hay un incremento de ambos valores a medida que la cantidad de litio aumenta hasta un 30% en donde nuevamente parece haber una estabilización. Todo esto parece indicar que el límite de solubilidad podría estar cerca para estos cupratos de litio con concentraciones superiores al 30% de exceso de litio.

---

<sup>37</sup> K. Pecharsky and P. Zavalij, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Springer 2<sup>nd</sup> edition, 2009

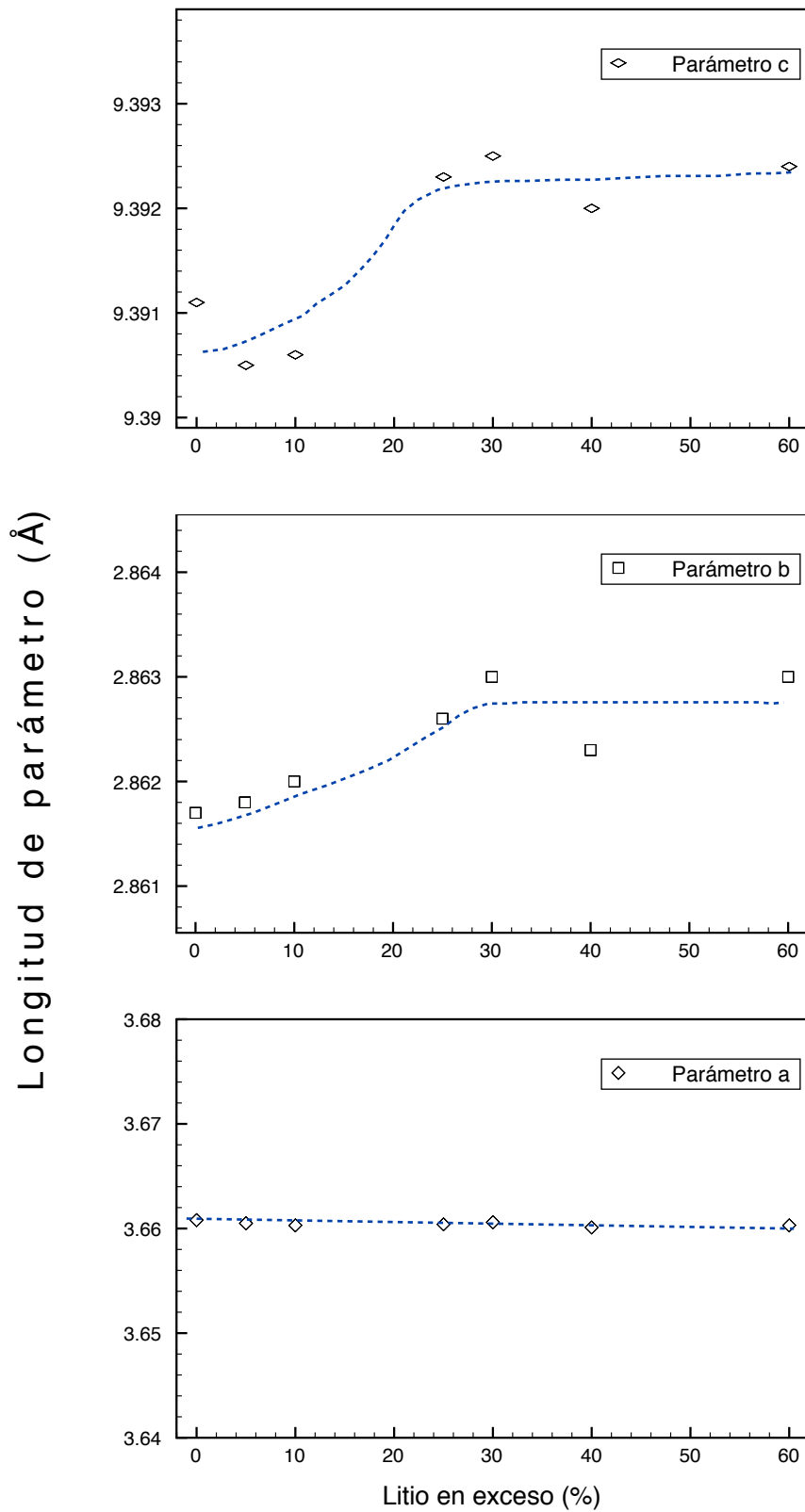


figura 23. Cambios en los parámetros de red de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en función de la concentración de litio en exceso.

Hay que mencionar que los ajustes realizados para los cupratos de litio no tuvieron muy buenos residuos, de hecho el ajuste se hacia cada vez más complicado cuanto más litio en exceso había. Inicialmente se tenía un  $R_{\text{wp}} = 16$  con  $\chi^2 = 4$  hasta llegar a valores de  $R_{\text{wp}} = 21$  con  $\chi^2 > 11$  para las muestras con más litio (tabla 5). El principal problema era encontrar como ajustar la reflexión principal del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  y aunque para todos los refinamientos se siguió la misma estrategia de refinamiento, y se empezó con los mismos valores iniciales, a medida que la intensidad de la reflexión (101) del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  se incrementaba, era más complicado llegar a la convergencia.

Litio en exceso (%)	$R_{\text{wp}}$	$\chi^2$
0	16.1	4.41
5	16.0	4.20
10	14.8	4.20
25	18.4	7.00
30	19.3	8.97
40	21.3	11.4
60	20.3	12.6

Tabla 5. Residuos obtenido del refinamiento Rietveld para los cupratos de litio en función de la concentración de litio.

Los cambios estructurales observados mientras la concentración de litio aumentaba en las muestras, fueron cuantificados por este método, considerando la deformación en los poliedros formados por los átomos de litio y oxígeno. En la figura 24, se presenta de forma gráfica el cambio de dichos poliedros y su efecto dentro de la celda cristalina. Es importante resaltar el decremento en el ángulo que define la cavidad en la cual se había propuesto una ocupación de especies  $\text{Li}_2\text{O}$  o incluso de átomos de litio coordinados parcialmente con los átomos de oxígeno vecinos. El valor del ángulo señalado en la figura pasa de  $140^\circ$  para la muestra estequiométrica hasta  $105.94^\circ$  para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 60% de exceso de litio, esto corresponde a una disminución en el ángulo de más del 24%. Sin embargo, es importante señalar que al analizar estos resultados se observa que el cambio en este ángulo no se genera por una reducción en la distancia entre átomos de oxígeno (en dirección del eje  $a$ ), sino que se debe al movimiento de la coordenada  $z$  de los átomos de litio, lo que se traduce, tal como se puede observar en la figura 24, en un incremento

en el volumen de la cavidad que contribuiría a que se pudieran contener especies químicas de litio; pero que además tiene como consecuencia la disminución de la distancia entre litio y oxígeno en la dirección  $b$  de la celda. Esta distancia litio-oxígeno inicialmente de 1.967Å para la muestra estequiométrica, disminuye a 1.687Å para el cerámico con 60% de exceso de litio. Este acercamiento entre átomos de litio y oxígeno concuerda con el cambio en el ambiente químico observado en los resultados de RMN en donde la señal a 360 ppm corresponde a litio en ambiente químico diferente en relación con el observado a 0 ppm. Es importante señalar que existe una distancia reportada <sup>[38]</sup> para otro cuprato que es muy similar a la determinada por este método. Para el caso del  $\text{Li}_3\text{CuO}_3$  la distancia para los mismos átomos litio-oxígeno es de 1.485Å, lo que sustenta el resultado obtenido por el refinamiento para la muestra con 60% de exceso de litio. En la tabla 6, se muestran las distancias Li - O, así como la coordinación para los diferentes compuestos Li-Cu-O.

Código ICSD <sup>[38]</sup>	Fórmula	Distancias Li-O (Å)			Coordinación	
					Li-O	Cu-O
282		1.874	1.972	2.139	4	2
40156	$\text{LiCuO}$	1.962	2.017		4	2
49755		1.801	2.048	2.115	4	2
69051		2.059	2.079		5	4
71221	$\text{LiCu}_2\text{O}_2$	2.070	2.087		5	4
71683		2.015	2.058	2.195	5	4
69052	$\text{LiCu}_3\text{O}_3$	1.987	1.995		4	4
66509		1.865	1.955		4	4
73602	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{O}_4$	1.937	2.028	2.293	4	4
79978	$\text{LiCuO}_2$	2.123	2.193		4	2
4201	$\text{Li}_3\text{CuO}_3$	1.485	1.910	2.093	4	4

Tabla 6. Distancias y coordinaciones Li - O para los diferentes compuestos de Li-Cu-O.

<sup>38</sup> H. N. Migeon, A. Courtois, M. Zanne, C. Gleitzer and J. Aubry, *Revue de Chimie Minerale*. 12, 203 (1975)

<sup>39</sup> International Crystal Structure Database

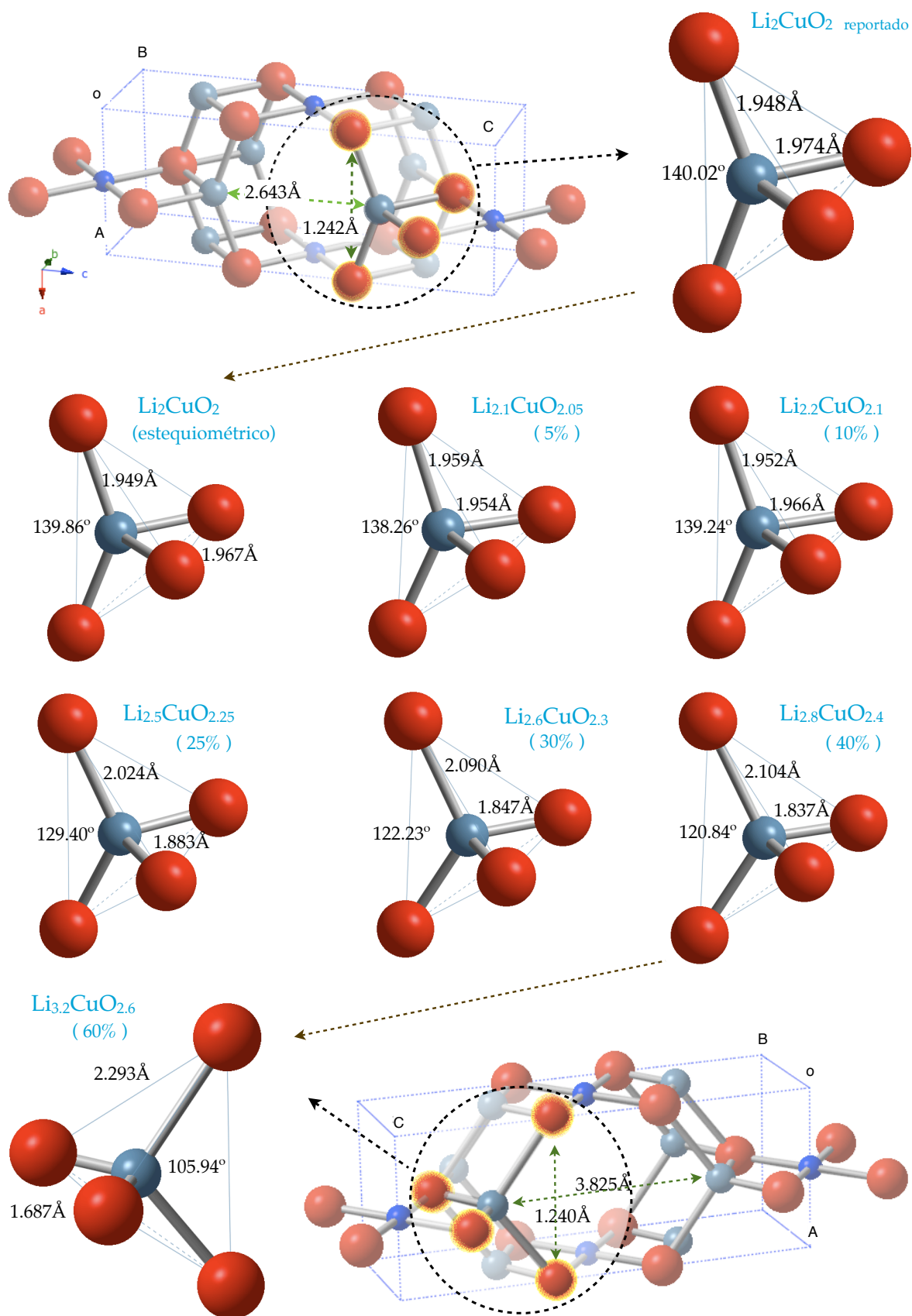


figura 24. Poliedros formados por la coordinación átomos de litio-oxígeno en función de la concentración de litio. Las distancias que corresponden al hueco están definidas considerando el límite de los radios iónicos reportados. Las esferas rojas representan a los átomos de oxígeno, las azules a los de cobre y las grises a los átomos de litio.

Como una forma de validar las distancias de enlace determinadas a través del refinamiento, se empleó el método de enlace valencia basándose en la publicación de N. E. Brese y M. O'Keeffe [40], de donde se tomó el parámetro de enlace-valencia para el enlace litio-oxígeno, el cálculo fue auxiliado con un programa proporcionado por el Dr. Lauro Bucio. En la tabla 7, se reportan los valores calculados para la valencia del litio en los diferentes materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ , adicionalmente se calculó el valor para la valencia del litio en la estructura  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  reportada. Estos resultados permiten verificar los resultados obtenidos en el refinamiento por lo que resulta claro ver que a medida que la cantidad de litio se incrementa en los cerámicos, la valencia se aleja de lo que es su valor real. Las variaciones entre la valencia reportada y las calculadas parecen no ser muy grandes. Sin embargo, para el caso del cuprato de litio con 60% de exceso, existe una variación muy grande, resultado de la falta de consideraciones que permitieran modelar lo que ocurre con tal cantidad de litio en exceso.

Cuprato de litio $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$	Valencia de Litio (+)
$\text{Li}_2\text{CuO}_2$ Reportado	1.05
con 0% de exceso de Li	1.06
con 5% de exceso de Li	1.06
con 10% de exceso de Li	1.06
con 25% de exceso de Li	1.09
con 30% de exceso de Li	1.08
con 40% de exceso de Li	1.09
con 60% de exceso de Li	1.31

Tabla 7. Valencias para el catión de litio calculadas por el método de enlace-valencia en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  y en el cuprato de litio reportado.

<sup>40</sup> N. E. Brese and M. O'Keeffe, Acta Cryst. B47, 192 (1991)

### 3.2.2 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POST-SÍNTESIS

Las muestras con tiempos de calcinación post-síntesis de 8 y 16 horas para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 30% de exceso de litio ( $\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$ ) fueron igualmente refinadas. Durante el refinamiento, se observó una mejora considerable en el ajuste. A mayor tiempo de calcinación menor residuo, en la tabla 8, se reportan los residuos obtenidos y se comparan con los resultados para el cuprato de litio sin calcinación posterior a la síntesis.

Tiempo de calcinación posterior a la síntesis (h)	$R_{wp}$	$\chi^2$
0	19.8	9.45
8	15.8	3.78
16	15.9	3.60

Tabla 8. Residuos obtenido del refinamiento Rietveld para  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis.

El hecho de que el refinamiento haya mejorado, implica que el modelo utilizado para el ajuste es más cercano al observado. Por lo tanto, los cupratos de litio con tiempos de calcinación post-síntesis, son estructuralmente similares al  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  reportado, a diferencia de los cupratos de litio obtenidos sin esta variable de calcinación. Como se puede observar en la tabla 9, el valor de los parámetros refinados para estos cupratos con tratamiento térmico, vuelven a ser cercanos a los reportados. Por otro lado, los valores del factor térmico isotrópico vuelven a estar dentro del intervalo aceptable, dando así una menor incertidumbre para determinar la posición de los átomos. Otro parámetro que cambio la tendencia observada en los refinamientos anteriores, es la ocupación para el litio, este parámetro incluso disminuyó ligeramente, sugiriendo así una deficiencia en iones de litio.

Es importante recordar que los cupratos con tratamiento térmico fueron obtenidos a partir del cuprato con 30% de exceso de litio y 36 horas de calcinación a  $800^\circ\text{C}$ , el cual también es comparado en la tabla.

Parámetros		iniciales	Tiempo de calcinación pos-síntesis de $\text{Li}_{2.6}\text{CuO}_{2.3}$						
			0 horas	8 horas	16 horas				
parámetros de red	a	3.66153	3.6606 (3)	3.6606 (2)	3.6606 (2)				
	b	2.86022	2.8630 (2)	2.8623 (2)	2.8623 (2)				
	c	9.39258	9.3924 (7)	9.3917 (5)	9.3916 (5)				
	$\alpha$	90.0	Parámetros No Refinables						
	$\beta$	90.0							
	$\gamma$	90.0							
X	0.5000								
Posiciones atómicas	Li	Y	0.0000	Parámetros No Refinables					
		Z	0.2869				0.2684 (9)	0.2892 (6)	0.2824 (6)
		Cu	X				0.0000		
	Y		0.0000						
	Z		0.5000						
	O	X	0.0000	Parámetros No Refinables					
		Y	0.0000						
		Z	0.3578				0.3636 (3)	0.3558 (2)	0.3590 (2)
	Ocupación	Li	0.2500				0.250	0.245 (1)	0.245 (1)
Cu		0.1250	0.038 (0)	0.103 (1)	0.107 (1)				
O		0.2500	0.115 (1)	0.250	0.250				
$B_{\text{isotrópico}}$	Li		21.2 (5)	3.220 (2)	2.795 (2)				
	Cu		1.97 (3)	1.200 (2)	1.084 (2)				
	O		5.5 (1)	2.820 (6)	2.199 (6)				

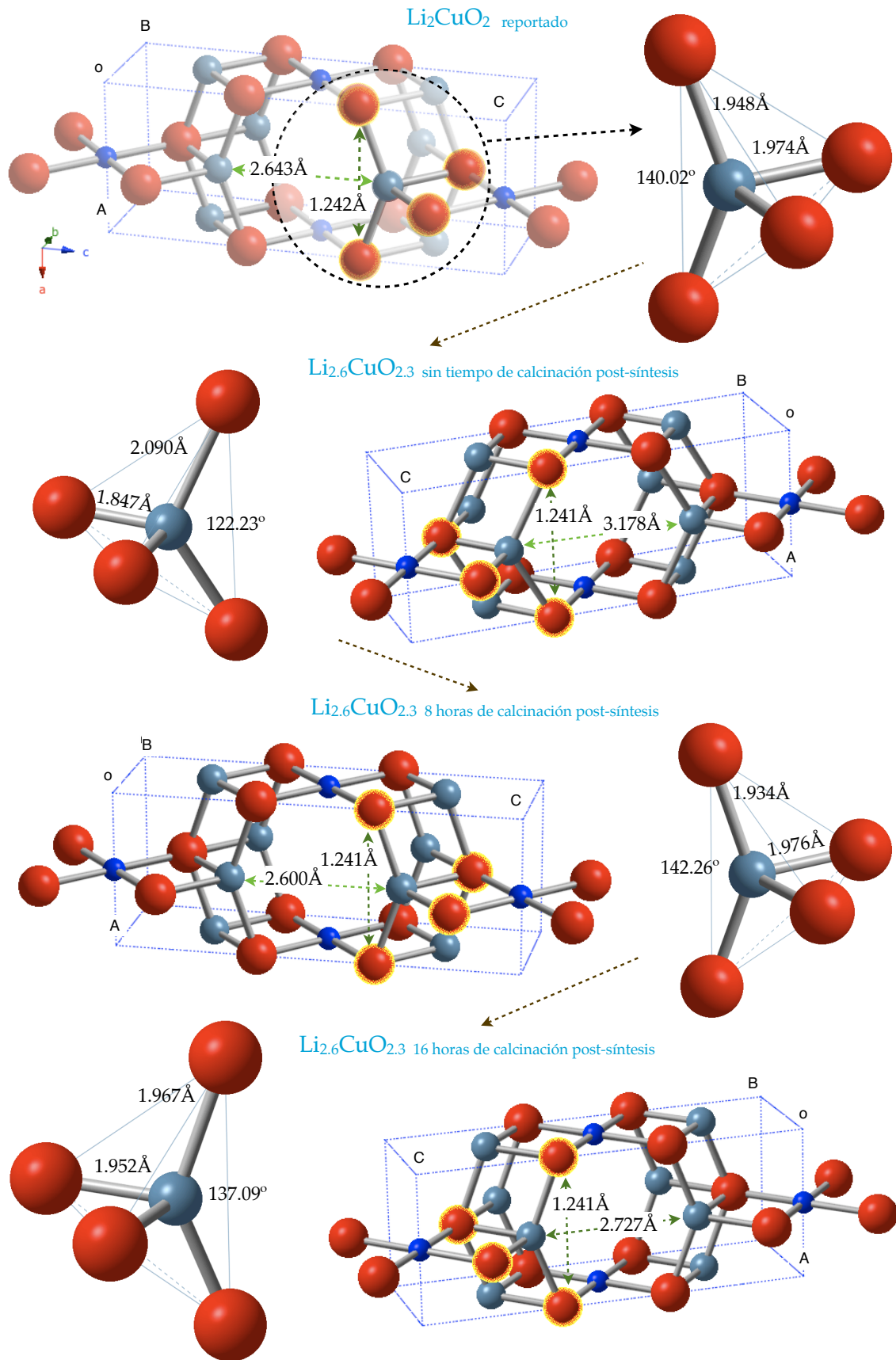
Tabla 9. Resultados del refinamiento Rietveld y el valor de los parámetros iniciales de acuerdo a lo reportado en la literatura para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Los números en paréntesis se refieren a la incertidumbre en la última cifra.

De igual forma que para los cupratos en función de la concentración de litio, los poliedros formados por los átomos de litio y oxígeno, fueron modelados utilizando los resultados del refinamiento por el método de Rietveld. En la figura 25, se puede observar como la celda del cuprato de litio sintetizado con 30% de exceso de litio, e inicialmente calcinado durante 36 horas, regresa a tener parámetros muy similares a los reportados, sólo cuando el tiempo de calcinación posterior a la síntesis se incrementa (8 y 16 horas). Es decir, sólo cuando los efectos producidos por la incorporación de litio son eliminados por el incremento de energía que permite el reacomodo de los átomos. Esto último permite concluir que tal como se había observado en los resultados de DRX, la reflexión (101) aumenta su intensidad como un resultado de la deformación de la red cristalina del cuprato de litio. Específicamente, una deformación en el volumen de los espacios interlaminares en la estructura del cuprato, lo que nuevamente concuerda con la idea de la incorporación de especies químicas en estas cavidades. Así mismo, el cambio en las ocupaciones para el cobre y el oxígeno son un factor importante.

La evolución del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 30% de exceso y 36 horas de calcinación, inicia con valores muy diferentes a los reportados en la literatura, el ángulo de la cavidad muestra, un decremento que va de  $140^\circ$  para el reportado, a  $120^\circ$  para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 30% de exceso



de litio, con lo que el volumen de la cavidad se incrementa y disminuye la distancia litio-oxígeno en la dirección b. Estos cambios comprueban la reversibilidad del proceso de incorporación de litio en la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Puesto que, tal como se puede apreciar en la figura 25, al incrementar el tiempo de calcinación post-síntesis, los valores para el ángulo y las distancias litio-oxígeno en dirección a y b, pasan de  $120^\circ$ ,  $2.090\text{\AA}$  y  $1.847\text{\AA}$  respectivamente hasta regresar a valores de  $137.09^\circ$ ,  $1.967\text{\AA}$  y  $1.952\text{\AA}$  para el mismo cuprato de litio con 30% de exceso de litio, pero con 16 horas de calcinación post-síntesis. Es importante señalar que las distancias encontradas en este cuprato con tratamiento térmico, no tienen una variación mayor al 2% con respecto a los reportados para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .



z

figura 25. Poliedros formados por la coordinación átomos de litio-oxígeno en el  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis.

Las distancias de enlace determinadas a través del refinamiento de estos materiales también fueron verificadas con el método de enlace-valencia, en donde se encontró, como se puede ver en la tabla 10, que la valencia correspondiente al litio al considerar las distancias determinadas para el cuprato con 16 horas de calcinación post-síntesis, fue exactamente la misma que la reportada, 1.05. Este resultado refuerza la conclusión de una recuperación de la estructura inicialmente modificada por la incorporación de litio en exceso.

Cuprato de litio	Valencia de Litio (+)
Reportado	1.05
sin calcinación post-síntesis	1.08
con 8 horas de calcinación post-síntesis	1.07
con 16 horas de calcinación post-síntesis	1.05

Tabla 10. Valencias para el  $\text{Li}^+$  calculadas por el método de enlace-valencia en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación posterior a la síntesis.

### 3.2.3 MODELADO DEL $\text{Li}^+$ EN POSICIONES DE $\text{Cu}^{2+}$ EN LA ESTRUCTURA $\text{Li}_2\text{CuO}_2$

Hasta este punto, los resultados parecen estar más de acuerdo con la hipótesis de la ocupación de las cavidades dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Sin embargo, la sustitución de cobre por litio continua siendo una posibilidad, puesto que incluso existen reportes de estructuras de litio, cobre y oxígeno, donde este fenómeno tiene lugar, tal es el caso del  $\text{LiCu}_3\text{O}_3$  [41].

Aprovechando las herramientas que ofrece el método de Rietveld, se hizo un modelado del sistema considerando que el cobre podía compartir posiciones con átomos de litio, para esto se inicio el cálculo con un valor muy pequeño de litio dentro de la estructura, teniendo en cuenta la restricción de la máxima ocupación permitida para el sitio Wyckoff

<sup>41</sup> S. J. Hibble, J. Koehler, A. Simon and S. Paider, Journal of Solid State Chemistry. 88, 534 (1990)

2b del cobre. Los resultados mostraron una alta aceptación para el litio dentro de la posición del cobre, de tal forma que los valores de ocupación prácticamente se invirtieron dejando la mayor parte para los átomos de litio y casi nada para los de cobre. Además, el factor térmico para este átomo de litio incluido es muy pequeño ( $0.642\text{\AA}^2$ ), lo que también habla de la buena aceptación de este elemento en dicho sitio (tabla 11). Sin embargo, el problema de los valores para el factor térmico isotrópico no mejora para el átomo de litio principal y ahora ocurre también para el cobre, aunque mejoraron los residuos para el refinamiento, no fueron suficientes para considerarlo terminado ( $R_{wp} = 19.8$  sin considerar la sustitución y  $R_{wp} = 19.0$  considerándola). A continuación, se presentan los resultados de este refinamiento para el cuprato con 30% de exceso de litio.

Parámetros		iniciales	30%_36H	
parámetros de red	a	3.66153	3.6606	
	b	2.86022	2.8630	
	c	9.39258	9.3923	
	$\alpha$	90.0	No Refinable	
	$\beta$	90.0		
	$\gamma$	90.0		
Posiciones atómicas	Li	X	0.5000	
		Y	0.0000	
		Z	0.2869	0.261
	Cu	X	0.0000	No Refinable
		Y	0.0000	
		Z	0.5000	
	O	X	0.0000	No Refinable
		Y	0.0000	
		Z	0.3578	
Ocupación	Li	0.2500	0.25	
	O	0.2500	0.078	
	Cu	0.1250	0.013	
	Li	0	0.237	
$B_{iso}$	Li	-	27.703	
	Cu	-	17.880	
	O	-	4.601	
	Li	-	0.642	

Tabla 11. Resultados del refinamiento Rietveld para el cuprato de litio con 30% de exceso de litio considerando una posición Wyckoff 2b del cobre compartida con litio. En las celdas sombreadas se resalta la ocupación de ambos átomos para dicha posición.

Este mismo refinamiento considerando una posición compartida para el litio y el cobre fue realizada para los cupratos con tiempo de calcinación post-síntesis de 8 y 16 horas. Sin embargo, el refinamiento se volvía tan inestable, que empezaba por disminuir la

ocupación de la posición compartida del litio y abortaba antes de poder converger hacia alguna solución. Esto habla de la poca aceptación del sistema “original  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ ” a incluir átomos de litio en posiciones de cobre, pero al mismo tiempo valida los resultados descritos en esta sección en donde el refinamiento mejoró.

### 3.3 FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

#### 3.3.1 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

A pesar de que la resolución de la técnica ( $\pm 0.05 \text{ \AA}$ ), no permite identificar exactamente en dónde se encuentran las distancias de enlace presentes en el material, es posible determinar de forma cualitativa el orden dentro de la red cristalina, tanto a corto como a largo alcance. En la tabla 12 se presentan las distancias de enlace reportadas para el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ .

Pares atómicos	Distancia de enlace ( $\text{Å}$ )
Cu-O [x4]	1.9577 (6)
Li-O [x2]	1.948 (1)
[x2]	1.974 (2)
O-O [x1]	2.8628 (0)
[x2]	2.671 (1)
Cu-Cu	2.8628 (0)

Tabla 12. Distancias de enlace para los diferentes pares atómicos reportados en la estructura  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Los número entre corchetes se refieren al número de enlaces por celda unidad; así mismo, los número entre paréntesis corresponden a la incertidumbre asociada a la última cifra decimal.

En la figura 26 se muestran las FDR para los cupratos de litio, estequiométrico y con 30 y 60% de exceso de litio, en donde se observa un pico muy ancho entre 1 y 3  $\text{Å}$ , el cual aparentemente está formado por tres picos alrededor de 1.6, 2.1 y 2.6  $\text{Å}$ , éste traslape de las señales indica el amplio intervalo de distancias de enlace y por lo tanto, un desorden en este intervalo de distancias. Sin embargo, los picos observados a distancias mayores muestran claramente una mejor definición y un menor ancho. Esto significa que el litio en exceso sólo modifica el ordenamiento de los átomos a primeros vecinos, ya que como se

puede observar en la figura 26, mientras mayor es la cantidad de litio en exceso, la distribución de distancias de enlace parece ser más amplia y con picos menos definidos. Es claro ver que la muestra estequiométrica presenta un pico bien definido en 2.1 Å mientras que las muestras con exceso de litio no tienen máximos fácilmente identificables. Este resultado concuerda con lo observado en el refinamiento, en donde los altos valores del factor térmico isotrópico fueron traducidos como una alta incertidumbre para determinar la posición de los átomos de litio, en pocas palabras el nivel de desorden se incrementa a medida que la cantidad de litio aumenta.

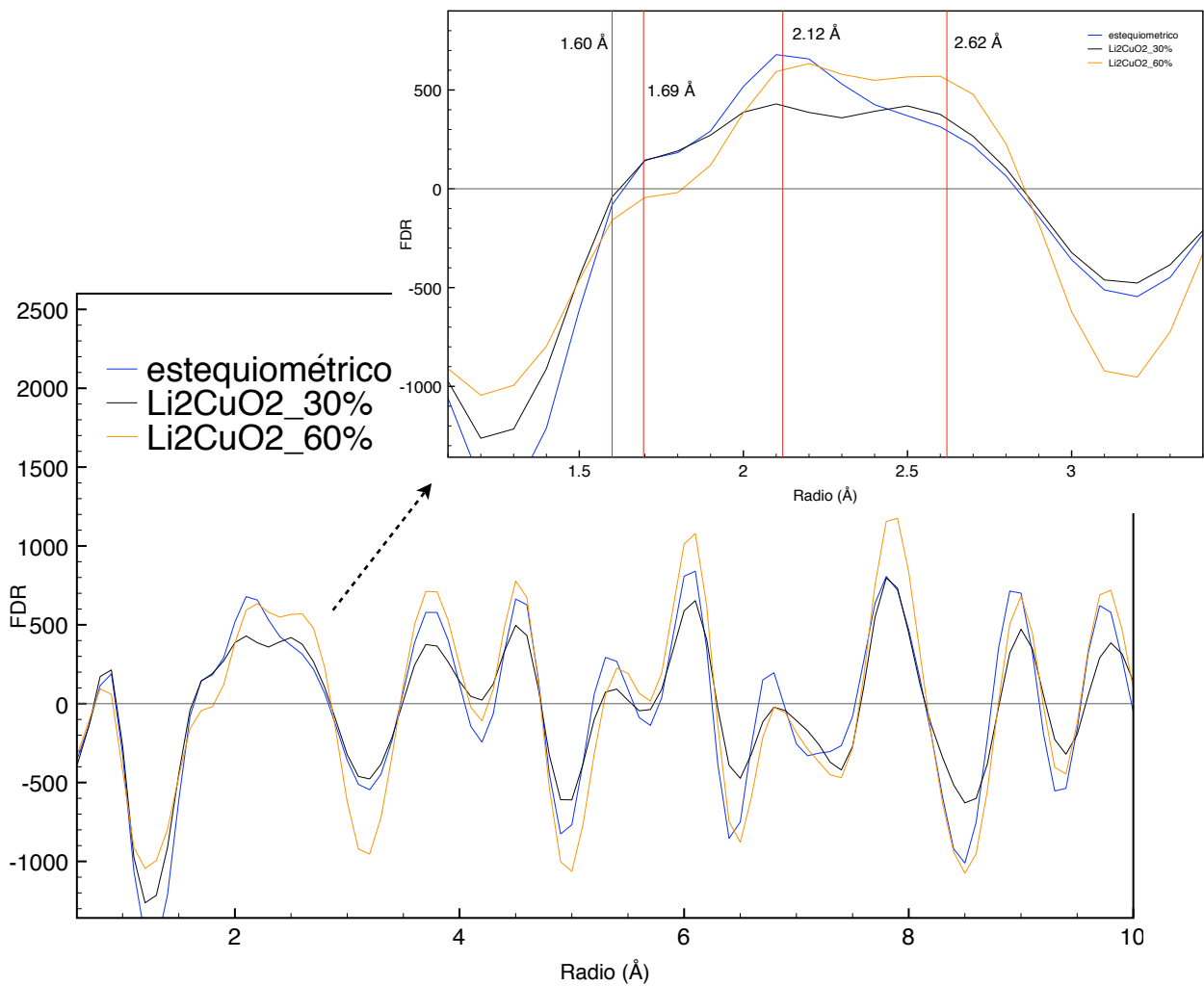


figura 26. Resultados de las funciones de distribución radial para los cupratos de litio en función de la concentración de litio.  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  estequiométrico (azul), con 30% de exceso (negro) y 60% de exceso (naranja).

### 3.3.2 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POST-SÍNTESIS

Los resultados del refinamiento Rietveld y de DRX obtenidos para el análisis de los cupratos de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis, presentan una recuperación de la estructura reportada de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , a medida que el tiempo de calcinación se incrementa. En la figura 27, nuevamente se puede observar como es que la calcinación posterior a la síntesis favorece el reordenamiento de la estructura que inicialmente fue modificada por la adición de litio (30% de exceso). Tal y como se podía esperar, a mayor tiempo de calcinación post-síntesis el orden a corto alcance se recupera. En la figura 27, se observa como los picos entre 1 y 3 Å que para la muestra sin calcinación post-síntesis se encuentran fusionados en una amplia distribución de distancias de enlace, para el caso del cuprato con 16 horas de calcinación post-síntesis prácticamente se desdoblan, permitiendo identificar claramente cada uno de ellos.

Un aspecto interesante en el análisis de los resultados de FDR, es el hecho de que en el momento de que las distancias de enlace entre 1.6 y 3 Å se definen con la calcinación post-síntesis, las intensidades de las distancias mayores se ven incrementadas. Esto indica que el ordenamiento ocurre en todo el material, y es por eso que el refinamiento tiene mejores resultados.

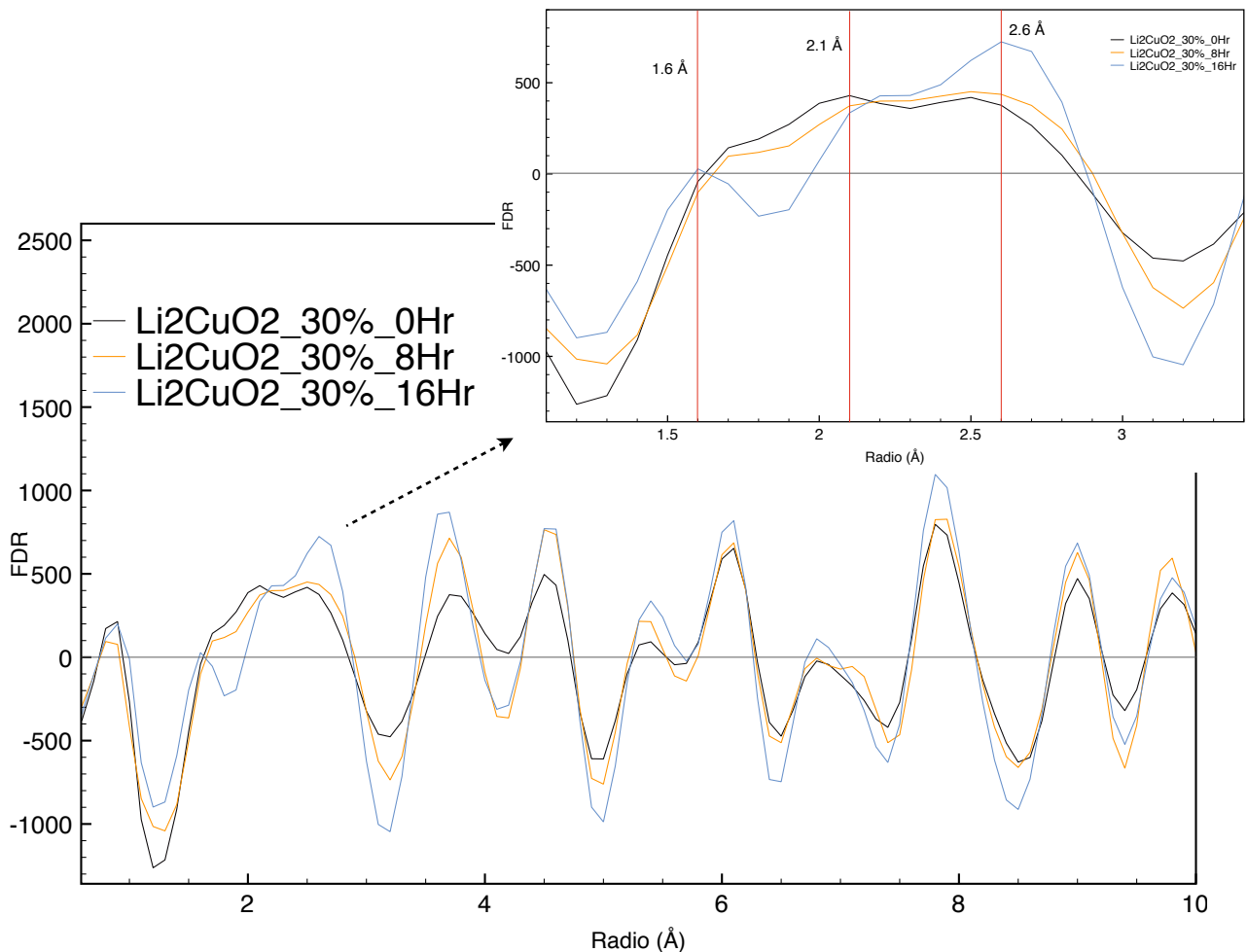


figura 27. Resultados de las funciones de distribución radial para los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis. Sin calcinación post-síntesis (negro), con 8 (naranja) y 16 horas de calcinación posterior a la síntesis (azul).

### 3.4 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

#### 3.4.1 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

Los resultados de RMN para los cupratos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en función de la cantidad de litio difieren de los obtenidos en el trabajo previo [42], en donde se podía apreciar la tendencia del incremento de la señal en 360 ppm a medida que la cantidad de litio se incrementaba (ver capítulo 1). Sin embargo, hay que recordar que el proceso de síntesis empleado en este trabajo implica seis veces más tiempo de calcinación en comparación con el trabajo previo. Esta variable del tiempo de calcinación es la causa de que tal como se puede observar en la figura 28, la intensidad de la señal en 360 ppm que inicialmente se atribuyó al litio en exceso, varíe sin relación con la concentración de litio.

<sup>42</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, Journal of Physics and Chemistry A. 113 (1), 193 (2009)



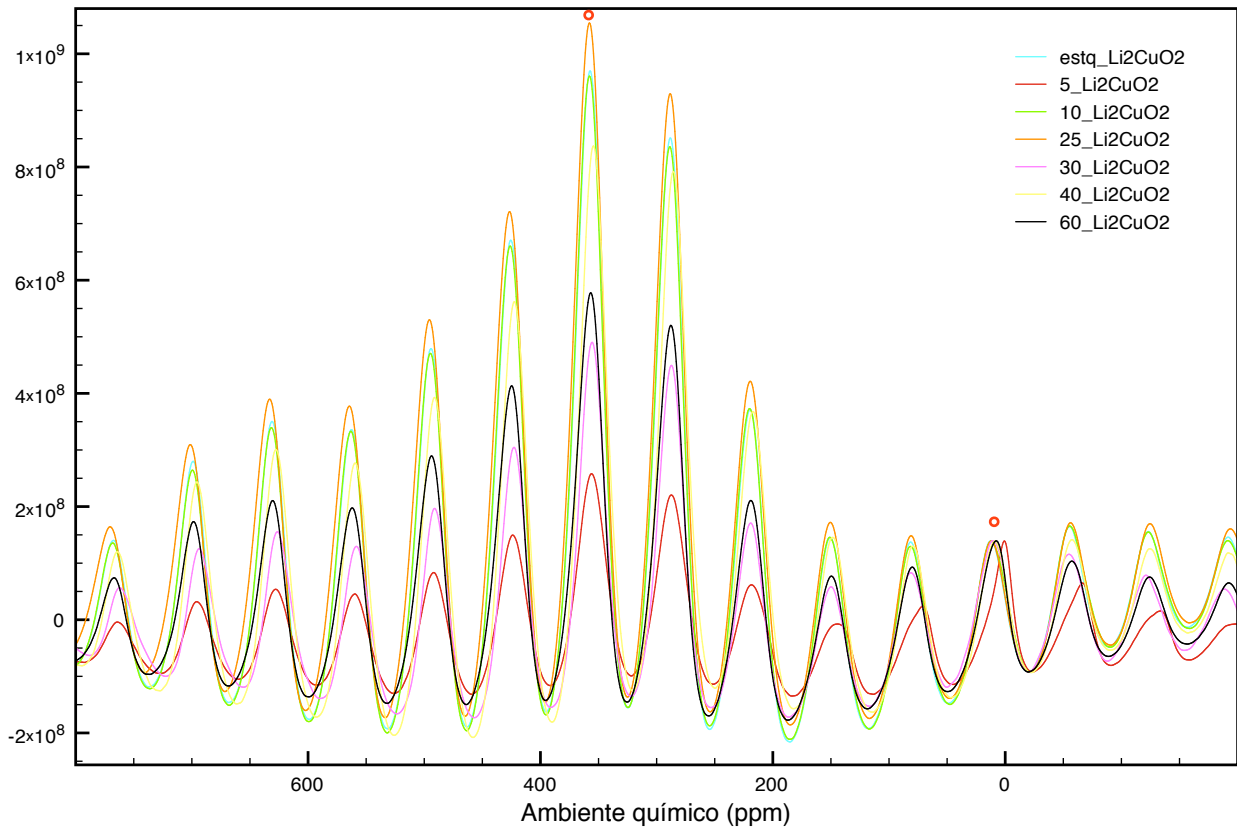


figura 28. Espectros de RMN de litio presente en los cupratos de litio en función de la concentración de litio. Las señales marcadas ( ° ) corresponden a los sitios para el litio en los materiales:  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  estequiométrico (azul), con 5% de exceso de litio (rojo), 10% (verde), 25% (naranja), 30% (morado), 40% (amarillo) y 60% de exceso de litio (negro)

Para explicar cómo es que la intensidad de la señal observada en 360ppm no corresponde a la cantidad de litio en exceso, hay que considerar que la difusión del litio está en función de la cantidad de energía presente; para el caso de esta tesis, los reactivos fueron calcinados durante 36 horas a  $800^\circ\text{C}$ , con lo que se provocó que parte del litio en exceso ocupe las posiciones que en RMN son observadas en 360ppm. Sin embargo, el resto del litio tiende a difundir a la superficie del cerámico, este proceso de difusión hacia la superficie también depende del tamaño de partícula, así como de la concentración de litio en exceso. Este último factor incluso podría estar impidiendo la difusión. Puesto que, los resultados muestran que con excepción de  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 5% de exceso de litio, los cupratos de litio con mayor intensidad en la señal a 360ppm corresponden a los materiales  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  con 0, 10 y 25% de exceso de litio, es decir, los materiales con menor cantidad de litio. Así mismo, los materiales con menor intensidad en la misma señal corresponden a los materiales con 30, 40 y 60% de exceso de litio. Esto parece indicar que con pequeñas cantidades de litio en exceso y a estas condiciones de síntesis, es más fácil ocupar estas posiciones medibles en 360ppm. Sin embargo, con concentraciones de litio en exceso mayores al 25%, ocurre una saturación en el sistema

que incluso lleva a desocupar las posiciones observables en 360ppm por RMN, lo que se ve reflejado en una disminución de la intensidad del pico en 360ppm.

El hecho de que las posiciones de litio medibles en 360ppm estén siendo desocupadas para los cupratos con exceso de litio mayor al 25%, no implica que el litio deje de formar parte del cerámico, puesto que los procesos difusivos podrían estar llevando a éste a la superficie del material o cerca de las áreas de interface entre partículas. Incluso, tal y como muestran los resultados de FDR, los enlaces se están formando en un amplio intervalo de distancias, en donde el litio podría quedar en ambientes químicos similares al reportado y generar así señal en 0ppm.

#### 3.4.2 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POST-SÍNTESIS

Es importante tener en cuenta que todas las caracterizaciones previas realizadas sobre estos materiales con calcinación posterior a la síntesis, indican una relajación de la estructura a medida que el tiempo de calcinación post-síntesis se incrementa. En la figura 29, se puede ver como se incrementa la intensidad de la señal en 360ppm, cuando el tiempo de calcinación aumenta. Por lo tanto, este resultado indica que la ocupación de estas posiciones, no es responsable de generar el desorden a corto alcance ni del incremento de la intensidad (101) observada en DRX. Este resultado sugiere que el litio presente en el material, responsable del desorden a corto alcance, es re-ubicado permitiendo el ordenamiento sólo cuando el tiempo de calcinación aumenta (como muestran los resultados de FDR), y que por lo tanto, esta reubicación se realiza en posiciones que generan el incremento de la señal en 360ppm.

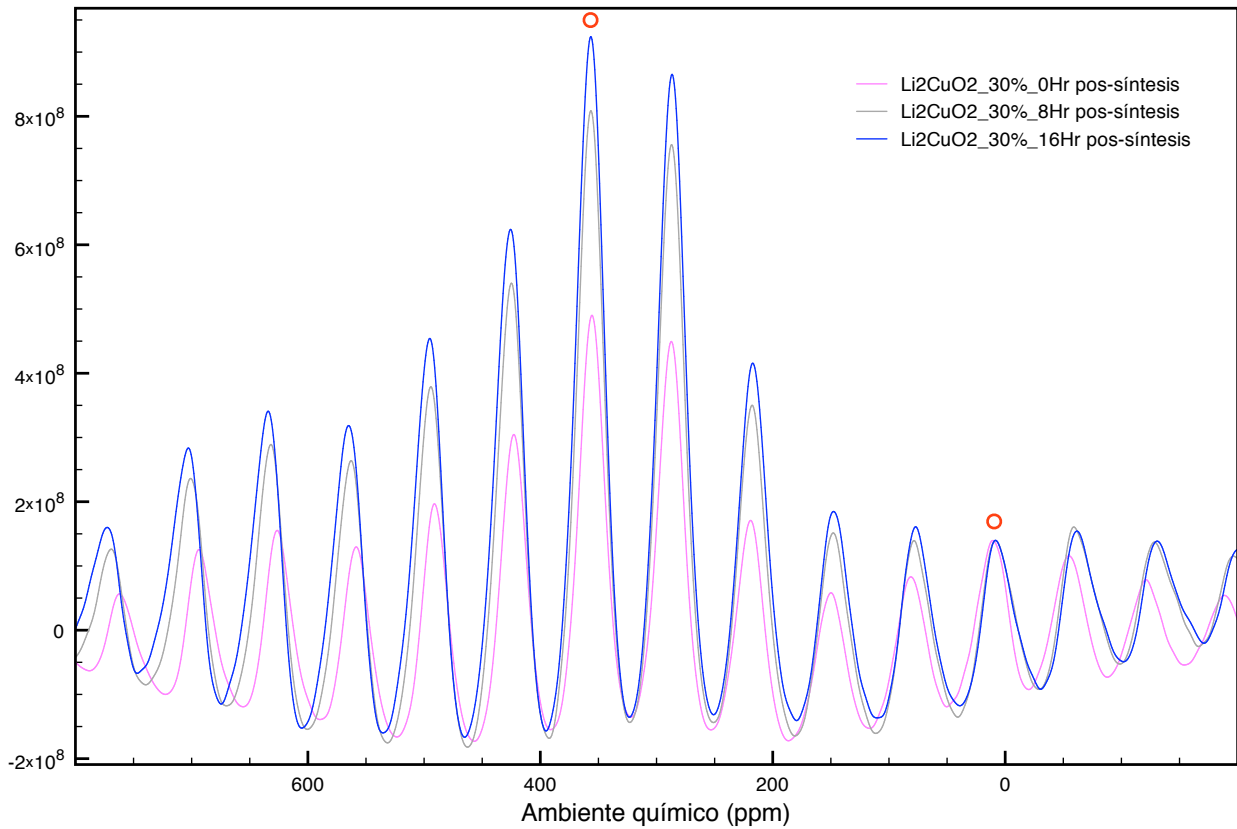


figura 29. Resultados de RMN de litio presente en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis. Las señales marcadas en 0 y 360 ppm corresponden a los sitios para el litio en el cuprato de litio sin calcinación posterior a la síntesis (morado), así como los materiales con 8 (gris) y 16 horas de calcinación post-síntesis (azul).

Como una manera de fortalecer los resultados encontrados en RMN para los cupratos de litio con tiempo de calcinación post-síntesis, se realizó el mismo experimento de calcinación posterior a la síntesis sobre el  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 60% de exceso de litio, el cual fue calcinado durante 8 horas posteriores a las 36 horas de calcinación de síntesis. Los resultados son mostrados en la figura 30, en donde se verifica el comportamiento antes observado con el  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio, con el incremento de la señal en 360ppm a medida que el tiempo de calcinación aumenta.

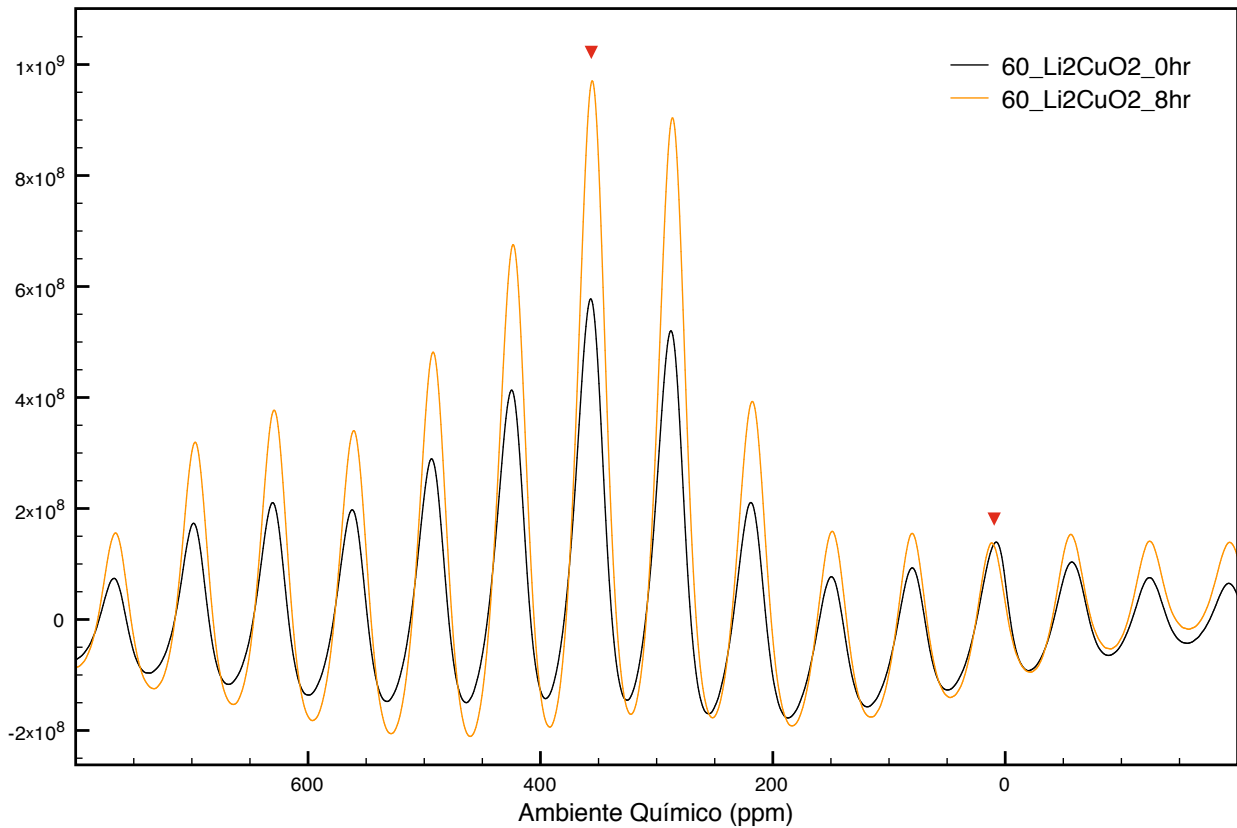


figura 30. Resultados de RMN de litio presente en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 60% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación post-síntesis. El cuprato de litio sin calcinación posterior a la síntesis (negro) y con 16 horas de calcinación post-síntesis (naranja) son presentados.

### 3.4.3 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN

La caracterización de los materiales cambiando el tiempo de calcinación durante la síntesis permitió identificar de manera clara los cambios estructurales cuando la cantidad de energía se incrementa, específicamente, en la abundancia relativa de las posiciones en 0 y 360ppm para el litio. En la figura 31 se muestran los resultados de RMN para los dos cupratos con 30% de exceso de litio, pero sintetizados durante 6 y 36 horas de calcinación. Los resultados presentan un evidente cambio para ambas muestras en donde resalta la disminución de la abundancia de la posición en 360 ppm para la muestra con 6 horas de calcinación, considerando que la señal en 360 ppm para la muestra con 36 horas de calcinación, representa más del doble que para el cerámico sintetizado con 6 horas. Este resultado es congruente si pensamos que el cerámico sintetizado durante 36 horas tuvo mucha más energía que el calcinado por 6 horas. Siendo así, que este exceso de energía permitió la inserción del litio en la posición de 360ppm.

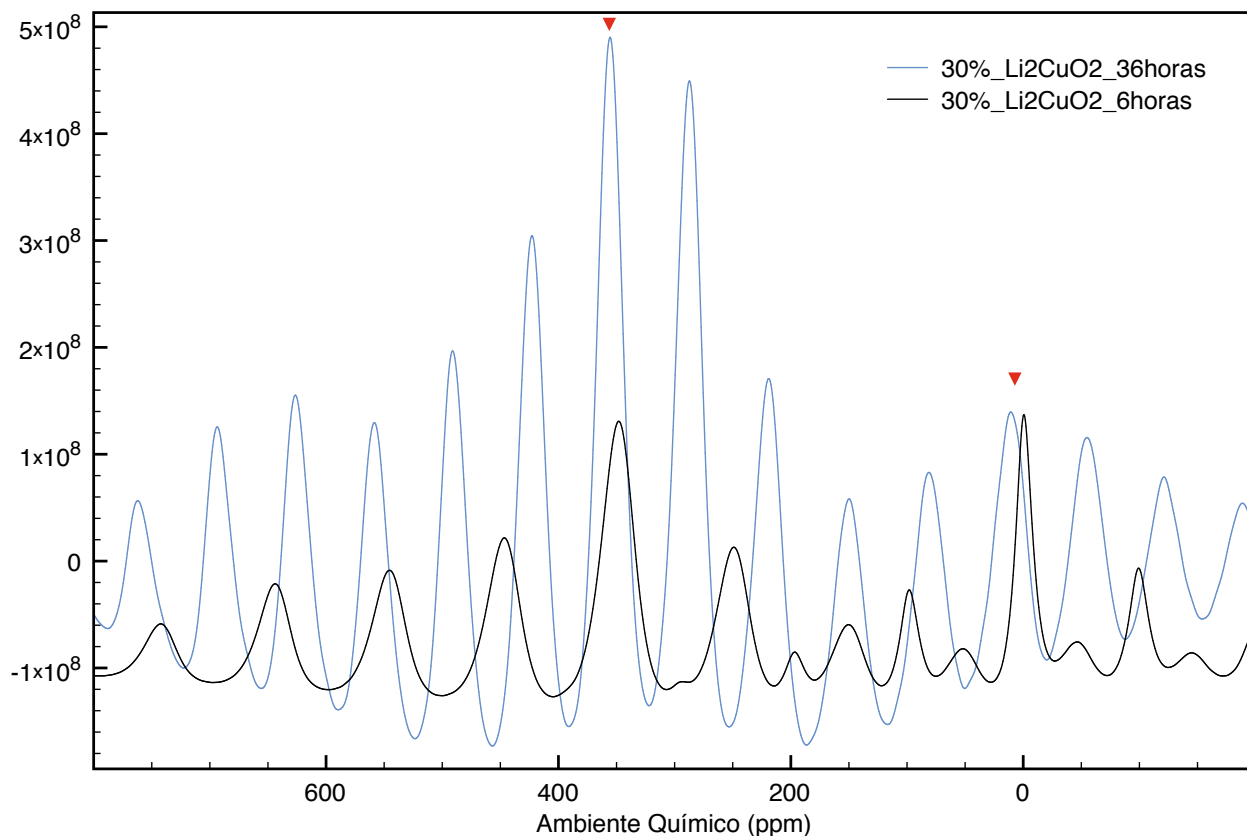


figura 31. Resultados de RMN de litio presente en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio en función del tiempo de calcinación de síntesis. El cuprato de litio sintetizado con 6 horas (negro) y con 36 horas (azul) son presentados.

### 3.5 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

#### 3.5.1 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

El desempeño de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  como cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$ , presentó los mismos procesos en los mismos intervalos de temperatura que en el trabajo previo [43] (ver figura 4). En la figura 32, se puede ver que los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  presentaron dos procesos de absorción, uno superficial a temperaturas bajas ( $300\text{-}450^\circ\text{C}$ ), y otro más a mayor temperatura ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ); esta última absorción a altas temperaturas es atribuida a la absorción de  $\text{CO}_2$  en el volumen del material, puesto que es a estas temperaturas cuando se activa el proceso difusivo del litio, lo que le permite difundir desde sus posiciones estructurales, hasta la superficie y así reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . Este hecho es algo muy importante, puesto que representa nuevamente la evidencia de que el litio en

<sup>43</sup> L. M. Palacios-Romero, E. Lima and H. Pfeiffer, Journal of Physics and Chemistry A. 113 (1), 193 (2009)

exceso se esta incorporando en la estructura del cuprato de litio, debido a que como se puede ver en los resultados, los cambios importante en la absorción de  $\text{CO}_2$  ocurren precisamente en este proceso de absorción a altas temperaturas.

Sin embargo, a diferencia de lo observado en el trabajo previo, los resultado de captura de  $\text{CO}_2$  no muestran una relación directa entre la capacidad máxima de captura y la concentración de litio. En la figura 32 se presentan los resultados obtenidos durante el análisis termogravimétrico dinámico, en donde se puede ver que los cerámicos con 25, 40 y 60% de exceso de litio presentaron el mayor porcentaje de captura de  $\text{CO}_2$ , con capacidades máximas entre 24 y 28 % en peso de  $\text{CO}_2$ . Mientras que el resto de los materiales presentaron una capacidad máxima de captura entre 18 y 20% en peso. Es importante resaltar, que al igual que en los resultados obtenidos por RMN, el cuprato de litio con 5% de exceso sale totalmente de la tendencia con una capacidad de captura de 8.8% en peso de  $\text{CO}_2$ .

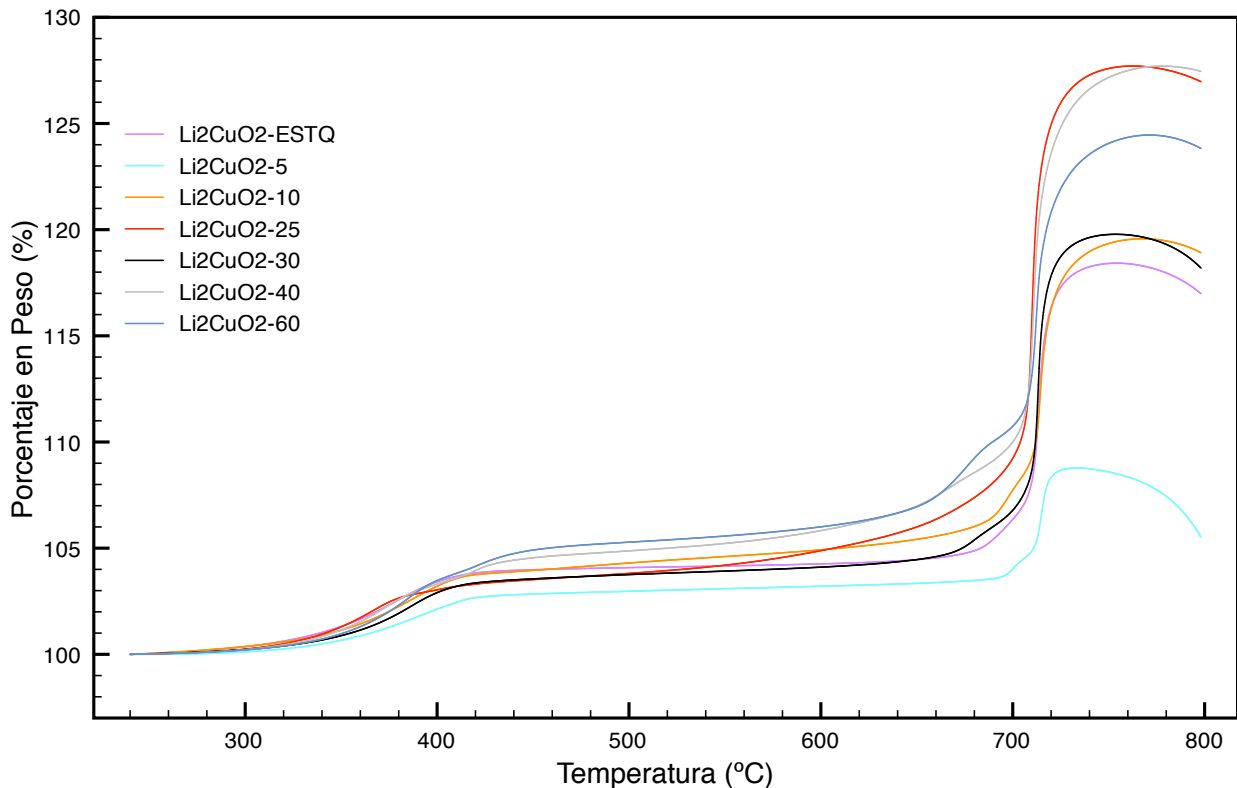


figura 32. Resultados del análisis termogravimétrico dinámico para los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en función de la concentración de litio.

La similitud en las tendencias encontradas para los resultados de RMN y ATG parecen indicar que existe una correlación entre la ocupación del litio en el sitio observable a 360ppm en RMN, y la capacidad máxima de captura de  $\text{CO}_2$ . La figura 33 muestra la

relación que tiene la intensidad en 360ppm obtenida por RMN y la capacidad máxima de captura de  $\text{CO}_2$  resultante del análisis termogravimétrico. Sin embargo, a pesar de que las tendencias parecen ser las mismas para ambas técnicas, existen diferencias que parecen indicar un comportamiento diferente para los cupratos con exceso de litio mayor al 25%, en donde los materiales parecen disminuir su capacidad de captura considerando la cantidad de litio que tienen.

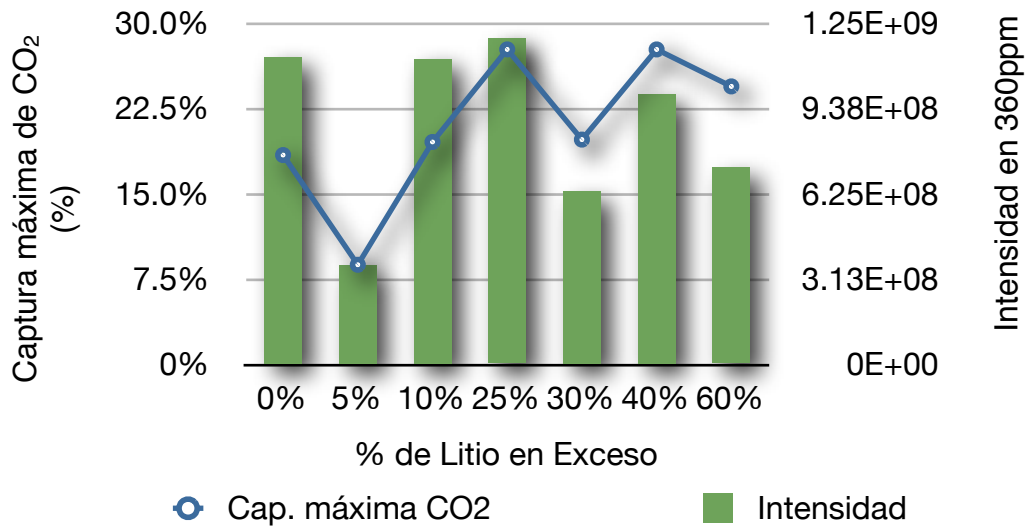


figura 33. Tendencias comparativas de los resultados de RMN y del análisis de captura de  $\text{CO}_2$ , en los cupratos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  en función de la concentración de litio. La línea marcada en azul, corresponde a la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  con escala en porcentaje del lado izquierdo. Las barras verdes corresponden a la intensidad de la señal en 360ppm observada en RMN, con su escala del lado derecho.

Estos resultados permiten identificar que el litio observable en RMN en 360ppm, mejora el proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  en estos materiales. Sin embargo, el proceso de captura no sólo depende de esto. En la figura 33, se puede ver que los cupratos con 25 y 40 % de exceso tienen la misma absorción de  $\text{CO}_2$  (27.7%), a pesar de que la señal en RMN de 360ppm tiene una menor intensidad para el cuprato con 40% de litio en exceso. Esto ocurre porque también hay que considerar que el cuprato con 40% de exceso tiene mayor cantidad de litio que el de 25%, a pesar de que no está identificado en la señal de 360ppm. En este caso, el litio podría estar en las interfaces partícula-partícula quedando también disponible para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  cuando la temperatura se incrementa.

### 3.5.2 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ CON 30% DE EXCESO DE LITIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE CALCINACIÓN POST-SÍNTESIS

Tal y como se planteó en el análisis de resultados de RMN, la disminución de la señal en 360ppm para los materiales con exceso de litio mayor al 25%, no implica que el material pierda la concentración de litio. Esto se ve comprobado en los resultados tanto de RMN (figura 29 y 30), como en los resultados del ATG presentados en la figura 34, en donde se puede observar que la capacidad de captura de  $\text{CO}_2$  es mejorada por la calcinación posterior a la síntesis del  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio. Por lo tanto, se puede concluir que el litio en exceso permanece en el material a pesar de no ser visto en RMN o DRX, y adicionalmente mejora su disponibilidad para reaccionar con el  $\text{CO}_2$  cuando el material es sometido a un nuevo ciclo de calcinación.

Este último resultado es muy interesante si pensamos en que la aplicación del cuprato de litio es para ser usado como material captor de  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas, en donde toda esta información permite tener total control al momento de diseñar un material enfocado a absorber  $\text{CO}_2$ . Al final de este análisis, se puede concluir que la obtención del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  enfocado a absorber  $\text{CO}_2$ , debe considerar concentraciones de litio en exceso quizá no mayores al 25% para tiempos de calcinación largos (36 horas), así mismo es necesario incluir un proceso de calcinación posterior a la síntesis para el mejor desempeño del material, tal como lo demuestran estos resultados.

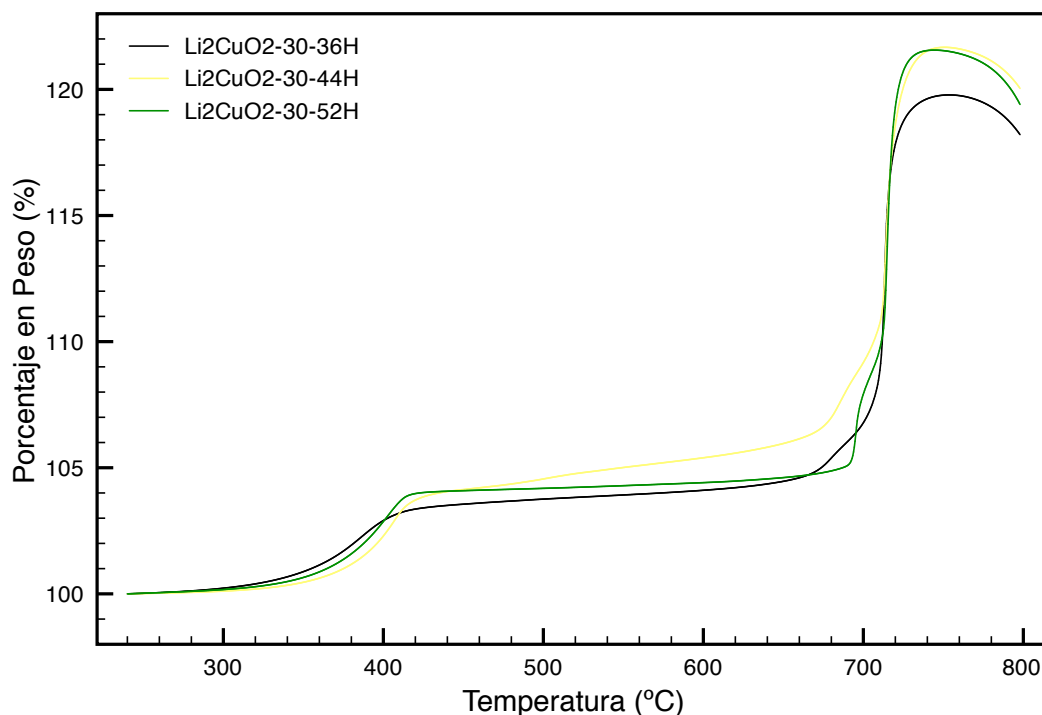


figura 34. Resultados del análisis termogravimétrico dinámico para los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  con 30% de exceso de litio, en función del tiempo de calcinación post-síntesis. Sin tiempo de calcinación post-síntesis (negro); y con 8 (amarillo) y 16 horas de calcinación posteriores a la síntesis (verde).



### 3.6 DETERMINACIÓN DE ÁREA POR ADSORCIÓN DE NITRÓGENO.

#### 3.6.1 CUPRATOS $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ EN FUNCIÓN DE LA CANTIDAD DE LITIO

Para evaluar la importancia del área superficial en el proceso de captura de  $\text{CO}_2$ , esta variable fue determinada por adsorción de nitrógeno. En la tabla 13 se presentan los resultados. Sin embargo, fue posible determinar que el área superficial no es un factor importante en este tipo de materiales, debido a que un incremento en el área no implica un incremento en la capacidad máxima de captura de  $\text{CO}_2$ , por ejemplo, la muestra con 5% de exceso de litio es la que muestra con más área, pero al mismo tiempo es la que menos absorbe  $\text{CO}_2$ . Esto significa que el proceso de captura se encuentra dominado por los procesos de absorción en volumen generados por la activación del proceso difusivo del litio a altas temperaturas.

Litio en exceso (%) presente en los materiales $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$	Área superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
0	7.14
5	8.69
10	4.31
25	1.90
30	6.88
40	1.99
60	3.88

Tabla 13. Área superficial medida en los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  por adsorción de nitrógeno.

En conclusión, los resultados de DRX mostraron que la reflexión generada por el plano (101) aumenta su intensidad mientras aumenta la cantidad de litio presente en el cuprato, lo cual se debe en gran medida a cambios estructurales dentro del tetraedro de coordinación del litio, sugiriendo una ocupación del litio en exceso dentro de la cavidad que se encuentra sobre la diagonal del plano (101), es importante señalar, que esto fue observado por los resultados obtenidos de DRX, por lo tanto, debido a la naturaleza de la técnica, dichos cambios estructurales están ocurriendo de manera global en el material, lo que se observa con estos resultados es una situación promedio. De igual forma, por los resultados obtenidos de RMN fue posible identificar una posición extra para el litio en 360 ppm, hecho que concuerda con que el litio en exceso se encuentre en la cavidad antes mencionada, por ser este un ambiente químico distinto. Sin embargo, la técnica de RMN es sensible a sitios ocupados con ambientes químicos determinados, por lo que en este caso no hubo una relación directa entre la concentración de la posición en 360ppm y la concentración de litio en exceso añadido en la síntesis, debido a que no todo el litio presente en el cerámico se encuentra en el ambiente químico propicio para generar señal en esta posición en 360ppm. No obstante, cuando se proporciona energía extra al cerámico, tal como se probó en los experimentos con calcinación posterior a la síntesis, esta posición en 360 ppm se enriquece, esto quiere decir que parte del litio en exceso, a pesar de estar en el cerámico, no se encuentra dentro de las cavidades ubicadas sobre el plano (101) (encontrándose muy probablemente de forma sustitucional con el cobre tal como esta reportado para otros materiales). En contraste, lo que se observa por DRX al aumentar la energía en el cerámico, es que disminuye la intensidad de la reflexión (101), esto ocurre porque de forma global el material sobrelitiado  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  empieza a ubicarse preferentemente en la superficie del cerámico, puesto que, al darle más energía, el litio tiende a difundir a la superficie incorporándose en la misma posición observable a 360ppm y dejando una capa externa rica en cuprato sobrelitiado  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . Es por esto que ahora la técnica de DRX en promedio observa una disminución en la ocupación de la cavidad en la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , reflejado en el decremento en la intensidad de la reflexión (101). Esto, al mismo tiempo es corroborado por los experimentos de función de distribución radial, en donde el orden a corto alcance es recuperado cuando el material es calcinado posterior a su síntesis. Por otro lado, la evidencia de que la captura de  $\text{CO}_2$  mejore con la calcinación posterior a la síntesis, es prueba de que el litio ubicado en la superficie, gracias al proceso térmico de la calcinación post-síntesis, se encuentre más disponible para poder reaccionar con el  $\text{CO}_2$ . Por último, es importante mencionar que, incluso el  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  sintetizado en cantidades estequiométricas, presenta la posición extra de litio en 360ppm, esto se debe a que esta muestra es la que más  $\text{CuO}$  sin reaccionar tiene, lo que hace que este litio que no reaccionó con el óxido de cobre, se encuentre en exceso y se incorpore al cerámico gracias al prolongado tiempo de reacción. En la figura 35, se presenta gráficamente el mecanismo antes descrito.

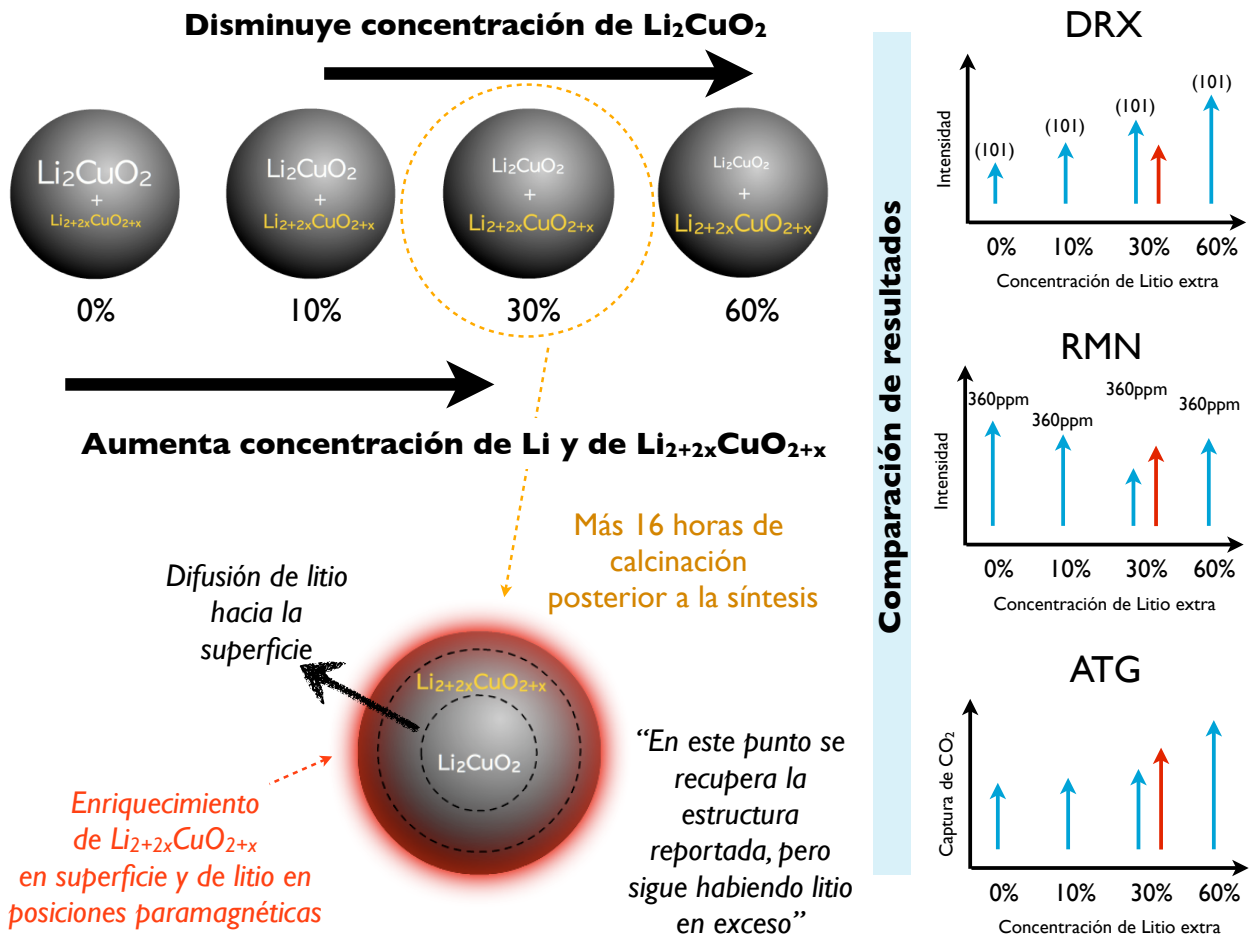


figura 35. Resumen de resultados y conclusiones.

CAPITULO IV. ANÁLISIS DE RESULTADOS DEL SISTEMA  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$ 

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos durante la caracterización de los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$

## 4.1 IDENTIFICACIÓN POR DRX

Los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  sintetizados fueron caracterizados por DRX, identificando sólo una fase de CuO para ambas síntesis, con 10 y 25% de litio. En la figura 36 se muestran los resultados de dicha caracterización en donde se puede observar una mayor intensidad para las reflexiones del CuO con 10% de litio. Además, es importante destacar que no fue identificada ninguna contaminación de alguna fase de litio.

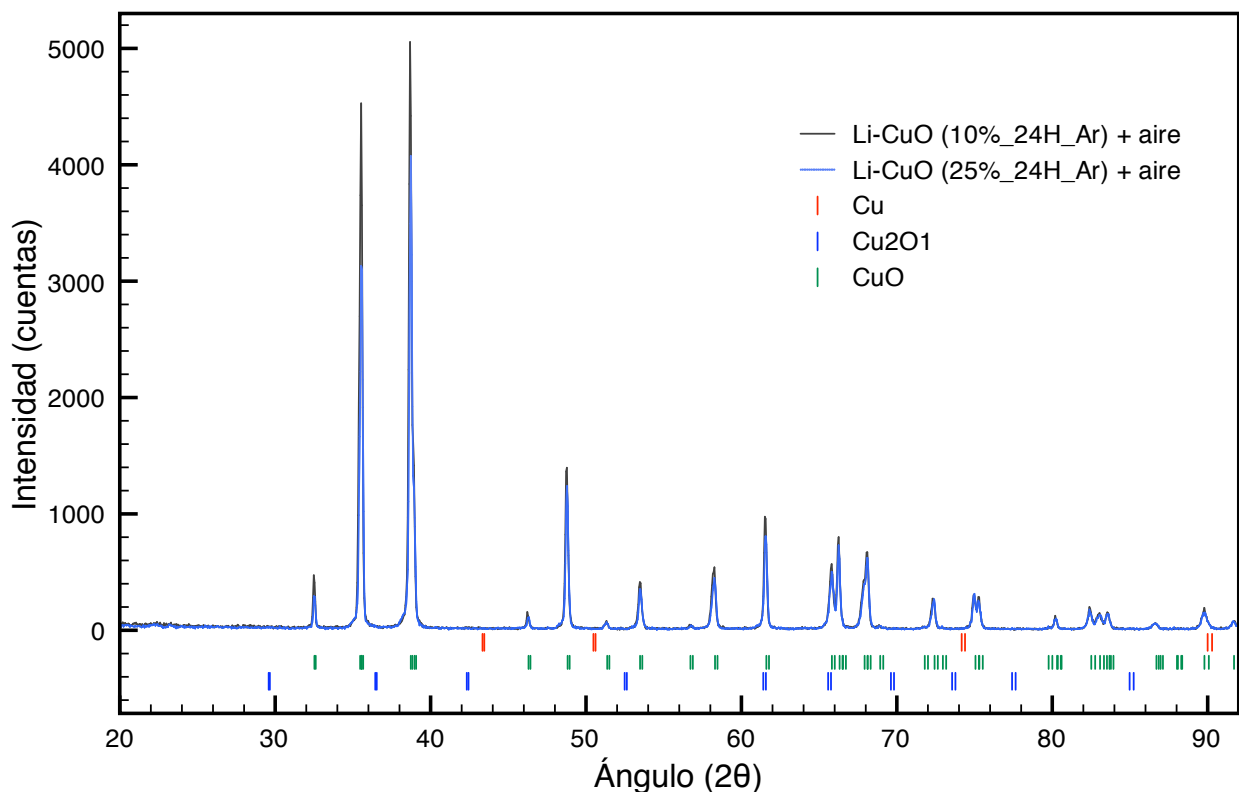


figura 36. Patrón de DRX correspondiente al óxido de cobre dopado con 10%(negro) y 25% de litio (azul). Obtenido después de la calcinación durante 24 horas en atmósfera de argón y del proceso de oxidación en aire.

Con el objetivo de determinar si se habían provocado cambios estructurales provocados por la sustitución de cobre por litio en el óxido de cobre, se realizó una comparación entre

los óxidos sintetizados y un óxido adquirido comercialmente (CuO Acros Organics). En la figura 37 se puede observar que al sobreponer los difractogramas y comparar las reflexiones principales del CuO para los tres óxidos, existe un corrimiento hacia ángulos bajos pero sólo en la reflexión en  $38.7^\circ$  en  $2\theta$ , ya que para la reflexión en  $35.5^\circ$  prácticamente no hay diferencia entre los tres óxidos. Este hecho habla de un cambio en los parámetros de red de la celda monoclinica del CuO que posiblemente se deba a la inserción del litio.

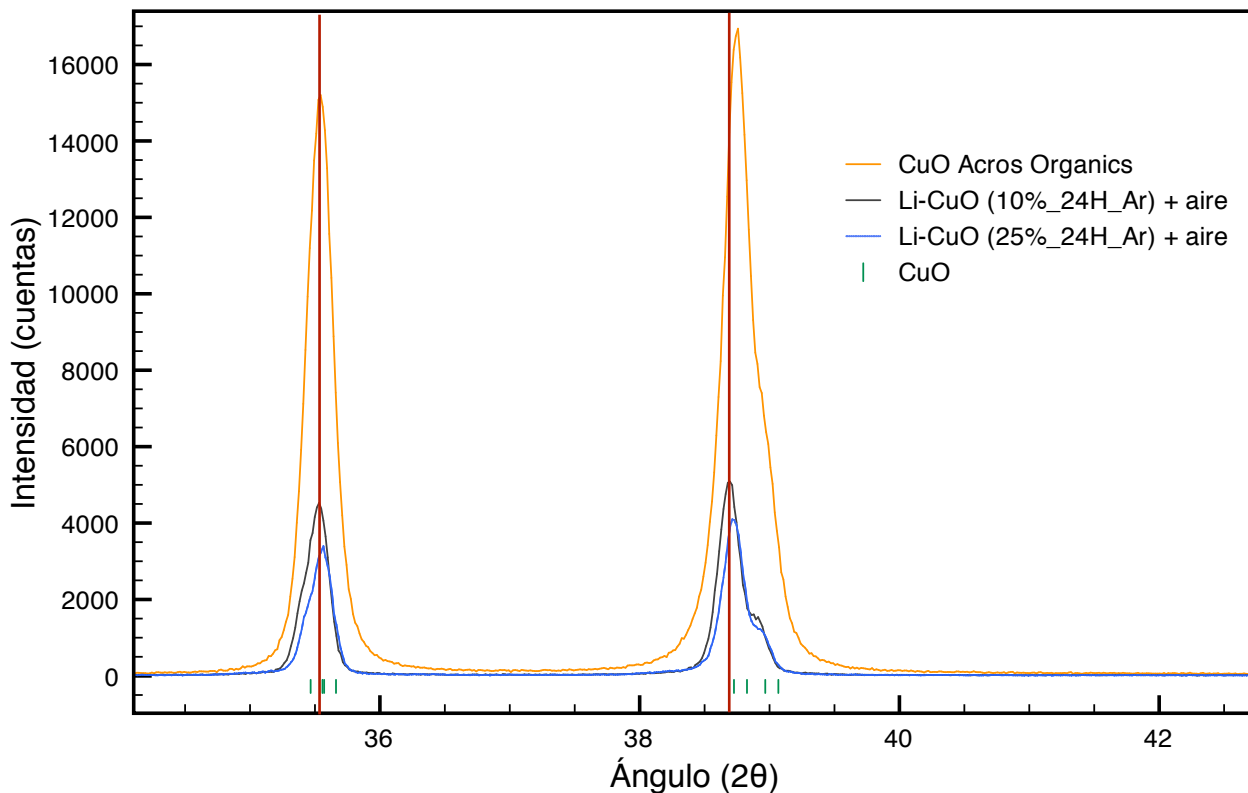


figura 37. Comparación de los patrones de DRX entre el óxido de cobre dopado con 10% (negro), 25% de litio (azul) y el óxido de cobre adquirido con Acros Organics (naranja). Las líneas verticales rojas muestran la referencia para hacer notar el corrimiento de las reflexiones.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

La señal correspondiente al litio en los materiales fue identificada en 0ppm. En la figura 38, se muestran de forma comparativa los resultados para los óxidos de cobre sintetizados con 10 y 25% de litio, con lo que se puede identificar que tal y como ocurrió en DRX, las intensidades para el CuO con 10% de litio son mayores que las observadas para el óxido con 25% de litio. Esto sugiere que la integración del litio en la estructura del

CuO se lleva a cabo de manera más eficiente utilizando concentraciones menores al 25% de litio.

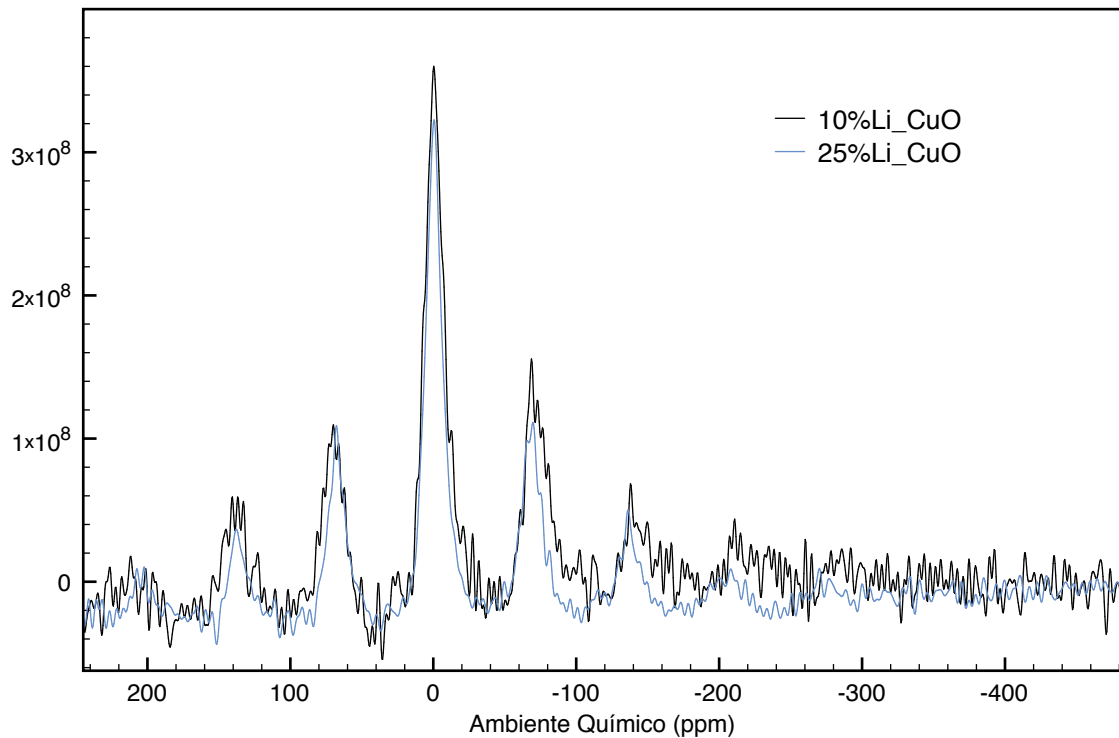


figura 38. Resultados de RMN de litio presente en los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  con 10 (negro) y 25% de litio (azul). La señal en 0 ppm corresponde a los sitios para el litio en óxido de cobre con litio disuelto.

Para llegar a concluir si el litio observable en RMN se encuentra dentro o no de la estructura del CuO, es necesario analizar el ambiente químico que tendría el litio dentro del CuO y compararlo con el de especies químicas similares con el que se cuente con datos de RMN, para poder comparar los resultados. En la figura 39, se comparan las celdas del óxido de cobre y del cuprato de litio  $\text{LiCuO}_2$ , en donde, a pesar de que la coordinación del litio es diferente para ambos compuestos (esto considerando la sustitución de litio en el CuO), se puede ver que en ambos el litio quedaría rodeado de tres oxígenos ubicados en su mismo plano. Sin embargo, debido a la cercanía de los oxígenos en el  $\text{LiCuO}_2$ , este debería presentar un ligero corrimiento hacia la izquierda, como consecuencia. En la figura 40, se presentan los resultados de RMN para el  $\text{LiCuO}_2$ , en donde se observa que la señal se encuentra en -2.12 ppm, hecho que fundamenta que el litio observable en 0 ppm para los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  se encuentre dentro de la estructura de CuO, puesto que, presentan una señal ligeramente diferente como era de esperarse al considerar su estructura y ambiente químico.

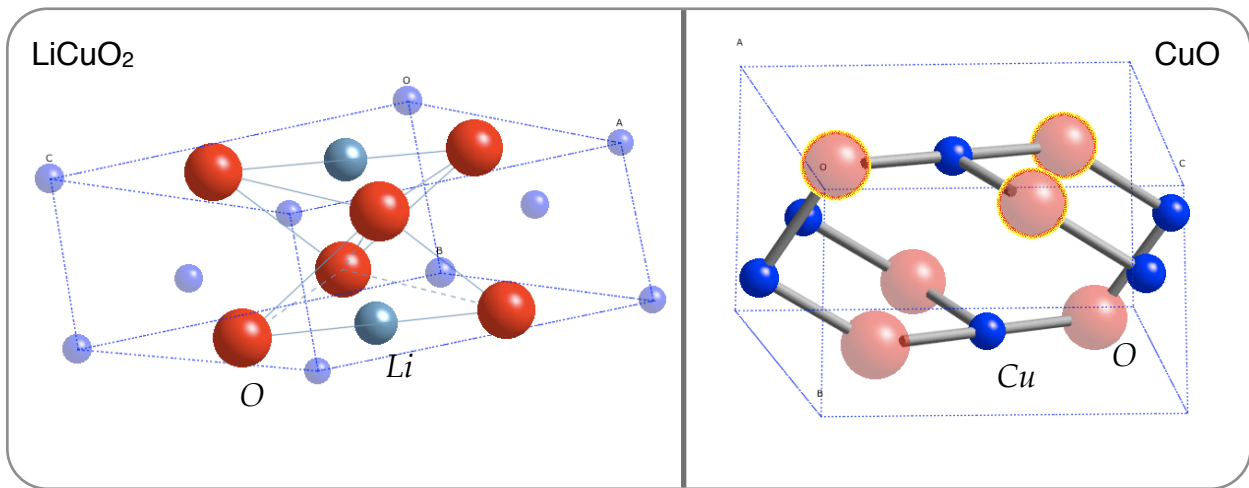


figura 39. Estructuras de  $\text{LiCuO}_2$  (izquierda) y del  $\text{CuO}$  (derecha). El cobre presente en esta última estructura sería sustituido por litio según los reportes <sup>[44]</sup>.

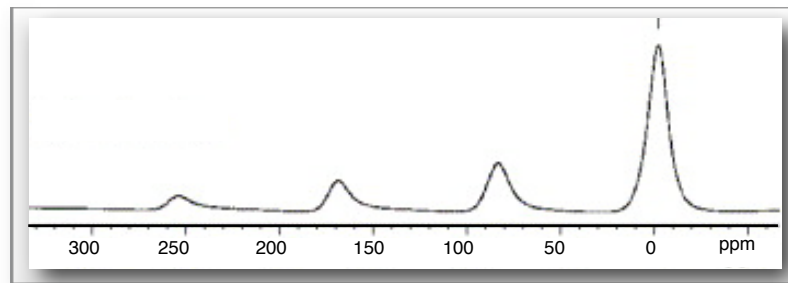


figura 40. Resultados de  $^7\text{Li}$  RMN para el  $\text{LiCuO}_2$  <sup>[45]</sup>.

### 4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El desempeño de los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  como cerámicos captoreadores de  $\text{CO}_2$ , fue muy pobre. La idea de incluir litio dentro de la estructura del  $\text{CuO}$  con el objetivo de mejorar el proceso de captura no mejoró el desempeño del óxido de cobre en la absorción de  $\text{CO}_2$ . En la figura 41 se presentan los resultados del análisis termogravimétrico en donde incluso se puede ver que a mayor concentración de litio, la capacidad de captura, de por sí ya muy limitada, disminuye aún más. La comparación realizada en la figura 41 se llevó a cabo con el óxido de cobre de Acros Organics.

<sup>44</sup> K. Suba, Okram G. Singh, B. D. Padalia, Om Prakash and D. Chandrasekharam, Materials Research Bulletin. 29, 443 (1994)

<sup>45</sup> K. Nakamura, T. Moriga, A. Sumi, Y. Kashu, Y. Michihiro, I. Nakabayashi and T. Kanashiro, Solid State Ionics, 176, 837 (2005)

El proceso de captura en el óxido de cobre parece ser mucho más simple que el observado en otros materiales captadores de  $\text{CO}_2$ , debido a que sólo se puede ver un proceso de absorción que inicia después de los  $100^\circ\text{C}$  para el  $\text{CuO}$  con 10% de litio, seguido de la descomposición del material a temperaturas superiores a los  $740^\circ\text{C}$ .

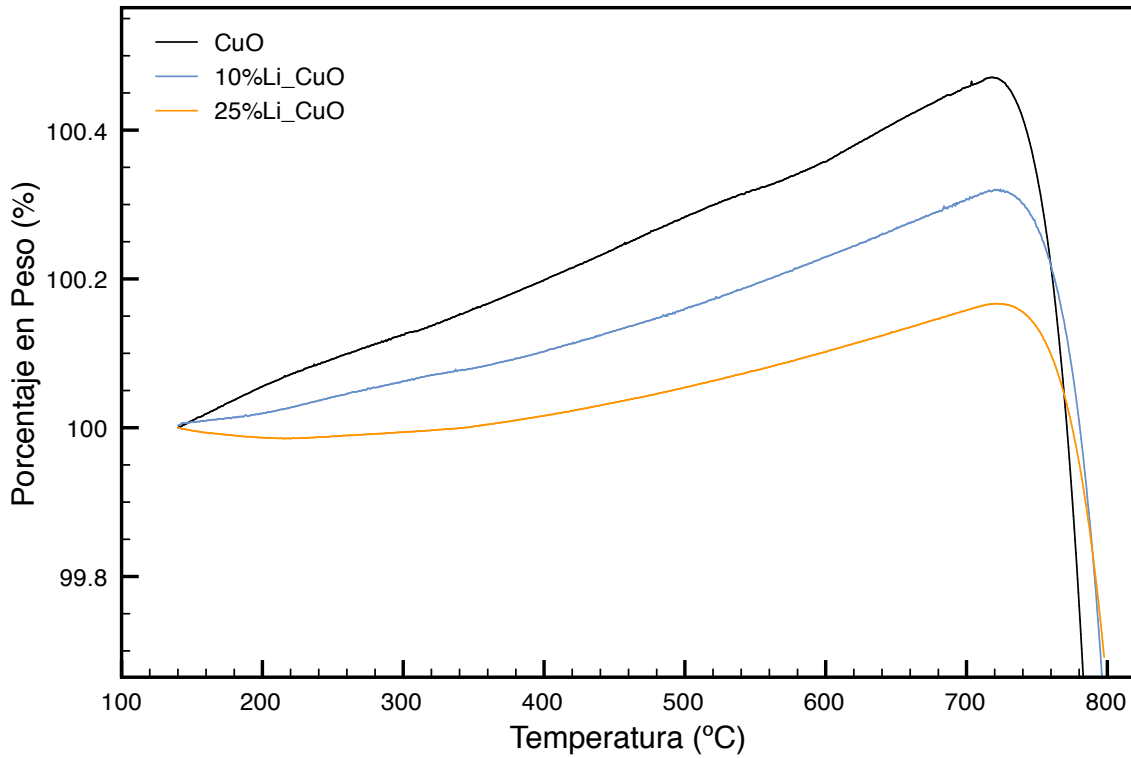


figura 41. Análisis termogravimétrico dinámico en atmósfera de  $\text{CO}_2$  para los óxidos de cobre comercial (acros organics) y con 10 y 25% de litio en solución.



## CAPITULO V. CONCLUSIONES

La caracterización estructural de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  permitió concluir que los cupratos de litio sobrelitiados, incorporan parte del litio en exceso de manera estructural, tal como lo demostraron los resultados del refinamiento Rietveld, de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear y del análisis termogravimétrico. El litio en exceso puede incorporarse a la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$  principalmente de dos maneras, compartiendo sitios cristalográficos de cobre e incorporándose en la cavidad que queda sobre el plano (101), evidencia de esto último es el cambio observado en los tetraedros de coordinación del litio, puesto que, a medida que el litio en exceso era incorporado había un incremento progresivo del volumen de la cavidad en la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , capaz de contener especies de litio. Por otro lado, la caracterización estructural del cuprato de litio permitió tener información suficiente para concluir que un incremento de la posición de litio observable a 360ppm en RMN favorece la captura de  $\text{CO}_2$ , generando así una perspectiva para este material al incrementar la concentración de litio en esta posición y mejorar así su desempeño en esta aplicación. Debido a esto último se determinó que la calcinación posterior a la síntesis genera un incremento en la señal observable a 360ppm y por consiguiente una mejor capacidad máxima de captura de  $\text{CO}_2$ . El desempeño de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  como cerámicos captadores de  $\text{CO}_2$ , no depende en gran medida del área superficial, no obstante, la cantidad de litio y el tiempo de calcinación empleado en su síntesis son variables importantes, haciendo de este material una opción interesante para ser utilizado como cerámico captador de  $\text{CO}_2$ .

Sin embargo, Las variables de síntesis en conjunto con la información estructural de los materiales  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$  hacen de este trabajo no exclusivo de la aplicación que aquí se propone, la información sobre la ubicación del litio dentro de la estructura del cuprato de litio y su comportamiento a altas temperaturas hacen de éste, un material con perspectivas interesantes en donde la aplicación final depende de la cantidad de litio, o de manera más general, de cationes móviles dentro de una estructura.

Por otro lado, la segunda parte de este trabajo, se enfocó en la síntesis y prueba de la solución sólida Li-CuO como material captador de  $\text{CO}_2$ , en este caso, aunque fue posible sintetizar el óxido de cobre con litio disuelto y verificado por RMN, su desempeño como absorbente de  $\text{CO}_2$  fue muy pobre, por lo que los materiales  $\text{Cu}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}_{1-(x/2)}$  no representan una buena opción para esta aplicación.

## CAPITULO VI. PERSPECTIVAS Y RECOMENDACIONES.

Los resultados obtenidos en este estudio han permitido establecer conclusiones sobre la posición del litio en exceso dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Sin embargo, hay técnicas analíticas que podrían esclarecer algunos detalles no revisados en este estudio, por ejemplo, el uso de difracción de neutrones, es una técnica que a diferencia de rayos X no depende del número de electrones en los átomos que conforman al material, siendo así que es posible tener reflexiones generadas por átomos de hidrógeno. Esta técnica permitiría tener una medición directa del litio dentro de la estructura, puesto que éste tendría una contribución importante en el patrón de difracción a diferencia de lo observado en DRX. Por otro lado, también sería interesante realizar experimentos que podrían dar más información, sobre todo al momento de pensar en una aplicación diferente a la que aquí se propone, esto porque la concentración de iones libres en un material representa una variable importante, por ejemplo en las baterías de litio en donde sería importante conocer la capacidad de carga y descarga de los óxidos cerámicos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . En el mismo sentido, la determinación de estados de oxidación para el cobre proporcionaría elementos necesarios para explicar propiedades magnéticas del material, o incluso para determinar que tanto se está llevando a cabo la sustitución de  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{Li}^+$ , debido a que este intercambio de iones implicaría que la carga del cobre cambiase muy probablemente a  $\text{Cu}^{3+}$ . La determinación de este cambio en el estado de oxidación del cobre puede llevarse a cabo a través de RAMAN o por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

Otro experimento que sustentaría los resultados aquí expuestos sería analizar el valor de densidad para los diferentes materiales sintetizados. En la tabla 14 se presentan las densidades teóricas de los óxidos cerámicos  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ . Como se puede ver, el tener los valores experimentales podría sugerir nuevamente si el litio en exceso se encuentra dentro de la estructura del  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ , ya que es precisamente esta restricción la que se está utilizando para el cálculo de densidades. Existe una diferencia de  $0.6 \text{ g/cm}^3$  entre los cupratos de litio estequiométrico y con 60% de exceso de litio. Sin embargo, este cálculo se hizo considerando que el 60% de litio se encuentra dentro de la estructura, a pesar de que se ha visto que existen pérdidas de litio durante la síntesis. Por lo tanto la diferencia antes citada de  $0.6 \text{ g/cm}^3$  seguramente será menor, por lo que la determinación de densidades experimental debe ser un proceso muy cuidadoso.

Cuprato de litio $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$	Densidad ( $\text{g/cm}^3$ )
$\text{Li}_2\text{CuO}_2$ Reportado	3.691
con 0% de exceso de Li	3.693
con 5% de exceso de Li	3.744
con 10% de exceso de Li	3.795
con 25% de exceso de Li	3.944
con 30% de exceso de Li	3.994
con 40% de exceso de Li	4.096
con 60% de exceso de Li	4.296

Tabla 14. Densidades teóricas de los cupratos de litio  $\text{Li}_{2+2x}\text{CuO}_{2+x}$ , en comparación con el cuprato de litio  $\text{Li}_2\text{CuO}_2$ . Las densidades fueron calculados utilizando los parámetros de red calculados con el refinamiento Rietveld.

## ANEXO I. Cálculo para la preparación del cuprato de litio con 5% de exceso de litio

Para realizar la síntesis del cuprato de litio  $\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}$  se consideró la siguiente reacción:



que para el caso del 5% queda de la siguiente forma:



Todas las síntesis descritas en esta tesis fueron realizadas considerando obtener 3 g de producto, por lo que la determinación de la cantidad de los reactivos inicia con el cálculo de las moles de producto contenidas en 3 g.

$$3g_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}}}{110.92g_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}}} = 2.70 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}}$$

Así, sabiendo que se obtendrán 0.027 moles del cuprato de litio con 5% de exceso de litio, y utilizando la estequiometría de la reacción antes descrita, se calcula la cantidad necesaria de reactivos:

Para el  $\text{CuO}$ ;

$$2.70 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{CuO}}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}}} \times \frac{79.54 \text{ g}_{\text{CuO}}}{1 \text{ mol}_{\text{CuO}}} = 2.15 \text{ g}_{\text{CuO}}$$

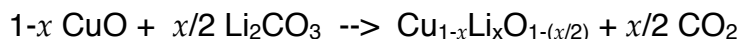
y para el  $\text{Li}_2\text{O}$ . sin embargo, en este último hay que considerar que el reactivo se encuentra al 97% de pureza, por lo tanto:

$$2.70 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}} \times \frac{1.05 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{O}}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_{2.1}\text{CuO}_{2.05}}} \times \frac{29.88 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{O}}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{O}}} = 0.860 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{O}}$$

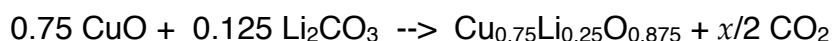
$$\frac{0.860 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{O}}}{0.97} = 0.886 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{O}}$$

## Anexo I. Cálculo para la preparación del óxido de cobre dopado con 25% de litio

Para realizar la síntesis del óxido de cobre  $\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}$  se consideró la siguiente reacción:



que para  $x = 0.25$  queda de la siguiente forma:



Todas las síntesis descritas en esta tesis fueron realizadas considerando obtener 3 g de producto, por lo que la determinación de la cantidad de los reactivos inicia con el cálculo de las moles de producto contenidas en 3 g.

$$3 \text{ g}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}} \times \frac{1 \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}}}{63.39 \text{ g}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}}} = 4.73 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}}$$

Así, sabiendo que se obtendrán 0.047 moles del óxido de cobre dopado con 25% de litio, y utilizando la estequiometría de la reacción antes descrita, se calcula la cantidad necesaria de reactivos:

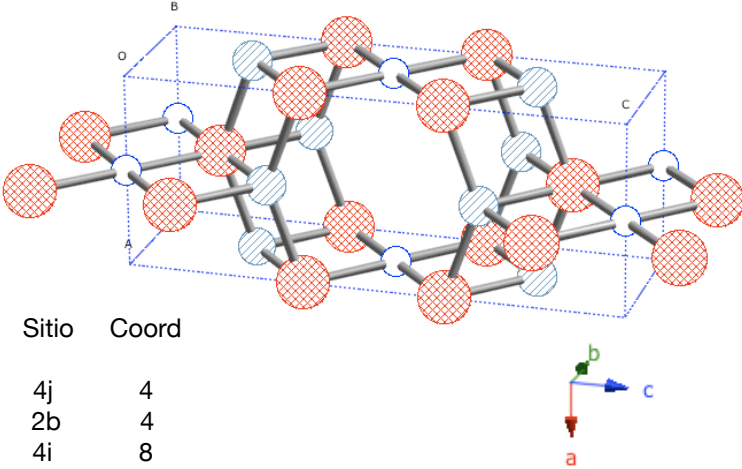
Para el CuO;

$$4.73 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}} \times \frac{0.75 \text{ mol}_{\text{CuO}}}{1 \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}}} \times \frac{79.54 \text{ g}_{\text{CuO}}}{1 \text{ mol}_{\text{CuO}}} = 2.82 \text{ g}_{\text{CuO}}$$

y para el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . sin embargo, en este último hay que considerar que el reactivo se encuentra al 99% de pureza, por lo tanto:

$$4.73 \times 10^{-2} \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}} \times \frac{0.125 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Cu}_{0.75}\text{Li}_{0.25}\text{O}_{0.875}}} \times \frac{73.89 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{1 \text{ mol}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}} = 0.43 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$$

$$\frac{0.43 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}}{0.99} = 0.441 \text{ g}_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$$

Patrón: 01-079-1975		Radiación: 1.540600		Calidad: Calculado		
Li <sub>2</sub> CuO <sub>2</sub>		2θ	i	h	k	l
Cuprato de Litio		18.881	36.64	0	0	2
También llamado: Óxido de cobre diluido		26.100	100	1	0	1
Red: Ortorrómbica centrada en el cuerpo		32.675	12.0	0	1	1
Grupo espacial: Immm (71)		37.776	7.708	1	0	3
a = 3.66153		38.300	3.60	0	0	4
b = 2.86277		39.943	6.907	1	1	0
c = 9.39258		42.766	30.73	0	1	3
a/b = 1.27902		44.53	20.62	1	1	2
c/b = 3.28094		49.76	9.810	2	0	0
z = 2		53.69	3.10	2	0	2
Peso molecular = 109.43g/mol		54.89	2.70	1	0	5
Dx = 3.691 g/cm <sup>3</sup>		56.53	21.0	1	1	4
I/I <sub>cor</sub> = 4.81		58.74	3.70	0	1	5
Volumen [CD] = 98.45		58.95	3.80	0	0	6
Código ICSD: 067205		60.81	3.20	2	1	1
Radiación: CuKa1		64.49	1.30	2	0	4
Lambda: 1.54060		65.12	3.50	0	2	0
		67.66	9.910	2	1	3
x	y	z	Sitio	Coord		
Li	0.5	0	0.2869	4j	4	
Cu	0	0.5	0.5	2b	4	
O	0	0	0.3577	4i	8	
Sapina F., Rodriguez-Carvajal, J. Sanchis, M. J., Ibanez, R., Beltran, D., Solid State Commun., volumen 74, pagina 779 (1990)		71.41	5.706	1	2	1
Calculado de ICSD utilizando POWD-12++ (1997)		73.60	1.60	1	1	6
		75.38	3.50	1	0	7
		77.807	1.50	1	2	3
		78.137	0.8008	0	2	4
		78.694	0.7007	0	1	7
		79.053	1.80	3	0	1
		80.512	2.10	2	1	5
		80.696	2.10	2	0	6
		82.005	0.8008	0	0	8
		85.280	0.5005	3	0	3
		86.174	2.30	2	2	0
		86.644	0.6006	3	1	0
		89.260	0.9009	2	2	2
		89.728	1.30	3	1	2