



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

*Estudio comparativo de la síntesis del LiCoO_2 en función de
la temperatura a partir de diferentes precursores.*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICA

PRESENTA

SANDRA AGLAE SOLÍS MORENO



MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE 2010



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: PROFESOR: CIRA PIÑA PÉREZ

VOCAL: PROFESOR: SILVIA BELLO GARCÉS

SECRETARIO: PROFESOR: ALEJANDRO IBARRA PALOS

1er. SUPLENTE: PROFESOR: SOFÍA GUILLERMINA BURILLO AMEZCUA

2° SUPLENTE: PROFESOR: MARÍA DE LOURDES CHÁVEZ GARCÍA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALEJANDRO IBARRA PALOS

SUSTENTANTE:

SANDRA AGLAE SOLÍS MORENO

Dedicado a todas las personas que me han apoyado incondicionalmente y ayudado no solamente a lo largo de la carrera sino también en toda mi vida, principalmente a mis padres, padrinos y hermanos.

También dedicado a mis amigos que durante la carrera me apoyaron y crecieron conmigo, Miriam Hdez., Yuliana Saldivar, Lilitiana Arguello, Marlene Mtz, Margarita Cantú, Mirza Orosco, Carina Domínguez, Gerardo Yañez, Cesar Mtz, Salvador, ect. E incluso también con los que me divertí y compartí toda la carrera, Narmi, Lilitiana Mejía, Lupe, los ingenieros, Erick Ruíz, Salomón Jacinto, Israel Pérez, Enrique, Víctor Hugo, Joel ,etc. Y a quienes formaron parte de mí en la facultad.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo financiero de CONACYT a través del proyecto CB - 2005-01-48883.

Este proyecto fue realizado en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, se agradece las facilidades para la realización del proyecto.

Al Dr. Alejandro Ibarra Palos, quien dirigió este proyecto, por su apoyo brindado, comentarios y paciencia.

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

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

A Araceli Romero por sus observaciones y comentarios.

INDICE

Capítulo I. Introducción	1
1. Introducción	2
2. objetivos	5
▪ objetivos generales	5
▪ Objetivos particulares	5
3. Hipótesis	6
Capítulo II. Fundamento teórico	7
1. cerámicos	8
2. sólidos cristalinos	10
3. baterías de litio	15
4. oxido de litio y cobalto	17
5. métodos de síntesis y caracterización	19
5.1. método de estado sólido	19
5.2. Análisis termogravimétrico.	21
5.3. Difracción por Rayos X	22
5.3.1. Método de polvos	26
5.4. Microscopía Electrónica de Barrido.	26
5.5. Método de adsorción de gas para determinar área	
Superficial	30
5.5.1. BET	30
5.5.2. Isoterma de Langmuir	34

Capítulo III. Metodología experimental	36
1. Reactivos.	37
2. Síntesis del compuesto	37
2.1. A partir de Carbonatos.	39
2.2. A partir de Acetatos.	40
3. Análisis Termogravimétrico.	41
4. Caracterización cristalográfica	41
4.1. Difracción de Rayos X	41
4.2. Determinación del tamaño del cristal	43
5. Caracterización microestructural.	44
5.1. Microscopía electrónica de barrido	44
6. Determinación del área superficial.	45
6.1. Método de Adsorción/Desorción de Nitrógeno.	45
Capítulo IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
1. A partir de Carbonatos	48
1.1. Análisis termogravimétrico	48
1.2. Síntesis	49
1.3. Difracción de Rayos X	50
1.4. Microscopía electrónica de barrido	56
1.5. Método de Adsorción/desorción de Nitrógeno.	61
2. A partir de Acetatos.	67
2.1. Análisis termogravimétrico	67
2.2. Síntesis	53

2.3. Difracción de Rayos X	70
2.4. Microscopia electrónica de barrido	73
2.5. Método de Adsorción/Desorción de Nitrógeno	78
Capítulo V. Conclusiones.	82
▪ Conclusiones	83
Capítulo VI. Bibliografía y Anexos.	86
Bibliografía	87
Ficha 00-050-0553	90
Ficha 00.-044-0145	91
Índice de figuras	92
Índice de tablas	95

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la producción de baterías para dispositivos electrónicos portátiles; tales como teléfonos celulares, computadoras, cámaras fotográficas y de video, etc., es muy importante y cada vez se busca que éstas sean más pequeñas y más duraderas, para este tipo de baterías se utilizan cerámicos de litio, debido a que tienen la capacidad de almacenar energía, los compuestos más utilizados para electrodos positivos en baterías recargables de litio son el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) y el óxido de litio y níquel (LiNiO_2).

Este tipo de baterías son relativamente nuevas, comercializadas por primera vez por Sony en 1991, y presentan varias ventajas con respecto a las baterías tradicionales, por ejemplo tienen un voltaje de 3.16V, contra 2V de las baterías de plomo y 1.25V de las de Ni-Cd; y una duración de hasta 4000 recargas contra 1000 de las de plomo y 500 de las de Ni-Cd. Debido a que el litio es un metal ligero y electropositivo, resulta interesante emplearlo en baterías recargables ya que se puede obtener una mayor capacidad específica. Las baterías recargables de litio, resultan mejores que los otros tipos de baterías comercializadas actualmente y se pueden usar en diferentes dispositivos, que van desde

aparatos pequeños como teléfonos celulares hasta grandes como automóviles.

El LiCoO_2 tiene una estructura cristalina romboédrica y se utiliza como material de electrodo positivo para baterías recargables de litio, ya que permite una buena intercalación de los iones Li^+ en los procesos de carga y descarga, sin alterar significativamente su estructura cristalina, hasta un cierto número de ciclos.

En este trabajo se busca sintetizar el LiCoO_2 por un método sencillo, y fácil de reproducir por lo que se eligió el método de reacción en estado sólido. Se realizó un estudio comparativo entre 2 tipos de materia prima, acetatos y carbonatos (de litio y cobalto). Debido a que el tamaño de la partícula es importante, mientras más pequeño sea mayor sea el área superficial y por lo tanto de contacto mejorando el funcionamiento de la batería. Se sintetizó a diferentes temperaturas para comparar el tamaño de la partícula dependiendo de la temperatura de reacción.

Inicialmente se estudiaron ambas vías de reacción por Análisis Termogravimétrico para poder observar el comportamiento de la mezcla de los reactivos y establecer el intervalo de temperaturas para trabajar, después se realizó la caracterización por difracción de Rayos X, para dar

seguimiento a la reacción y observar las fases obtenidas. Para calcular el tamaño de cristal se utilizó la ecuación de Scherrer y los datos obtenidos del ancho a media altura de los máximos de difracción.

Después a las muestras obtenidas se les realizó la caracterización microestructural, utilizando microscopía electrónica de barrido, la cual nos proporciona información de la forma, tamaño y distribución del tamaño de partícula del compuesto.

Posteriormente se utilizó el método de adsorción-desorción de nitrógeno para poder medir mediante los modelos de BET y Langmuir el área superficial y la porosidad de los compuestos obtenidos y así poder demostrar si existe una relación entre el tamaño de partícula y de cristal de los compuestos y el área superficial de los mismos.

Por último se compararon los resultados del compuesto obtenido a partir de ambos tipos de materia prima, así como también los resultados a diferentes temperaturas de reacción para saber con cuál de las materias primas se obtiene una mejor distribución del tamaño de partícula y en que temperatura el tamaño de partícula es más pequeño.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

- Sintetizar óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) por reacción en estado sólido, a diferentes temperaturas y partiendo de distintos precursores, caracterizando los materiales obtenidos por difracción de Rayos X y microscopía electrónica.

2.2. Objetivos Particulares

- Obtener el compuesto LiCoO_2 , por reacción en estado sólido partiendo de diferentes reactivos (acetatos y carbonatos).
 - Obtener compuestos de tamaño de partícula pequeños al disminuir la temperatura de reacción.
 - Caracterizar los materiales obtenidos por difracción de Rayos X, microscopía electrónica y análisis termogravimétrico.
 - Analizar y comparar la cristalografía y microestructura del LiCoO_2 sintetizado a partir de carbonatos y acetatos con respecto a las diferentes temperaturas de reacción.
-

3. HIPÓTESIS

El LiCoO_2 que se obtenga por la síntesis a menor temperatura, deberá de presentar menor tamaño de partícula, con respecto al compuesto obtenido a mayor temperatura. La disminución en el tamaño de partícula deberá verse reflejada en un aumento en el área superficial del material que se obtenga.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1. CERÁMICOS.

Los materiales cerámicos son sólidos inorgánicos no metálicos que pueden ser cristalinos y no cristalinos. Los materiales cerámicos no cristalinos incluyen el vidrio entre otros materiales con estructura amorfa. Los materiales cerámicos suelen tener una estructura de red covalente, enlaces iónicos o alguna combinación de estos tipos de enlaces. Normalmente, estos materiales son duros, quebradizos y estables a temperaturas muy altas; como ejemplos comunes de cerámicos tradicionales podemos mencionar: las ollas de barro, la porcelana, el cemento, las tejas, etc. [1]

Otra definición encontrada para cerámicos dada por el Diccionario de Ciencias e Ingeniería Cerámica, restringe al los materiales cerámicos en: "Cualquier producto inorgánico y no metálico preparado por el tratamiento a temperaturas superiores a 540°C (1000°F) o usado bajo condiciones que impliquen estas temperaturas, podemos incluir a los óxidos metálicos, boruros, carburos, nitruros y mezclas de estos compuestos". [2]

La Enciclopedia Concisa de materiales cerámicos avanzados menciona que en cerámicos, se puede distinguir los materiales y los procesos:

- Los materiales cerámicos se basan en compuestos inorgánicos no metálicos, principalmente óxidos, pero también nitruros, carburos, siliciuros, que deben contener al menos el 30% en volumen de fases

cristalizadas; y cuyo comportamiento es frágil, con una curva tensión-deformación que sigue la ley de Hooke de la elasticidad lineal.

- Los procesos cerámicos, se refieren principalmente a la sinterización, que consiste en someter los materiales que se desea consolidar a temperaturas superiores a 800°C. [2]

La mayoría de los óxidos y silicatos tienen estructuras cristalinas que obedecen las reglas de Pauling para cristales iónicos, donde los iones de menor tamaño (generalmente cationes) entran entre los sitios formados por los iones grandes (por lo general los aniones). Las tres reglas principales se refieren al número de coordinación de los cationes y el número de coordinación de los aniones [2]

Los cerámicos de litio se utilizan en diferentes campos de la ciencia y de la tecnología, dos de los principales campos de investigación sobre estos materiales están íntimamente relacionados con la producción y almacenamiento de energía. Se utilizan algunos de los cerámicos de litio como el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio y níquel (LiNiO_2) y el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) y combinaciones de estos para la producción de electrodos positivos para baterías recargables. [3]

2. SÓLIDOS CRISTALINOS.

El arreglo atómico en los sólidos posee un ordenamiento que puede ser de corto o de largo alcance. Los sólidos que exhiben únicamente el ordenamiento de corto alcance son conocidos como materiales amorfos (como es el caso de los vidrios), en este tipo de arreglo los iones, átomos o moléculas que forman el sólido están desordenados

Los sólidos que además del ordenamiento de corto alcance presentan también un orden de largo alcance son conocidos como sólidos cristalinos. En éste arreglo los átomos, iones o moléculas ocupan posiciones específicas que dan lugar a una periodicidad, el arreglo se caracteriza por poseer simetría traslacional [8]. La figura 2.1, es una representación esquemática que muestra la diferencia entre un sólido cristalino y uno amorfo.

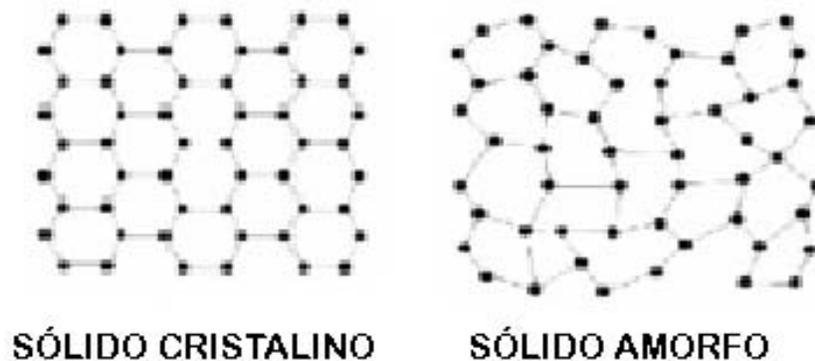


Figura 2.1. Sólido cristalino y amorfo.

En los sólidos cristalinos los átomos están ordenados de forma repetitiva formando una red, la cual se llama red cristalina, la red es un conjunto de puntos, conocidos como puntos de red, que están organizados siguiendo un patrón periódico de forma que el entorno de cada punto en la red es idéntico. Uno o más átomos quedan asociados a cada punto de red.

La red difiere de un material a otro tanto en tamaño como en forma, dependiendo del tamaño de los átomos o iones que quedan asociados a cada punto de la red [10]. La unidad más simple en la que están acomodados los átomos o iones que se repite es llamada celda unitaria y tiene las mismas propiedades que todo el sólido. (figura2.2) [11]

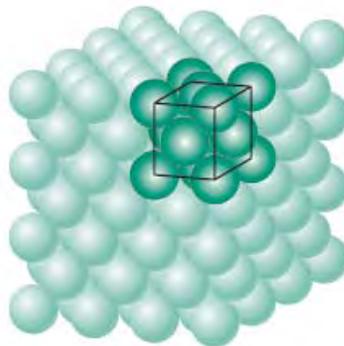


Figura 2.2. Representación de la celda unitaria.

Existen 4 tipos básicos de celdas unitarias: primitiva (P), centrada en el cuerpo (I), centrada en una cara (A,C) y centrada en todas las caras (F). Se identifican 7 arreglos tridimensionales llamados sistemas cristalinos. El conjunto de los sistemas cristalinos y las celdas unitarias producen 14 redes de Bravais (figura2.3 y tabla I).

Tabla I. Simbología de las redes de Bravais.

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

7 sistemas cristalinos

14 Redes de Bravais

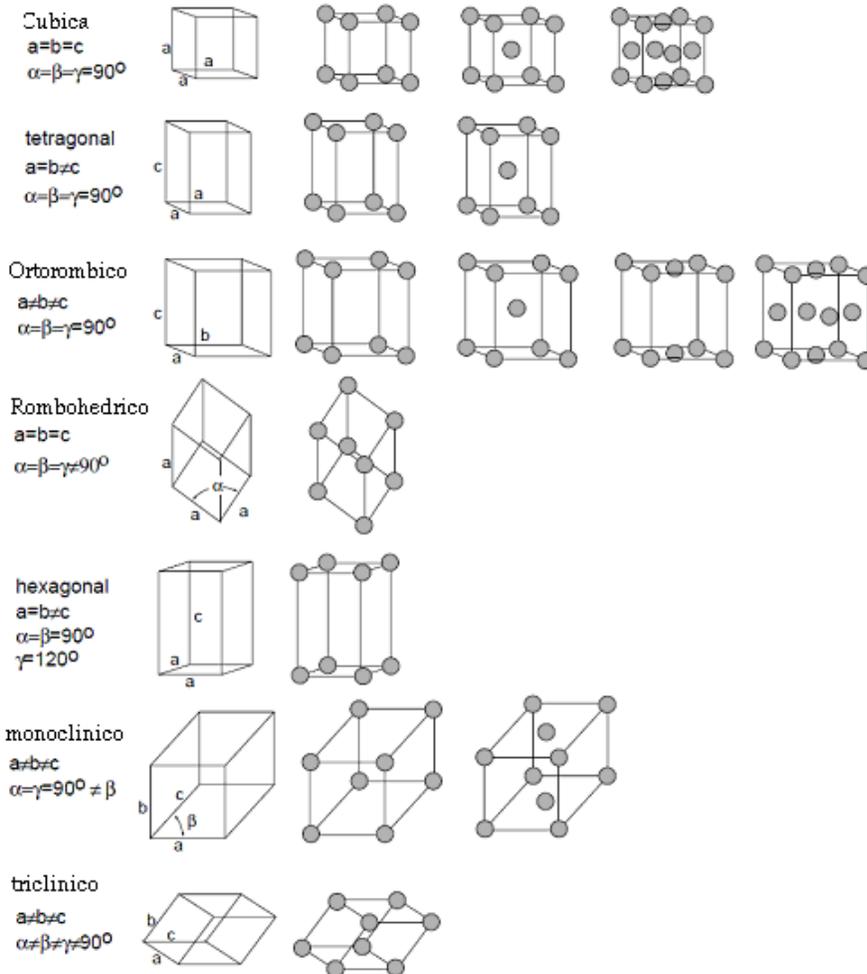


Figura 2.3. Las 14 celdas unitarias o redes de Bravais y los 7 sistemas cristalinos.

Los puntos de red están localizados en las esquinas de las celdas unitarias y, en algunos casos, en cualquiera de las caras o en el centro de la celda unitaria.

Los parámetros de red describen el tamaño y la forma de la celda unitaria, incluyen las dimensiones de los lados de la celda unitaria y de los ángulos entre sus aristas. En un sistema cúbico, solamente es necesario conocer la longitud de uno de los lados del cubo para describir por completo la celda. Esta longitud medida a temperatura ambiente, es el parámetro de red a° y se mide en nanómetros (nm), o Angstroms (Å) y se utilizan las letras a , b , y c para representar las dimensiones de las aristas y α , β y γ para los ángulos.

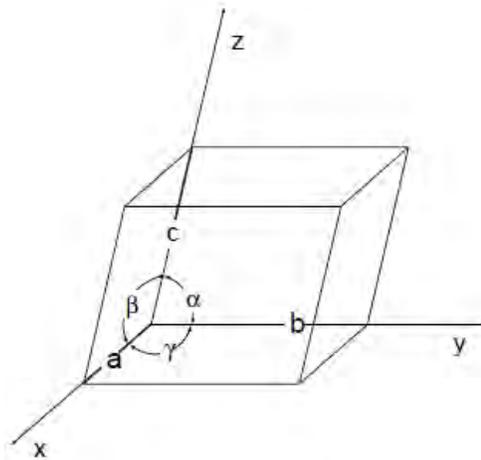


Figura 2.4. Parámetros de red.

Un grupo cuyos elementos incluyen los elementos de simetría de puntos y las traslaciones de un cristal se llama grupo puntual. [12] Únicamente 32 grupos puntuales son compatibles con las restricciones impuestas por la simetría traslacional del cristal. Los 32 grupos se pueden asignar a los siete tipos de sistemas cristalinos [8].

Tabla II. Los 32 grupos puntuales.

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

La simetría completa de un cristal puede ser descrita por la combinación de sus elementos de simetría. Existen 230 combinaciones de los grupos puntuales con las redes de Bravais, denominadas grupos espaciales, el conocimiento de estos grupos es importante en cristalografía, al resolver problemas de fase.

La simbología de los grupos espaciales está compuesta por dos partes. La primera corresponde a una letra mayúscula designada por el tipo de red de Bravais la segunda parte nos dice el tipo de simetría que posee [8].

En la celda unitaria se pueden trazar planos y un sistema de coordenadas de números enteros, estos planos cristalográficos se pueden representar mediante los índices de Miller, que se representan como (hkl), donde h, k y l corresponden al inverso de las

coordenadas donde el plano intersecta al eje X, al eje Y y al eje Z, respectivamente [11]. Existe una relación entre los parámetros de red y la distancia interplanar d_{hkl} de una familia de planos (hkl), esta relación depende del tipo de sistema cristalino.

3. BATERÍAS DE LITIO

Las baterías recargables de ion Li^+ fueron comercializadas por primera vez por Sony Corporation en junio de 1991. Este tipo de baterías tienen un voltaje de 3.6V, tres veces más que las pilas alcalinas.[4]

El uso de litio en baterías recargables, está fundamentado en el hecho de que el litio es el metal electropositivo (-3.04 V vs. electrodo estándar de hidrógeno), además de ser un metal ligero, 6.94 g/mol . La combinación de estas dos características favorece el estudio de las baterías de litio, que presentan una capacidad específica teórica de 3860 Ah/Kg , en comparación con los 820 y 260 Ah/Kg de las baterías de zinc y plomo. Sin embargo, el potencial estándar de reducción de litio es menor a -3.0 V , por lo que el metal es termodinámicamente inestable en disolventes protónicos, como el agua. Por lo tanto, las baterías de litio deben de poseer electrolitos no acuosos o sólidos.

Existen dos tipos de baterías; primarias y secundarias. Las baterías primarias son aquellas que no se pueden recargar y las baterías

secundarias son aquellas que sí son recargables. En la figura 2.5 se presenta un esquema general de una batería de litio. El principio general del funcionamiento de las baterías de litio está basado en la difusión de los iones de litio entre los electrodos. [4]

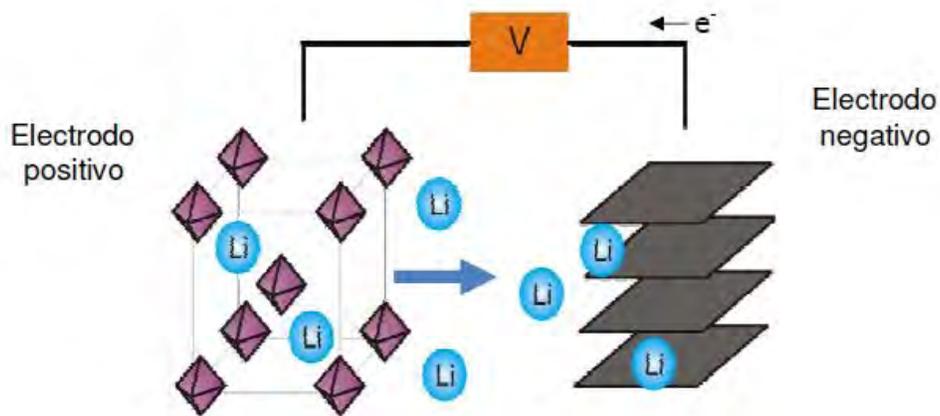


Figura 2.5. Esquema general de una batería de ion Li^+ en proceso de recarga.

Las baterías están divididas en 3 componentes: el electrodo negativo, el electrodo positivo y el electrolito. En el electrodo negativo de las baterías de litio secundarias generalmente se usan materiales dentro de los cuales los iones de litio se pueden intercalar, normalmente se utiliza el grafito, que presenta una estructura laminar que permite que los iones de litio se intercalen dentro de su estructura; mientras que en el electrodo positivo se usan cerámicos de litio, que permiten la extracción y posterior reinsertión del litio sin que estos materiales presenten cambios estructurales significativos. El electrolito debe

presentar buenas propiedades como conductor iónico, pero no debe de conducir los electrones; en otras palabras, debe de ser un mal conductor electrónico, por lo tanto, los electrones se moverán a través de la conexión externa establecida, produciéndose la electricidad.

Por lo tanto, cuando una batería de litio se carga, los iones de Li^+ son extraídos del material cerámico (electrodo positivo) y se intercalan en la estructura del electrodo negativo. Posteriormente, cuando la batería se descarga, el proceso que ocurre es la difusión de los iones Li^+ del electrodo negativo al electrodo positivo. En este momento los átomos de litio regresan a sus posiciones originales dentro de la estructura cristalina del cerámico de litio.

4. ÓXIDO DE LITIO Y COBALTO.

El óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), es uno de los materiales utilizados como electrodo positivo para baterías de litio debido a que tiene una duración de 4000 ciclos de vida y una capacidad específica de 274mAh/g [5]. Dependiendo del método de síntesis y de la temperatura de reacción, el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula y la estructura pueden variar.

El LiCoO_2 tiene 2 estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura de síntesis, para baja temperatura (400°C) tiene una estructura cúbica y a alta temperatura (800°C) se obtiene una estructura hexagonal, aunque en ocasiones esta estructura se puede encontrar a baja temperatura.

Para el LiCoO_2 sintetizado a baja temperatura, es decir alrededor de 400°C , se ha demostrado por medio de difracción de neutrones que no tiene una estructura ideal y que el 6% de los iones de cobalto se encuentran en sitios octaédricos en las capas de litio. Tiene una estructura de tipo espinela con grupo espacial $Fd-3m$, con un empaquetamiento cúbico compacto de oxígeno, con los cationes alternando en capas, perpendiculares a las cuatro direcciones cúbicas (111), y con una composición con 0.75Co, 0.25Li y 0.75Li, 0.25Co. Los parámetros de celda son $a=2.8297\text{Å}$, para $c=13.868\text{Å}$ [6]

En cuanto a la estructura del LiCoO_2 sintetizado a alta temperatura, se sabe que es hexagonal[6], cristaliza en un sistema trigonal, con grupo espacial $R-3m$ y posee una estructura tipo ferrita sódica alfa ($\alpha\text{-NaFeO}_2$).[7.8], consiste en una red de empaquetamientos compactos del oxígeno en forma de planos apilados ABCABC, los iones Li^+ y Co^{3+} se encuentran ordenados en los sitios octaédricos de forma alternada en la dirección del plano (111) [6,7], los parámetros

de celda son $a = 2.81498 \text{ \AA}$ y $c = 14.04930 \text{ \AA}$. Éste ordenamiento induce una pequeña distorsión de la celda a simetría hexagonal [7,8,9].

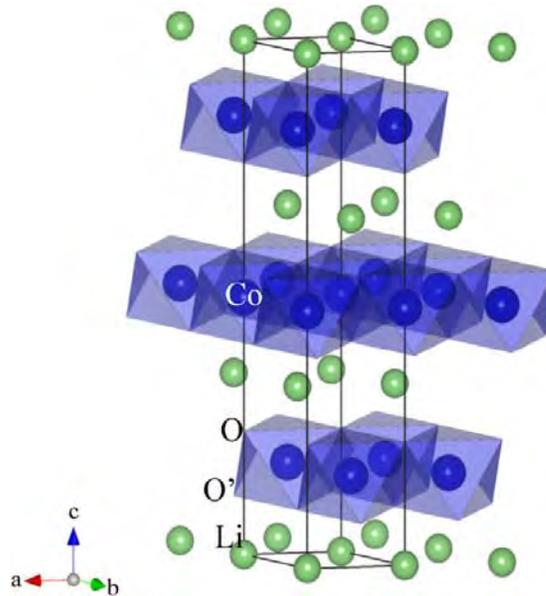


Figura 2.6. Estructura cristalina hexagonal del LiCoO_2

5. MÉTODO DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.

5.1. Método de Reacción en Estado Sólido.

El método de reacción en estado sólido es uno de los métodos más utilizados para la síntesis de cerámicos, esto es por que es sencillo y también es el más antiguo. Esta técnica consiste en mezclar de manera mecánica los reactivos sólidos y después someter la muestra resultante a un tratamiento térmico. La temperatura de reacción depende de la naturaleza de los reactivos, de la temperatura de descomposición o del punto de fusión, así como también de las

diferencias estructurales entre los reactivos y el producto. El tiempo de permanencia de la mezcla de reacción a temperatura elevada es largo debido a que la reacción se lleva a cabo por difusión, que es un proceso lento.

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

El siguiente paso es el crecimiento del núcleo, lo cual ocurre mediante la difusión de largo alcance y redistribución de los iones; por lo que depende del área superficial de contacto [10] de las interfases entre núcleo y reactivos, así como de la difusión de los átomos a través de la capa de producto formado (Figura 2.7) [8].

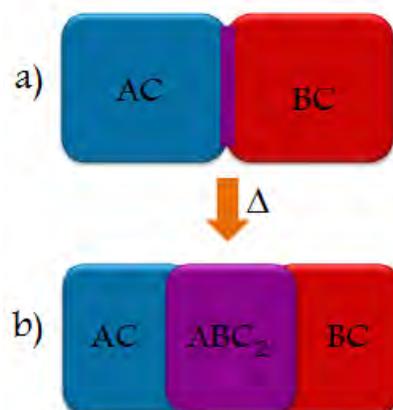


FIGURA 2.7. Esquema de etapas de reacción a) formación del núcleo b) crecimiento del núcleo.

5.2. Análisis Termogravimétrico.

También llamado TGA por sus siglas en ingles (thermogravimetric analysis). Sirve para monitorear los cambios de masa de una muestra cuando la temperatura aumenta ya sea en atmósfera de aire, O_2 ó atmosfera inerte (N_2 , Ar).

Consiste en colocar una pequeña cantidad de muestra en una charola de platino o algún material inerte que está suspendida de una viga de cuarzo, la cual sirve como punto de apoyo de una microbalanza, la muestra se calienta mediante un programa de calentamiento específico y a una atmósfera determinada, se va midiendo el cambio en la masa de la muestra. Sirve para determinar punto de fusión, punto de ebullición y temperatura de descomposición de la muestra, entre otras propiedades. (figura2.8)

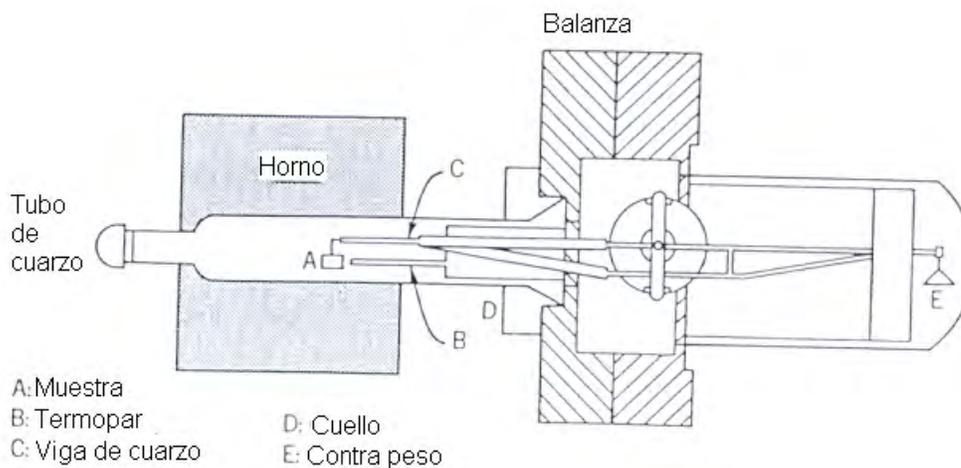


Figura 2.8. Esquema general de un aparato de TGA

Los instrumentos tienen un sistema operativo, que puede ser capaz de producir distintas rampas de calentamiento, como puede ser el aumentar ciertos grados por minuto o tiempo establecido durante todo el proceso, así como también se puede calentar más rápido en intervalos en que no hay cambio en la muestra y lento cuando la muestra presente algunos cambios. Normalmente los intervalos de temperatura van de temperatura ambiente a 1200°C.

Sus aplicaciones abarcan tanto la química orgánica como la química inorgánica; en esta última, principalmente para arcillas, materiales cerámicos y vidrios para conocer el punto de descomposición, punto de fusión, y diagramas de fase. En química orgánica se aplica en estudios para conocer la pureza de fármacos y determinación de características físicas de los polímeros.

5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La difracción de rayos X por el método de polvos es el método más utilizado para la identificación de compuestos cristalinos, es un método no destructivo, que sirve para la identificación de fases cristalinas, parámetros de celda, estructura cristalina, y puede identificar tanto compuestos sencillos como compuestos con estructuras complejas como ADN y proteínas.

Los rayos X fueron descubiertos por Wilhem Röntgen en 1895, se les dio ese nombre porque no se tenía información sobre su naturaleza.

En 1912 todavía se desconocía si los rayos X se componían de partículas o si eran ondas electromagnéticas. Se sabía que si la hipótesis de las ondas era correcta, las longitudes de onda debían ser del orden de 1Å (10^{-10}m). Max von Laue, de la Universidad de Munich, en Alemania, observó que las distancias interatómicas de los cristales son del orden de 1Å , por lo que sugirió que la estructura periódica de un cristal podría usarse para difractar los rayos X, análogamente a como las redes se usaban para producir patrones de difracción con luz visible. Esta proposición se basaba en tres hipótesis: (1) los cristales son periódicos, (2) los rayos X son ondas, (3) la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que la distancia que se repite en los cristales. [12]

En los equipos de difracción de laboratorio, el dispositivo más común para la producción de rayos X, es lo que se conoce como tubo de rayos X, en donde estos son producidos cuando un haz de electrones, acelerados por un alto voltaje, se impacta contra una placa metálica que provoca la desaceleración de éstos dando como resultado la producción de un espectro continuo de rayos X.

Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones externos de

los átomos del cristal. Los rayos dispersados interfieren constructiva o destructivamente con la señal emitida por los electrones de átomos vecinos. Cuando la interferencia es constructiva los fotones salen en fase y sus ondas se refuerzan creando así un haz de rayos X difractados.

En la caracterización de materiales ya sea por difracción o por fluorescencia de rayos X, el principio esencial es enviar una onda que interfiera con los átomos del material, átomos que pueden estar ordenados regularmente o no. Cuando un haz de rayos X interactúa con una muestra, los fenómenos que se pueden dar son varios: la fluorescencia y la difracción, además de la dispersión, la absorción, la refracción, la reflexión, entre otros (figura 2.9).

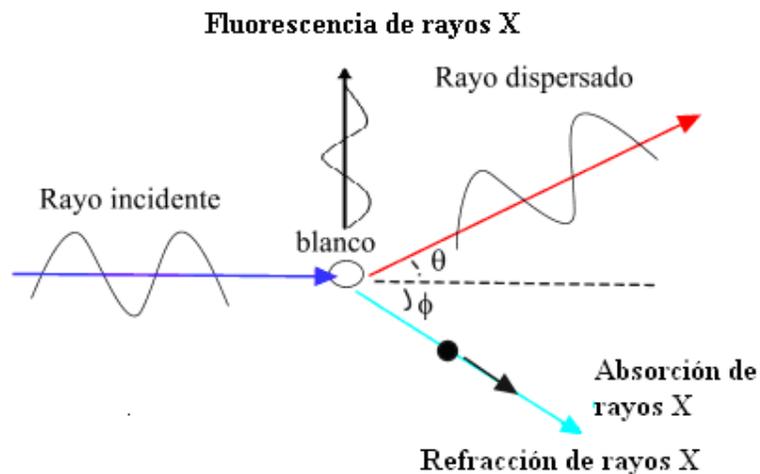


Figura 2.9. Interacción de un haz de rayos x con la materia

Identificación de la muestra

Los cristales poseen conjuntos de planos paralelos que difractan un conjunto de haces, formando un patrón característico que se denomina patrón de difracción o difractograma de rayos X. Las direcciones en que los fotones se refuerzan están determinadas por la ley de Bragg, establecida en 1913:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación X, d es la distancia interplanar del arreglo cristalino y θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal (Figura 2.10).

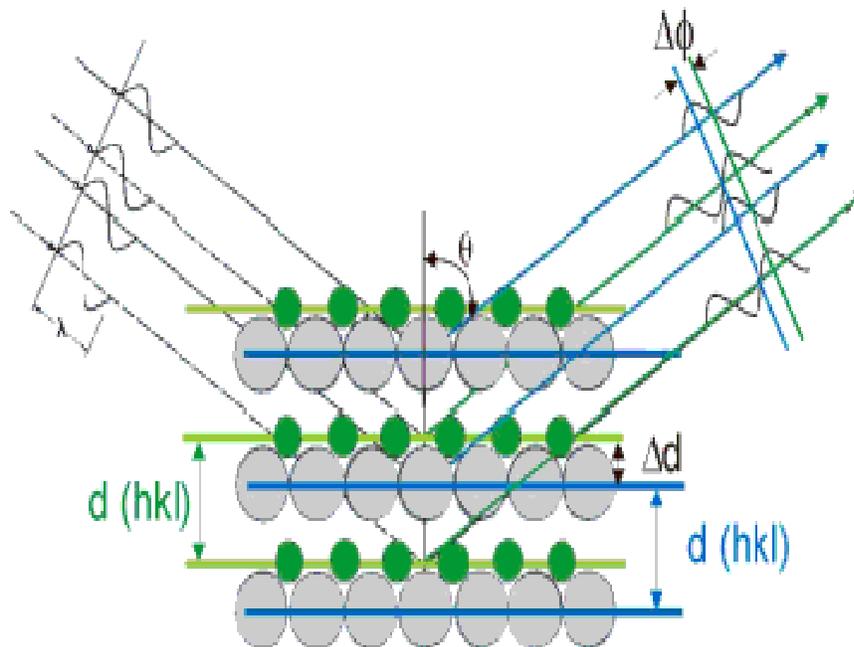


Figura 2.10. Representación gráfica de la ley de Bragg.

5.3.1. Método de polvos

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

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

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

5.4. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido también abreviado SEM por sus siglas en inglés (*Scanning Electron Microscopy*) fue construido por el físico Alemán Manfred von Ardedde en 1938 y se distribuyó comercialmente en 1961. Con el fin de estudiar en alta resolución la estructura de los sólidos y debido a que su profundidad de foco es mayor a la del microscopio óptico, el microscopio electrónico de

barrido se puede utilizar para estudiar las características morfológicas y topográficas de diversos materiales.

El funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido está basado en el hecho de barrer la muestra con un haz de electrones de sección transversal pequeña y de alta energía, para generar una imagen punto a punto de dicha muestra (Figura 2.11). Cuando un material es bombardeado por electrones, los electrones emitidos en un punto son recolectados por medio de detectores apropiados y utilizados para modular la polarización de la rejilla de un tubo de rayos catódicos (monitor de TV). De esta manera, se establece una correspondencia uno a uno entre la cantidad de electrones detectada y la intensidad del punto correspondiente en la pantalla del tubo. Al repetir el bombardeo de electrones varias veces y empezar a barrer la muestra, esa imagen punto a punto representará las características topográficas de la superficie de ésta. Por lo tanto la imagen observada es un mapa de intensidades de los electrones emitidos por la superficie de la muestra en observación.

La resolución que se logra con electrones secundarios para formar imágenes de la superficie de la muestra es mucho mayor. Por lo que al estudiar la superficie de la muestra, generalmente se utilizan electrones secundarios para formar su imagen.

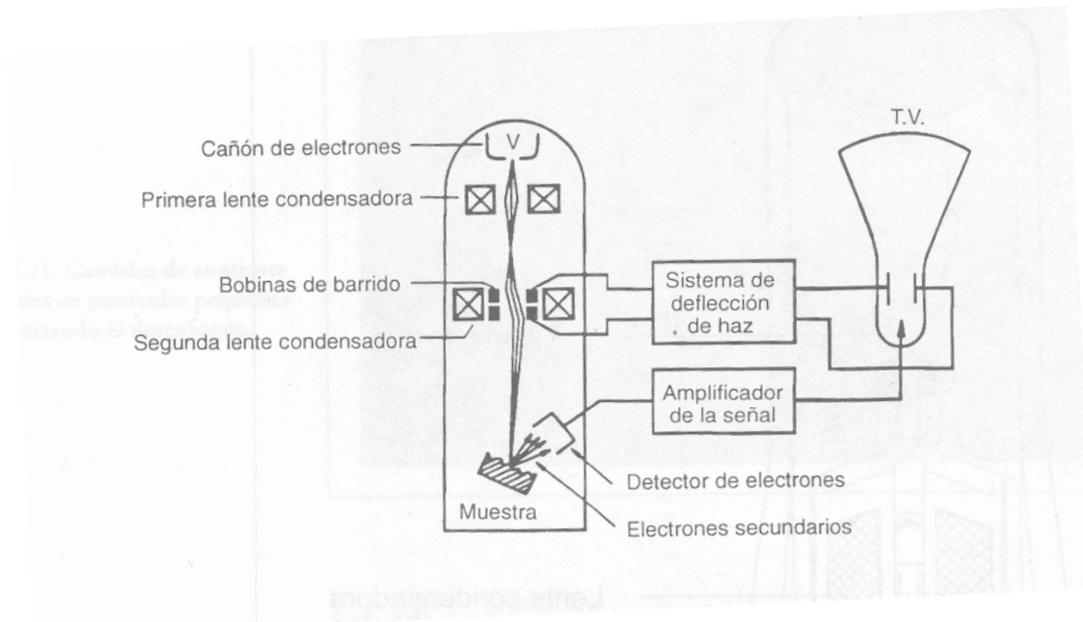


Figura 2.11. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.

Los parámetros que nos permiten conocer la calidad de un microscopio electrónico de barrido son: la profundidad de foco (que depende completamente del instrumento), el ruido de la imagen (en el que influye un poco la muestra) y la resolución (en el que la muestra tiene una influencia alta). La profundidad del foco es la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que su imagen sea borrosa.

Las ventajas del microscopio electrónico de barrido son:

- ❖ La brillantez de la imagen no disminuye con la amplificación.
- ❖ No hay rotación de la imagen al incrementar la amplificación.

-
- ❖ Las fotografías se toman en forma externa al sistema de vacío del microscopio.
 - ❖ Se le pueden conectar varios sistemas de análisis o de detección fácilmente, sin implicación de adaptaciones o modificaciones del diseño del microscopio.

Las aplicaciones del microscopio electrónico de barrido en la ciencia de materiales incluyen el estudio del relieve superficial de las muestras, composición química, dispositivos electrónicos y experimentos dinámicos. [13]

Para la preparación de la muestra se necesita saber si la muestra es conductora, en caso de serlo las muestras son limpiadas y pegadas a un pequeño portamuestras de aluminio, usando para ello un pegamento conductor (generalmente pintura hecha a base de plata o de carbón). Si la muestra no es conductora puede ser observada a muy bajo voltaje de aceleración, de tal forma que la emisión de electrones pueda ser balanceada por el número de electrones del haz electrónico (recordemos que en este caso la muestra presentará efectos de carga y reflejará una imagen altamente distorsionada). Por lo que es recomendable recubrir la muestra con alguna película delgada de un elemento conductor, tal como aluminio u oro (generalmente de 20nm de espesor para evitar la pérdida de los detalles finos).

5.5. Métodos de adsorción de gas para determinar área superficial.

5.5.1. BET

El método básico de medición de área superficial (Método BET) implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida (a partir de otras consideraciones) a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno en esas condiciones.

Clásicamente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión y de los cambios de presión de gas permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da el área superficial de la muestra. Un aspecto deseable de esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de longitud (volumen). No hace falta calibración con la ayuda de patrones de referencia.

Isoterma de BET.

Se sabe que el rango de presiones sobre las cuales la adsorción de un gas ocurre varía de cero hasta la presión normal de vapor de ese sistema. Una capa adsorbida sobre una pequeña partícula puede ser considerada como un centro de nucleación para separación de fases *ap_o*. A bajas presiones es plausible restringir a las moléculas a una monocapa. Sin embargo a presiones más altas, el riesgo de licuefacción sugiere que las moléculas adsorbidas son más que una simple monocapa. Es bien conocido que se prefiere la adsorción de este tipo de multicapas por los sólidos porosos, en esta sección se hablará de la teoría desarrollada en 1938, que llevó al surgimiento de la *Isoterma BET*, nombrada así en honor a sus inventores (Brunauer, Emmett, Teller).

La ecuación de BET inicialmente se dedujo a partir de un comportamiento cinético, estamos considerando la descripción cinética del estado de equilibrio, y que la adsorción se encuentra localizada. En esta teoría no hay un límite para el número de capas que se adsorben unas sobre otras al incrementar la presión, y se parte del supuesto que las velocidades de adsorción y desorción son iguales al equilibrio y que la desorción ocurre en las capas que son más superficiales, es decir que no tiene otras capas encima.

La ecuación general de BET:

$$V/V_m = CX / ((1-X)[1+CX])$$

La forma más sencilla de evaluar las constantes de la ecuación de BET, es reorganizar la ecuación anterior, en la siguiente forma lineal:

$$(1/V)(X/1-X) = ((C-1)/CV_M) X + 1/CV_M$$

Donde

V = volumen total de gas adsorbido

V_M = volumen adsorbido en la monocapa

C y X = Relaciones matemáticas entre la energía utilizada y de vaporización, la desorción, y una constante.

Esta forma sugiere que existe una forma de relacionar el término de la izquierda de la ecuación, con una recta de pendiente $((C-1)/CV_M)$ y ordenada al origen $1/CV_M$

Estos valores de pendiente y ordenada al origen pueden ser resueltos para proporcionar valores de V_m y C a partir de resultados experimentales:

$$V_M = 1/(m+b)$$

$$C = m/b + 1$$

La figura 2.12 nos lleva a observar algunos de los aspectos generales de la isoterma de BET, lo que se nota en toda esta serie de curvas es un rápido incremento a medida que la presión se acerca a p_0 , también es aparente que la forma de la curva es muy sensible a C especialmente para bajas concentraciones; para valores menores a dos se nota que en las curvas no aparecen puntos de inflexión. [25]

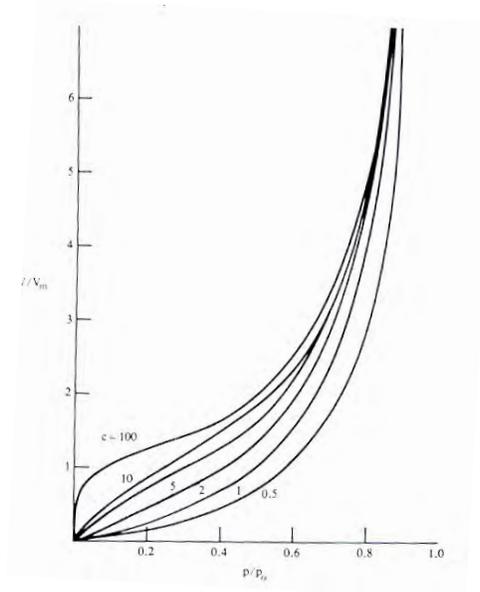


Figura 2.12. Isoterma de BET

5.5.2. Isotherma de Langmuir

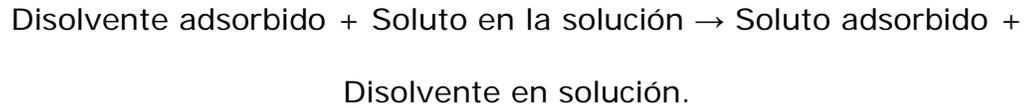
Si suponemos que una solución diluida de tensoactivos se pone en contacto con una larga superficie adsorbente, entonces ocurrirá adsorción acompañada de una reducción en la concentración de la solución. Para contar con el requisito de una gran superficie adsorbente el sólido debe estar finamente molido.

Si se conoce la reducción en la concentración de la solución, se puede por métodos analíticos, estimar la cantidad adsorbida de soluto por unidad de peso del sólido adsorbente. Estos estudios generalmente se llevan a cabo a temperatura constante y los resultados (los cuales relacionan la cantidad de material adsorbido a la concentración de equilibrio de la solución) describen lo que se conoce como isoterma de adsorción.

En esta parte se explicará la Isotherma de Langmuir.

Regresemos al caso de una solución diluida, llamemos al disolvente componente 1 y al soluto componente 2, supondremos que ocupan la misma área las moléculas constituyentes, cuando éstas son adsorbidas sobre una superficie.

La adsorción puede ser definida por un equilibrio así:



La constante del equilibrio es: $K' = a_2^s a_1^b / a_1^s a_2^b$

Tomando en cuenta los sitios ocupados, los no ocupados y la fracción de los sitios de adsorción, la ecuación de Langmuir queda:

$$\theta = (n_2^s / A) N_{A\sigma^0} = n_2^s N_{A\sigma^0} / W_{A_{SP}}$$

Donde A_{SP} es el área específica del adsorbente, n es el número de moles, θ es una constante. [25]

METODOLOGÍA

EXPERIMENTAL

1. REACTIVOS.

Los reactivos utilizados para este proyecto están descritos en la siguiente tabla.

Tabla III. Reactivos de la síntesis

REACTIVO	PUREZA	MARCA
Li_2CO_3	99+%	Sigma-Aldrich
$\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Grado reactivo	Aldrich
$\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Grado reactivo	Sigma-Aldrich
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	98+%	Sigma-Aldrich

2. SÍNTESIS DEL COMPUESTO

Para sintetizar el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) se utilizaron 2 vías (acetatos y carbonatos de litio y cobalto) mediante la reacción en estado sólido, los reactivos fueron mezclados de manera estequiométrica, es decir, se realizaron los cálculos necesarios para mezclar los reactivos de manera específica para la formación del producto y obtener 2 gramos de éste. La materia prima fue pesada en una balanza OHAUS Explorer Pro modelo EP214C.

Posteriormente se realizó la mezcla mecánica en un mortero de ágata, el cual se eligió por ser un material duro (7 en la escala de Mohs); además al no ser un material poroso, es difícil que se

contamine la muestra. Primero se trituró cada reactivo por separado, posteriormente se mezclaron en un solo mortero y se molió la mezcla hasta que quedara totalmente homogénea.

Después la mezcla de los reactivos se traspasó a un crisol de alúmina, el cual tiene la capacidad de resistir altas temperaturas, los choques térmicos a los que se le expone y no reacciona con los reactivos ni con el producto. Posteriormente el crisol con la mezcla de los reactivos fue colocado en una mufla Barnstead Thermolyne modelo 47800 bajo atmósfera de aire.

En los primeros tratamientos térmicos se utilizaron rampas lentas de calentamiento para hacer más eficiente la descomposición de los reactivos y evitar un desbordamiento de la muestra a causa del desprendimiento de CO_2 que se forma como subproducto.

Al término del tratamiento térmico la muestra se pesaba para tener un control de la masa perdida y la masa que faltaba por perder, posteriormente se molía para tener un polvo homogéneo y favorecer la reacción en estado sólido, se le sacaba difracción de Rayos X, si era necesario, se volvía a moler y se le daba otro tratamiento térmico.

Las rampas de calentamiento, temperaturas, tiempo de permanencia así como las modificaciones en las cantidades de los reactivos o en el

procedimiento de cada una de las rutas de síntesis se muestran en los siguientes apartados.

2.1. A partir de carbonatos.

Por esta ruta se obtuvieron 2 muestras a baja temperatura, 375°C, (SC-2 y SC-3) y una a alta temperatura 750°C, (SC-7) para esta muestra se agregó un exceso del 5% de la fuente de litio, debido a que el litio se sublimaba y al final se obtenía una mezcla del LiCoO_2 y Co_3O_4 , indicando una deficiencia de litio.

Tabla IV. Condiciones de las muestras a partir de carbonatos

NOMBRE DE LA MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO			
	No. Tratamiento	Rampa (°C/ min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
SC-2	1	1	10	350
	2	1	8	375
	3	--	20	375
	4	50	24	375
SC-3	1	1	10	350
	2	--	24	350
	3	--	24	350
	4	50	24	375
SC-7	1	1	8	450
	2	5	20	700
	3	50	24	750

2.2. A partir de Acetatos.

Para la síntesis de estas muestras uno de los problemas que surgieron fue que el reactivo de litio se había hidratado con la humedad del ambiente, lo cual se comprobó con las muestras a 350°C que ya tenían óxido de cobalto, por lo que se mandó a hacer un análisis termogravimétrico y se encontró que tiene el 2.33% más de agua, por lo que se hizo la corrección necesaria para que los reactivos quedaran estequiometricamente iguales, es decir, que reaccionara exactamente un mol de cada reactivo.

Tabla V. Condiciones de las muestras a partir de acetatos

NOMBRE DE LA MUESTRA	TRATAMIENTO TÉRMICO			
	No. Tratamiento	Rampa (°C/ min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
SA-II-4	1	1	10	350
	2	10	10	375
	3	-	22	375
	4	-	19	400
SA-II-5	1	-	12	250
	2	1	12	450
	3	--	12	750
	4	--	24	750

3. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La mezcla de reacción sin darle ningún tratamiento térmico se mandó a análisis termogravimétrico en un equipo SDT Q66 V8.3 Build 101. El estudio se realizó con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto, en un intervalo de temperatura de 25°C a 800°C en una atmosfera de aire. De esta manera se estableció el intervalo de temperaturas en que se puede trabajar sin que se descomponga el producto deseado.

Al acetato de litio también se mandó a analizar por este método debido a los problemas explicados en el punto anterior.

4. CARACTERIZACIÓN CRISTALOQUÍMICA

4.1. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X por el método de polvos se utilizó para dar seguimiento de la reacción en curso y para la identificación del compuesto obtenido, así como la comparación entre las muestras obtenidas a alta y a baja temperatura.

Se utilizó un Difractómetro Siemens modelo D5000 que utiliza la radiación $K\alpha$ del Cu, con detector de centelleo y monocromador secundario de grafito.

La lectura se llevó a cabo en un intervalo 15° a 70° para 2θ , las condiciones empleadas fueron 34KV, 25mA, 0.02° de tamaño de paso y 1.2 s como tiempo de conteo a temperatura ambiente. El software del difractómetro cuenta con acceso a la base de datos *Join Committe for Powder Diffraction Standards (JCPDS)* del *International Centre for Driffraction Data (ICDD)*, el cual sirvió para identificar las fases obtenidas de la síntesis.

Para la preparación de la muestra, esta se muele y posteriormente con ayuda de una espátula se coloca en un portamuestras de vidrio, para después presionarla con un porta objetos y de esa manera la muestra queda en el mismo plano que el portamuestras (figura 3.1).

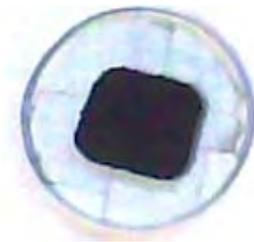


Figura 3.1. Muestra preparada para difracción de Rayos X.

4.2. Determinación del tamaño del cristal

Con el difractograma obtenido de cada una de las muestras se utilizó la ecuación de Scherrer para medir el tamaño del cristal (L).

$$L = \frac{K\lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

$K = \text{constante} = 0.9$

$\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$

$B = \text{ancho a media altura del máximo de difracción, en radianes.}$

$\theta = \text{ángulo}$

Para aplicar la fórmula anterior, es necesario determinar con precisión el ancho a media altura de los máximos de difracción. Con los datos obtenidos, se calcula el tamaño de cristal para cada uno de los máximos de difracción y el promedio; para cada una de las muestras estudiadas.

5. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

5.1. Microscopía electrónica de barrido

Para el análisis microestructural, las muestras fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido. Para lo cual se utilizó un microscopio Cambridge modelo Stereoscan 440, se utilizó el detector de electrones secundarios.

Para la preparación de la muestra se coloca una tira de cinta adhesiva de carbón en un portamuestras y posteriormente se agrega una pequeña cantidad de muestra (figura 3.2). Como los compuestos obtenidos no tienen conducción eléctrica suficiente para poderse observar en un microscopio electrónico de barrido se recubren las muestras con una capa fina de oro.

Para el recubrimiento se utilizó un equipo Jeol modelo JFC 1100, las muestras se colocaron en una cámara de vacío junto a una pastilla de oro durante 2 minutos.



Figura 3.2 Muestras preparadas para microscopía electrónica de barrido

6. DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL.

6.1. Método de Adsorción/Desorción de Nitrógeno

El Método de adsorción/desorción de nitrógeno se utilizó para medir el área superficial de las 5 muestras y así poder determinar si el tamaño del cristal influye en el área superficial.

Para la preparación de las muestras se utilizó un desgasificador marca BEL. JAPAN.INC. modelo Belprep vac II. Para limpiar la muestra de los gases que pudiera tener adsorbidos como agua o aire.

Primero se colocó en un portamuestras una pequeña cantidad del compuesto obtenido utilizando un embudo de cuello largo para evitar que la muestra se quede dispersa en las paredes del portamuestras; éste se pesó vacío y con muestra (en la figura 3.3 se presentan portamuestras con tres diferentes compuestos); posteriormente se colocó en el desgasificador a vacío con una temperatura de 60°C durante 24 horas. Una vez terminado este tiempo el portamuestras se purgó con helio (este gas no se adsorbe al menos que la temperatura sea de 4K) y se volvió a pesar para determinar la masa exacta del compuesto que se tiene, en la tabla VI se presentan las cantidades de masa de las 5 muestras antes y después del pretratamiento.



Figura 3.3. Muestra preparada para el análisis del área superficial.

Tabla VI. Masa utilizada de las muestras para el análisis de adsorción/desorción de Nitrógeno.

NOMBRE DE LA MUESTRA	SC-2	SC-3	CS-7	SA-II-4	SA-II-5
Masa antes del pretratamiento	0.6212	0.2500	0.7640	0.5490	0.5653
Masa después del pretratamiento	0.5054	0.2393	0.7568	0.5419	0.5573

Posteriormente se llevó a cabo la medición en un equipo, adsorbedor/desorbedor de nitrógeno, marca BEL JAPAN, INC. Modelo Belsorp mini II. Se colocan las muestras en el equipo, al cual se le agrega nitrógeno líquido para que pueda medir la adsorción y la desorción del gas por las muestras. El equipo cuenta con un programa llamado BEL Master (TM), con el cual se pueden realizar los cálculos necesarios para trazar las isotermas de adsorción/desorción, BET y Langmuir; para poder obtener el área superficial de las muestras.

**R E S U L T A D O S
Y**

DISCUSIÓN

1. A PARTIR DE CARBONATOS.

1.1. Análisis Termogravimétrico.

Una pequeña muestra de la mezcla de carbonatos de litio y de cobalto sin darle ningún tratamiento térmico se analizó por termogravimetría bajo atmosfera de aire para observar la descomposición de la muestra y se obtuvo la siguiente gráfica.

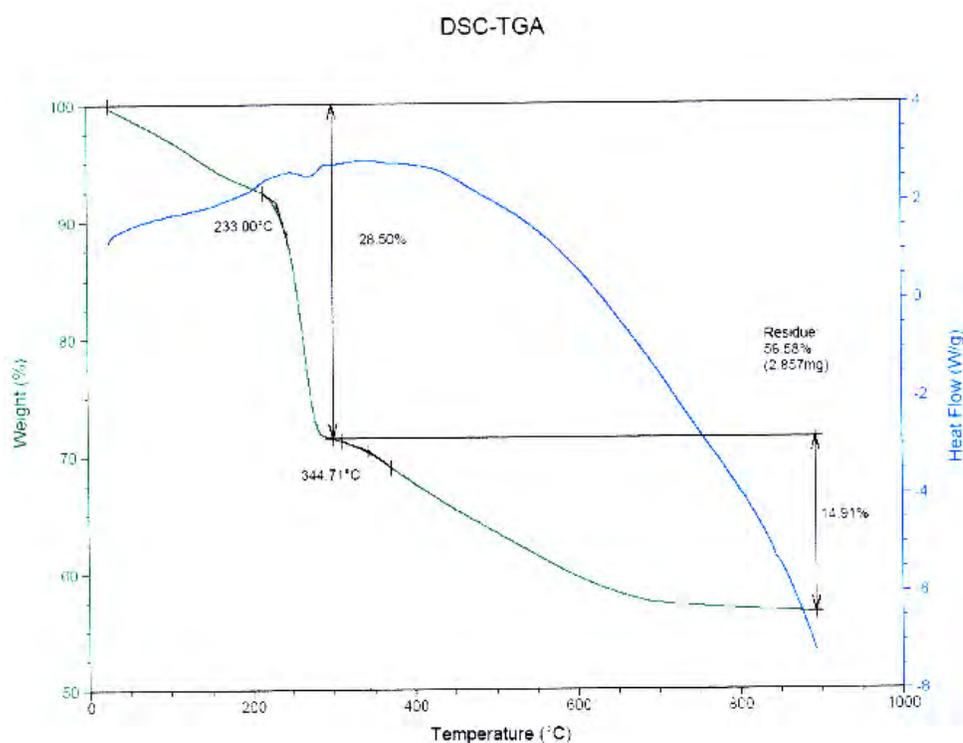


Figura 4.1. Análisis termogravimétrico de la muestra de carbonatos.

En el termograma se observa que hay una pérdida de masa hasta los 233°C esto se debe a la pérdida de agua de hidratación de los reactivos, en esta temperatura hay un cambio de pendiente hasta los 344°C lo cual se debe al desprendimiento de CO_2 , por la

descomposición de los reactivos, después de los 344°C hay otro cambio de pendiente que se estabiliza a partir de los 700°C indicando que a partir de esta temperatura ya existe un compuesto estable, que en este caso es el deseado (LiCoO_2). Para la síntesis a baja temperatura se empezó desde los 350°C, debido a que en esta temperatura ya se perdió el agua de hidratación y una gran cantidad de CO_2 proveniente de la descomposición de los reactivos, por lo que a esta temperatura los reactivos están listos para reaccionar.

1.2. Síntesis.

En la síntesis a baja temperatura se obtuvieron dos muestras, la SC-2 y la SC-3. En la muestra SC-2, el primer tratamiento fue a 350°C con una duración de 10 horas, posteriormente se sometió a tres tratamientos térmicos a 375°C durante 8, 20 y 24 horas respectivamente. Para la muestra SC-3 se aplicaron tres tratamientos a 350°C, el primero con una duración de 10 horas y los otros dos tratamientos con 24 horas de duración y otro último a 375°C por 24 horas. Cabe destacar que el primer y último tratamiento de ambas muestras es el mismo, (en la tabla IV se describen los tratamientos térmicos de las muestras).

En la síntesis a alta temperatura, a la muestra obtenida se le dio el nombre de SC-7, la cual se sometió a tres tratamientos térmicos, el primero a 450°C con una duración de 8 horas, el siguiente

tratamiento a 700°C durante 20 horas y por último a 750°C durante 24 horas.

Al inicio la mezcla era de color lila, debido a que el carbonato de cobalto es morado y el carbonato de litio es blanco, después de 4 tratamientos térmicos las muestras SC-2 y SC-3 obtuvieron un color café, mientras que para la muestra SC-7 el color final fue negro. La diferencia de color de los productos obtenidos a distintas temperaturas probablemente se deba al tipo de estructura cristalina que adquiere el LiCoO_2 al cambiar la temperatura de reacción.

CARACTERIZACIÓN CRISTALOQUÍMICA.

1.3. Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases de la muestra y seguimiento de la reacción se comparó el patrón de difracción con la tarjeta 44-0145 para las muestras a baja temperatura y para la muestra a alta temperatura se utilizó la tarjeta 50-0653 de la JCPDS correspondiente al compuesto LiCoO_2 con estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y grupo espacial R-3m de color café a 400°C y negro a 800°C, se observó que los máximos de difracción coinciden después del último tratamiento térmico, con lo que se corrobora la síntesis del LiCoO_2 por reacción en estado sólido bajo las condiciones mencionadas. En el anexo se presentan las tarjetas de la JCPDS utilizadas para la comparación de las muestras obtenidas.

A continuación se muestran los difractogramas de la muestra SC-2 con el seguimiento de la reacción desde el segundo hasta el cuarto tratamiento térmico.

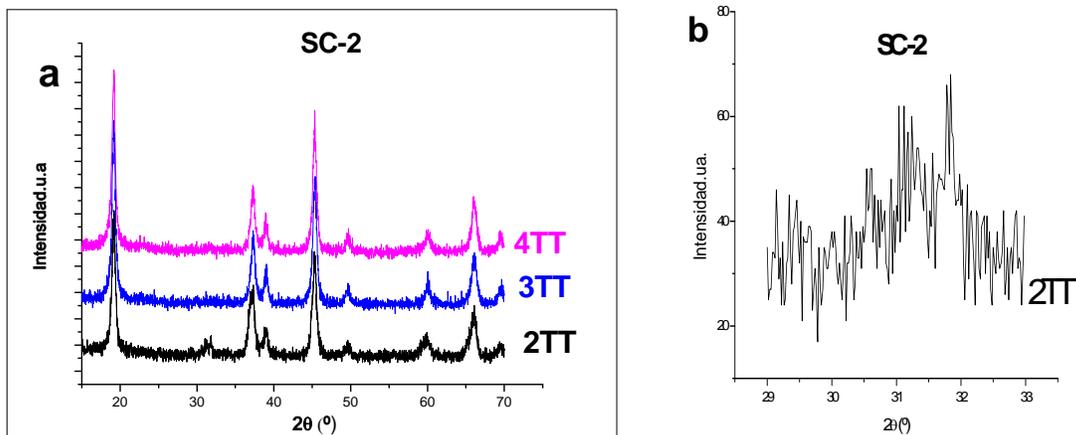


Figura 4.2. a) Difractogramas de la muestra SC-2 del 2° al 4° tratamiento térmico a 375°C. b) Zoom del difractograma del 2° tratamiento térmico en escala de 29 a 33 de 2θ .

En el segundo tratamiento térmico se observan 3 picos en 29.5° , 30.5° y 31.8° en 2θ , (figura 4.2 b) los cuales se deben a la presencia de carbonato de litio (Li_2CO_3) sin reaccionar, el cual reacciona durante el avance de reacción en los siguientes tratamientos térmicos, hasta que en el último tratamiento térmico desaparece por completo y solo se observa el LiCoO_2 .

A continuación se presentan los difractogramas de la muestra SC-3 con el seguimiento de la reacción desde el segundo hasta el cuarto tratamiento térmico.

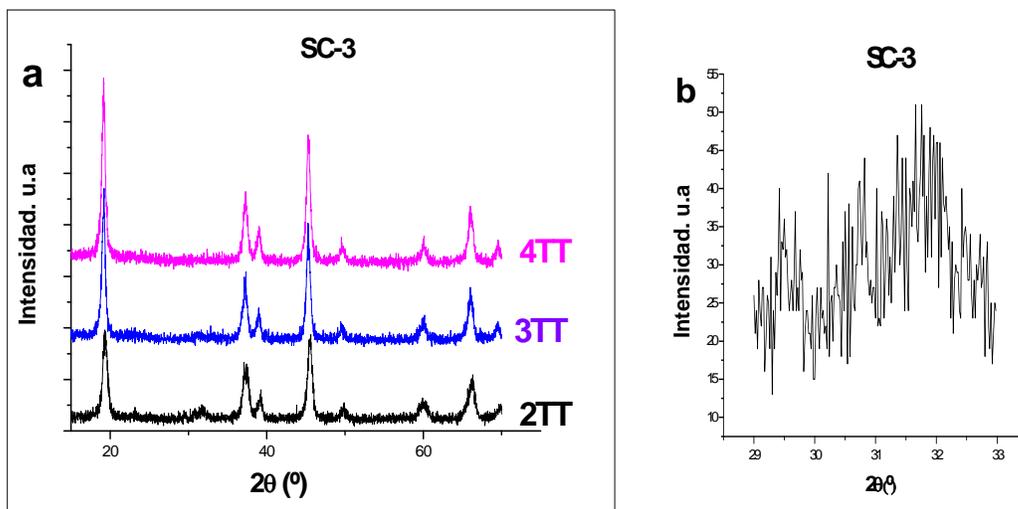


Figura 4.3.a) Difractogramas de la muestra SC-3 del 2° al 4° tratamiento térmico, 2TT y 3TT= 350°C, 4TT=375°C. . **b)** Zoom del difractograma del 2° tratamiento térmico en escala de 29 a 33 de 2θ.

Al igual que en la muestra SC-2 en el segundo tratamiento térmico hay presencia de Li_2CO_3 el cual reacciona durante los siguientes tratamientos térmicos hasta que se obtiene el LiCoO_2 .

Tanto en la muestra SC-2 como en la muestra SC-3 se observa que los picos son anchos indicando que el tamaño del cristal es pequeño.

A continuación se muestran los difractogramas de la muestra SC-7 llevada hasta una temperatura de 750°C, con todos los tratamientos térmicos.

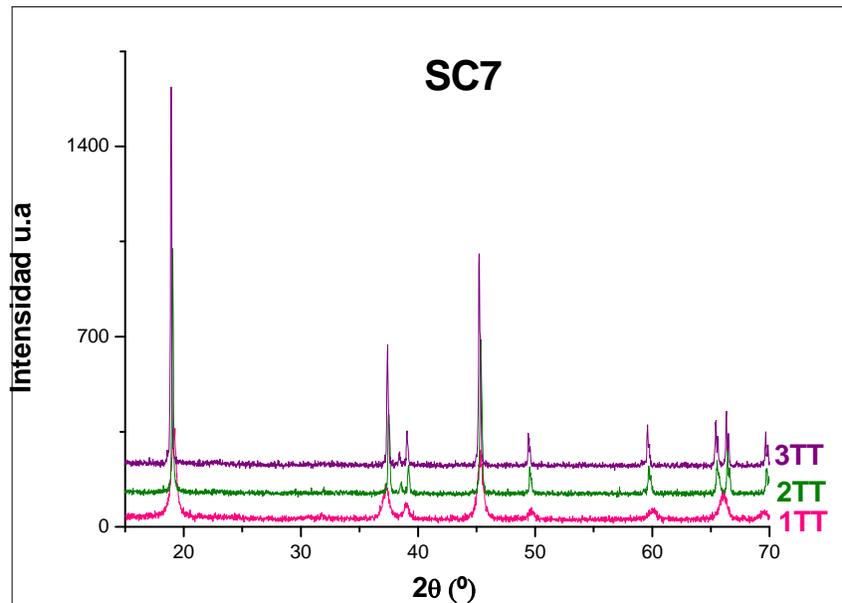


Figura 4.4. Difractogramas de la muestra SC-7 de todos sus tratamientos térmicos. 1TT=450°C, 2TT=700°C, 3TT=750°C

En esta figura se observa que los picos del 2° y 3° tratamientos están más delgados y con mayor intensidad que a baja temperatura. En los tratamientos a alta temperatura se pueden observar 2 picos en 65° y 66°, en el primer tratamiento se observa sólo uno debido a que está muy ancho. Es decir, se observa el desdoblamiento de este máximo de difracción.

Por último se hace una comparación del último tratamiento térmico de cada muestra para observar los cambios en los difractogramas según la temperatura de reacción y comparar el tamaño de cristal de cada muestra.

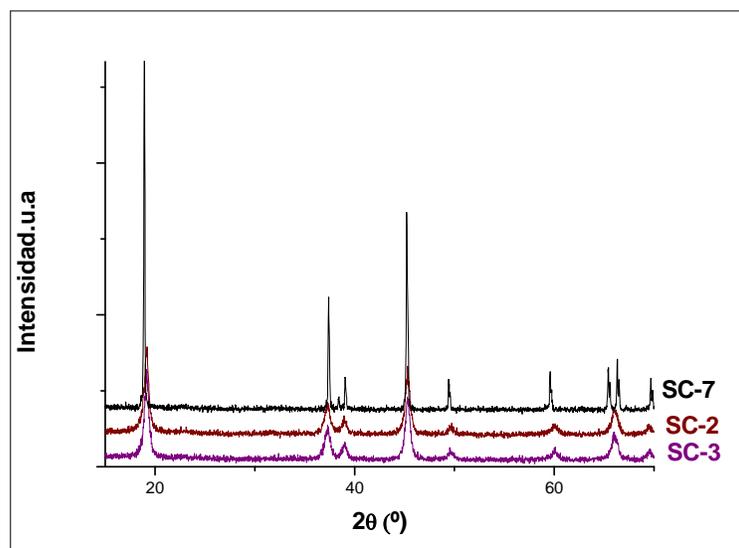


Figura 4.5. Difractogramas de las muestras de carbonatos.

En los difractogramas se observa que las muestras SC-2 y SC-3 son muy parecidas entre si, lo cual se debe a que ambas muestras fueron sintetizadas a temperatura máxima de 375°C, estas muestras tienen los picos más anchos y la intensidad es menor comparada con la muestra SC-7, esto nos indica que el tamaño del cristal es más pequeño para las muestras obtenidas a menor temperatura.

La muestra SC-7 tiene los picos más definidos y con una intensidad del triple con respecto a las muestras SC-2 y SC-3, lo cual nos indica que el cristal es más grande y mejor definido.

Posteriormente se calculó el tamaño del cristal por medio de la ecuación de Scherrer, mencionada en el capítulo anterior, se realizó el cálculo para cada pico y posteriormente se sacó el promedio del tamaño del cristal para cada muestra.

Tabla VII. Tamaño de cristal de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.

	MUESTRA		
	SC-2	SC-3	SC-7
TAMAÑO DEL CRISTAL (nm)	18,39	20,26	53,57

En la tabla se puede observar que la muestra SC-2 es la que tiene un tamaño de cristal mas pequeño seguido de las muestra SC-3, y la muestra SC-7 es la que tiene el tamaño de cristal mas grande, de más del doble, lo cual se debe a la temperatura de reacción que fue más alta (750°C) contra 375°C de las otras 2 muestras y esto favoreció el crecimiento del cristal.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.**1.4. Microscopía Electrónica de Barrido.**

En este apartado se muestran las micrografías del último tratamiento térmico de las 3 muestras tomadas a 25000 aumentos, se hace una descripción y un análisis del tamaño de partícula, posteriormente se hace una comparación del tamaño de partícula de las 3 muestras obtenidas con las micrografías a 50000 aumentos.

En las figuras 4.6 y 4.7, se presentan la micrografía a 25000 aumentos y la gráfica de la distribución del tamaño de partícula, respectivamente, de la muestra SC-2 sintetizada a 375°C, después del último tratamiento térmico.

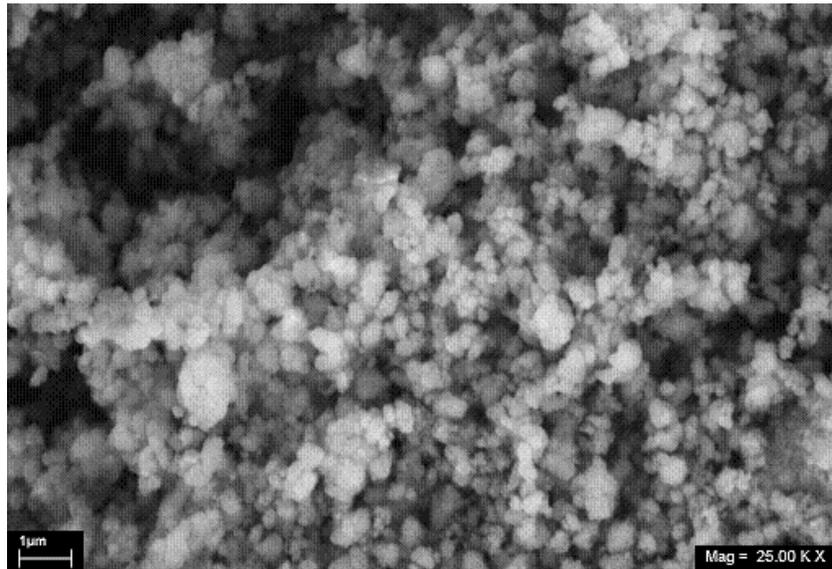


Figura 4.6. Micrografía de la muestra SC-2.

Se observan partículas irregulares distribuidas de manera uniforme en toda la superficie, el tamaño de partícula está entre 0.1 a 1.2 μm , pero la mayor parte de las partículas se encuentran distribuidas en un intervalo de 0.1 a 0.7 μm ; y solamente el 6% se encuentran entre 0.8 a 1.2 μm . El promedio del tamaño de partícula es 0.442 μm .

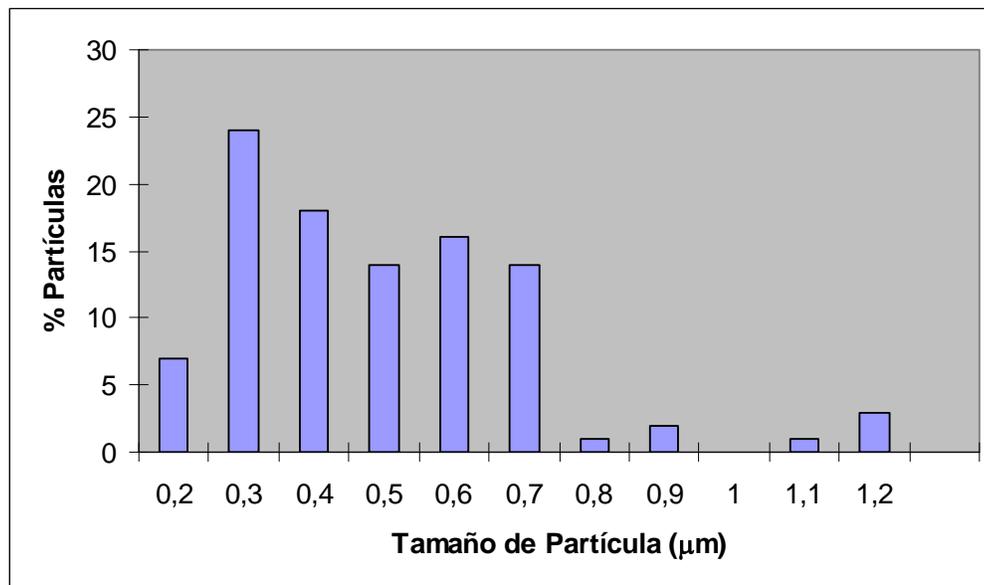


Figura 4.7. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SC-2.

A continuación, en la figura 4.8 se presenta la micrografía a 25000 aumentos, mientras que en la figura 4.9 se observa la gráfica correspondiente a la distribución del tamaño de partícula de la muestra SC-3 a 375°C.

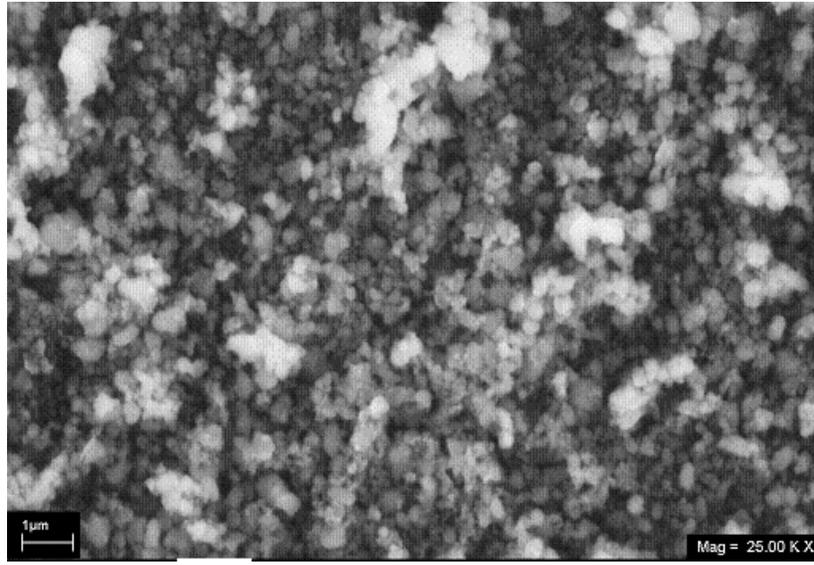


Figura 4.8. Micrografía de la muestra SC-3

Se observan partículas lisas, pequeñas e irregulares; las más grandes tienen un tamaño de $0.664\mu\text{m}$, y representan el 1% de las partículas cuantificadas; la mayoría oscila entre 0.2 y $0.6\mu\text{m}$, con un promedio del tamaño de partícula de $0.376\mu\text{m}$, un poco menor a lo observado en la muestra SC-2.

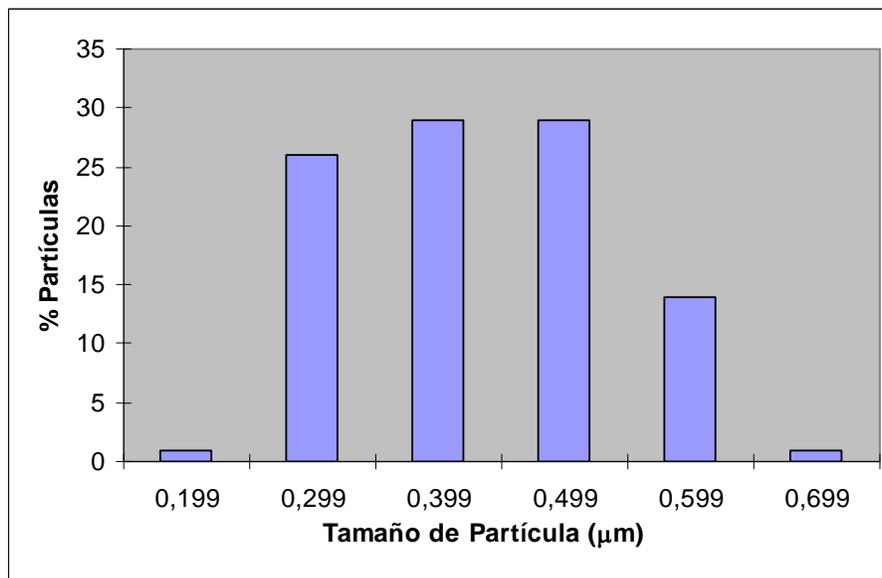


Figura 4.9. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SC-3.

A continuación se presenta la micrografía a 25000 aumentos de la muestra SC-7, sintetizada a 750°C.

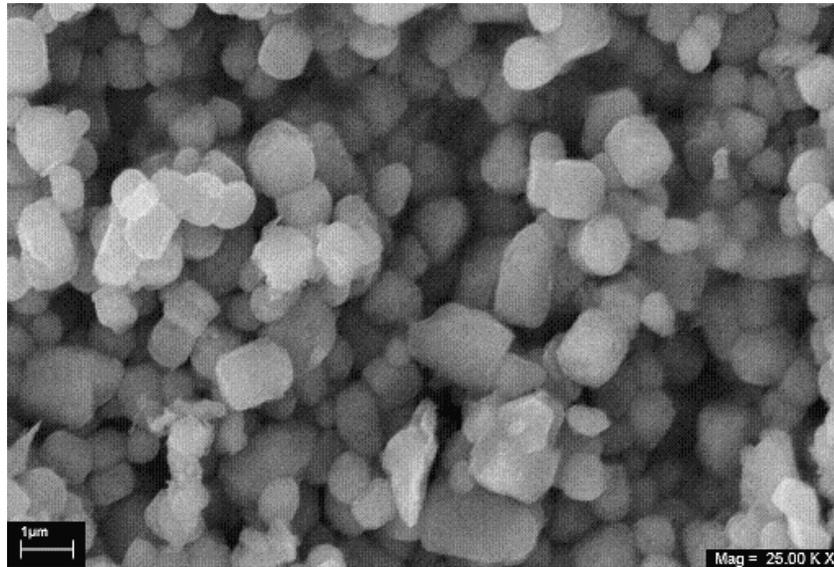


Figura 4.10. Micrografía de la muestra SC-7.

Se observan partículas regulares con bordes redondeados y lisas más grandes que las muestras anteriores con un tamaño de partícula promedio de 1.104 μ m. No se observan partículas menores a 0.5 μ m y las partículas mayores a 1.7 μ m suman el 2%.

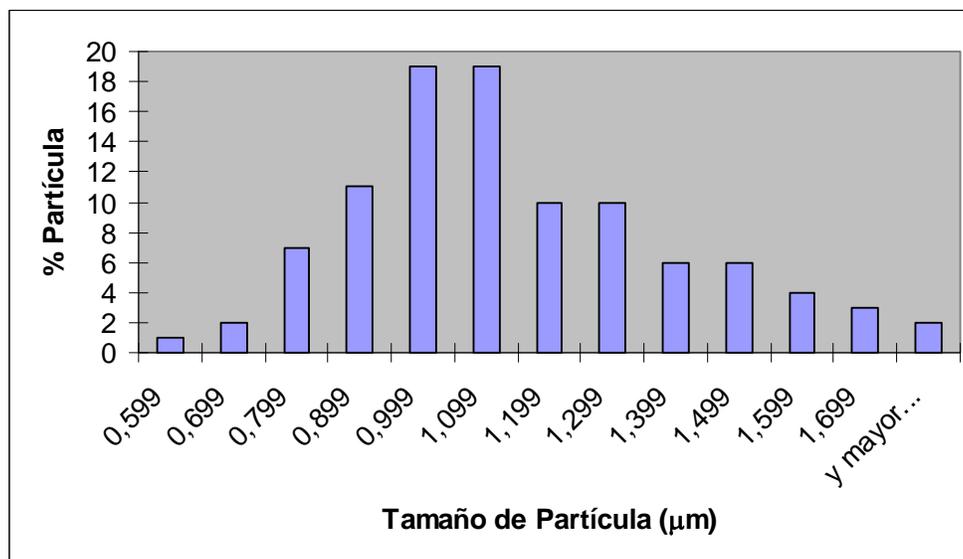


Figura 4.11. Distribución de las partículas de la muestra SC-7.

Finalmente, en la figura 4.12 se presenta la comparación de las micrografías de las muestras tomadas con una amplificación de 50000 aumentos.

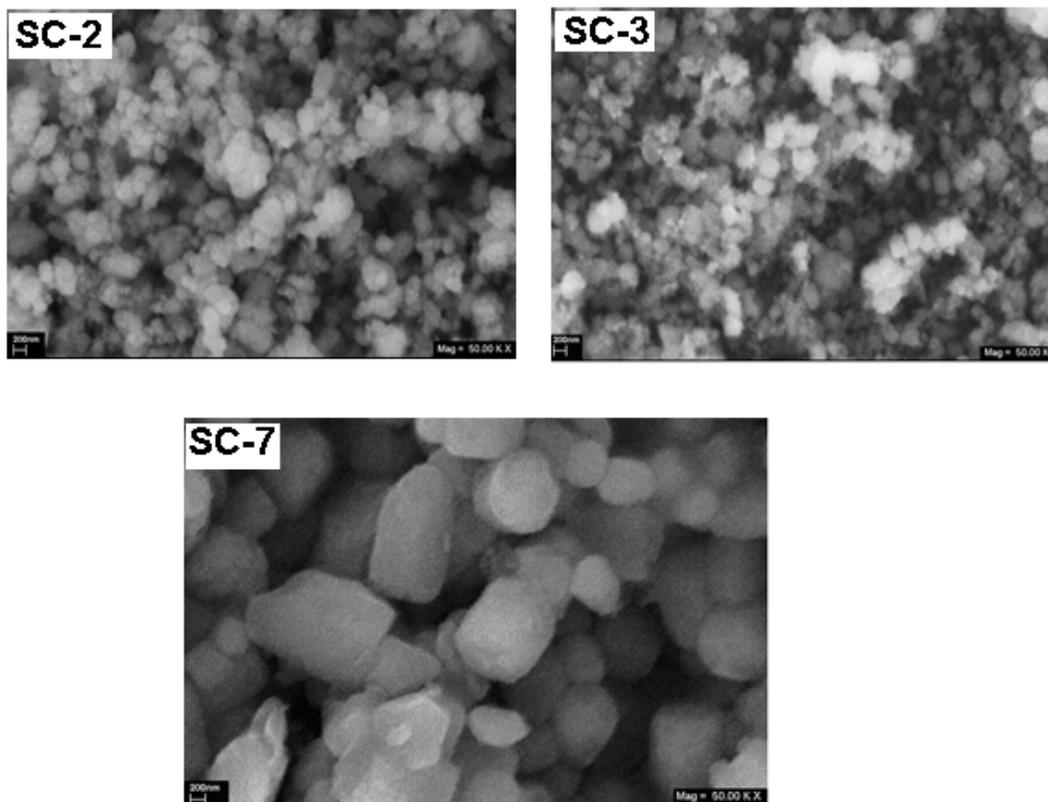


Figura 4.12. Micrografías de las muestras sintetizadas a partir de carbonatos a 50000 aumentos.

Se observan partículas sin forma con bordes redondeados y aglomerados.

En la comparación se observa que la muestra SC-7 tiene las partículas de mayor tamaño, lo cual se puede decir, que para este caso que al aumentar la temperatura de reacción, aumenta el tamaño de partícula.

Al disminuir la temperatura de reacción el promedio del tamaño de partícula disminuye como se muestra en la siguiente tabla, y eso se reflejaría en el aumento del área superficial.

TABLA VIII. Tamaño de partícula de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.

TAMAÑO DE PARTÍCULA PROMEDIO (μm)	MUESTRA		
	SC-2	SC-3	SC-7
	0.442	0.376	1.104

En este caso la muestra que presenta un menor tamaño de partícula es la SC-3, seguida de la SC-2, la muestra SC-7 es la muestra que tiene un tamaño de partícula de aproximadamente el triple comparada con las otras 2 muestras, lo cual nos indica que mientras mayor sea la temperatura de reacción el tamaño de la partícula es mayor.

DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL

1.5. Método de Adsorción/Desorción de Nitrógeno.

En este apartado se muestran las gráficas de adsorción/desorción de las 3 muestras obtenidas a partir de carbonatos; finalizando con una tabla comparativa entre las 3 muestras y las características observadas por este método.

A continuación se presenta la gráfica de adsorción/desorción de la muestra SC-2.

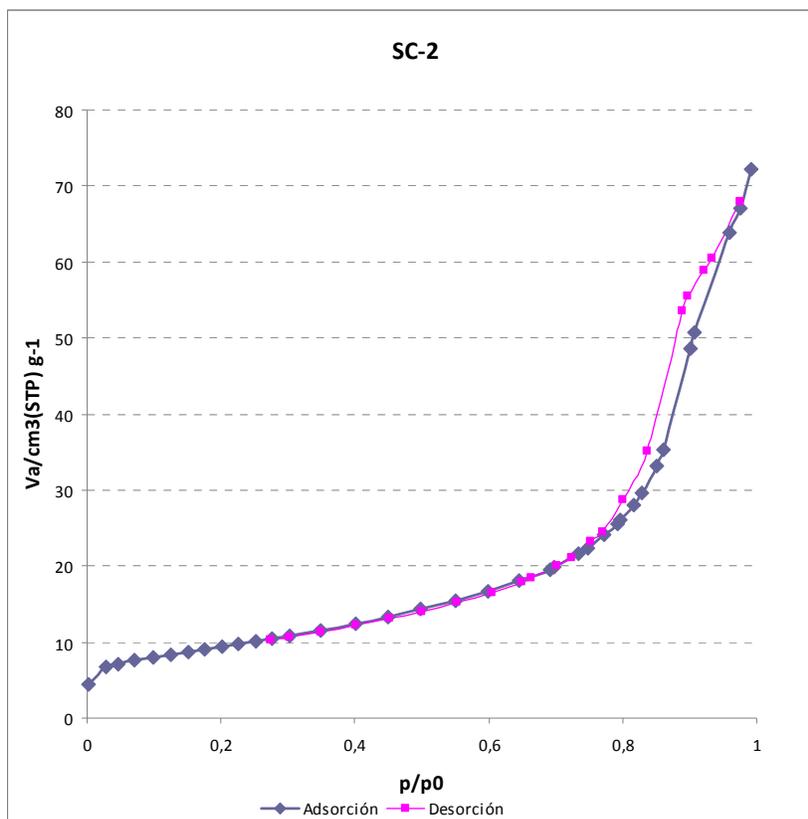


Figura 4.13. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra SC-2.

En la figura 4.13 se observa la isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno de la muestra SC-2. En el eje X se representa el cociente de la presión dividida entre la presión de la monocapa; y en el eje Y está el volumen adsorbido.

La isoterma es de tipo 4 y tiene una pequeña histeresis indicando que la muestra es mesoporosa, para este caso, el modelo que se ajusta mejor es el de Langmuir, debido a que este toma en cuenta los poros de la muestra; mientras que el modelo de BET no considera esta

característica. Debido a que la muestra presenta muy poca porosidad los resultados del área superficial no difieren mucho entre cada modelo.

Según el modelo de BET, el área superficial es de $33.284 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con el modelo de Langmuir se tiene un valor de $34.101 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, en cuanto a la porosidad de la muestra, presenta un volumen de poro de $0.1091 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, un radio de 7.98nm y ocupa un área de $34.488 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

A continuación se presenta la isoterma de adsorción/desorción de la muestra SC-3.

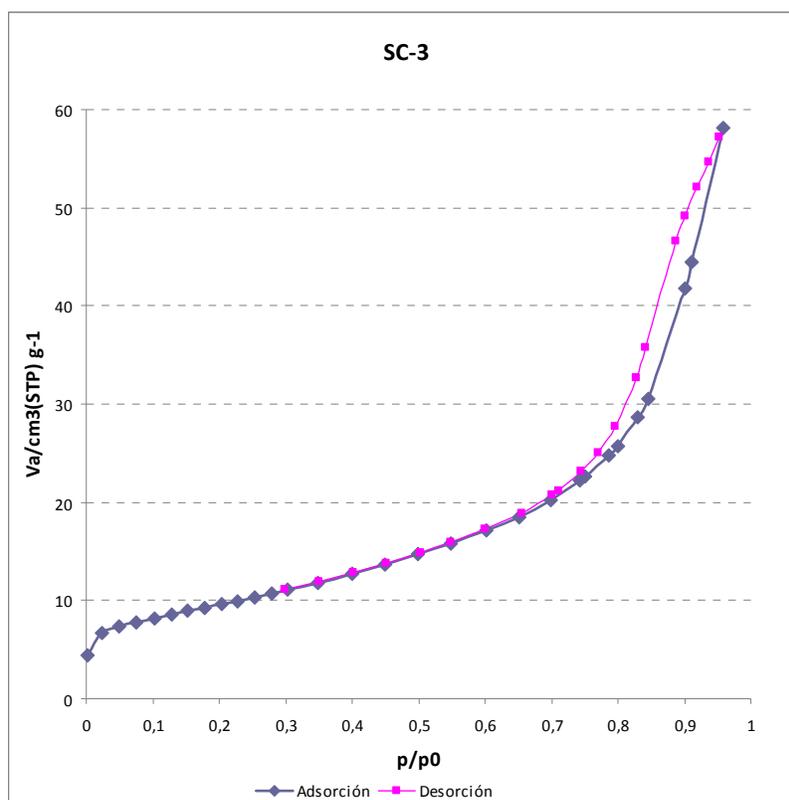


Figura 4.14. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra SC-3

En la figura 4.14 se observa una isoterma tipo 4 con una histéresis pequeña, lo cual indica que esta muestra también es mesoporosa. Por el modelo de BET esta muestra tiene un área superficial de $34.164 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que por el modelo de Langmuir se tiene un resultado de $34.957 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. La muestra presenta un poro con un radio de 1.88nm con un volumen de $0.087 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un área de $33.914\text{m}^2\text{g}^{-1}$.

En estos resultados podemos observar que los valores del área superficial de los 2 modelos no varían mucho, lo cual se debe a que el tamaño del poro es muy pequeño, también se puede apreciar que gran parte del área superficial es ocupada por el área del poro.

Como última gráfica (figura 4.15) de este apartado se presenta la isoterma de adsorción/desorción de la muestra SC-7. En la cual se observa la misma tendencia de las muestras anteriores, es una isoterma tipo 4 con una histéresis indicando que la muestra es mesoporosa. El área superficial tomando en cuenta el modelo de BET es de $0.187 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y con el modelo de Langmuir se tiene un valor de $0.245 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. El radio del poro es de 2.41nm , el volumen es de $0.000905 \text{ m}^3\text{g}^{-1}$ y un área de $0.2549 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los valores de área superficial como los del poro son mucho más pequeños que los de las otras muestras, esto se puede deber a que esta muestra se sintetizó a una temperatura mayor (750°C) provocando que el tamaño del

crystal sea mas grande y por lo tanto menos porosa y con un área superficial mas pequeña.

En la figura 4.15 se observa que la histéresis es más grande que las muestras anteriores, e incluso incompleta provocando que en el modelo de Langmuir y BET exista una diferencia mas notoria que con las otras dos muestras.

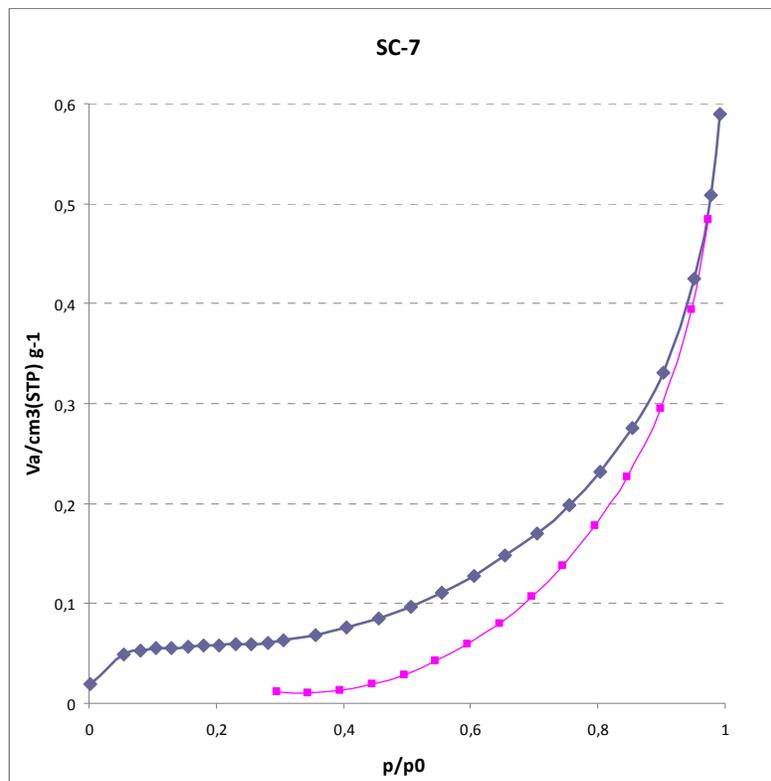


Figura 4.15. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra SC-7

Por último en esta sección se presenta la tabla IX con la comparación de los resultados obtenidos para las 3 muestras. En la que se puede observar que el área superficial de las 3 muestras es mayor por el modelo de Langmuir que por el modelo de BET, aunque el valor obtenido por ambos modelos no difiere mucho entre si (excepto en

las muestra SC-7), esto se debe a que el tamaño de los poros es muy pequeño. También se puede apreciar que las muestras SC-2 y SC-3 tienen un área superficial mucho mayor que la muestra SC-7. La muestra SC-7 al ser sintetizada a mayor temperatura presenta un tamaño de cristal y de partícula más grande, por lo tanto un área superficial más pequeña y menor porosidad que la de las muestras SC-2 y SC-3

Tabla IX Resultados obtenidos del método de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL		POROS		
	BET (m ² g ⁻¹)	LANGMUIR (m ² g ⁻¹)	VOLUMEN (cm ³ g ⁻¹)	RADIO (nm)	ÁREA (m ² g ⁻¹)
SC-2	33.284	34.101	0.1091	7.98	34.488
SC-3	34.164	34.957	0.087	1.88	33.914
SC-7	0.187	0.245	0.000905	2.41	0.2549

2. A PARTIR DE ACETATOS.

2.1. Análisis termogravimétrico.

Al igual que en las síntesis anteriores, una pequeña muestra de la mezcla de acetatos de litio y de cobalto sin darle ningún tratamiento térmico se analizó por termogravimetría para observar la descomposición de la muestra y se obtuvo la siguiente gráfica.

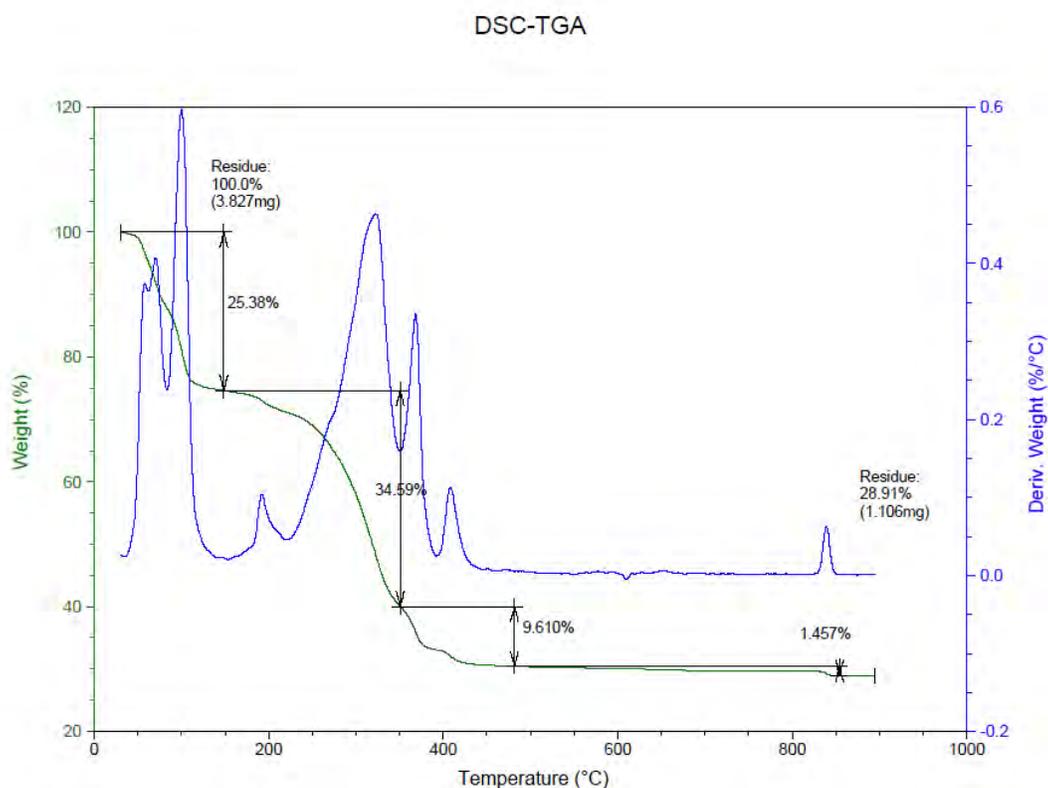


Figura 4.16. Análisis termogravimétrico de la mezcla de reacción de la síntesis a partir de acetatos.

En el termograma se muestra una primera pérdida de masa del 25.38% equivalente a las moléculas de agua de hidratación de los reactivos, esta pérdida inicia en 50°C y termina en 125°C aproximadamente, posteriormente se observan 2 pérdidas más

correspondientes a CO_2 debido a la descomposición de los reactivos, después de 400°C se observa que ya no existen pérdidas significativas, hasta 800°C , la cual es de 1.457%. En este caso se puede observar que a 400°C ya se perdió la mayoría de la masa esperada y el producto ya se formó, por lo que la síntesis se realizó alrededor de esta temperatura aumentando el tiempo de reacción.

También se analizó termogravimétricamente el acetato de litio debido a problemas surgidos durante la síntesis como fue que a 350°C se observaba la formación de óxido de cobalto indicando una deficiencia de litio.

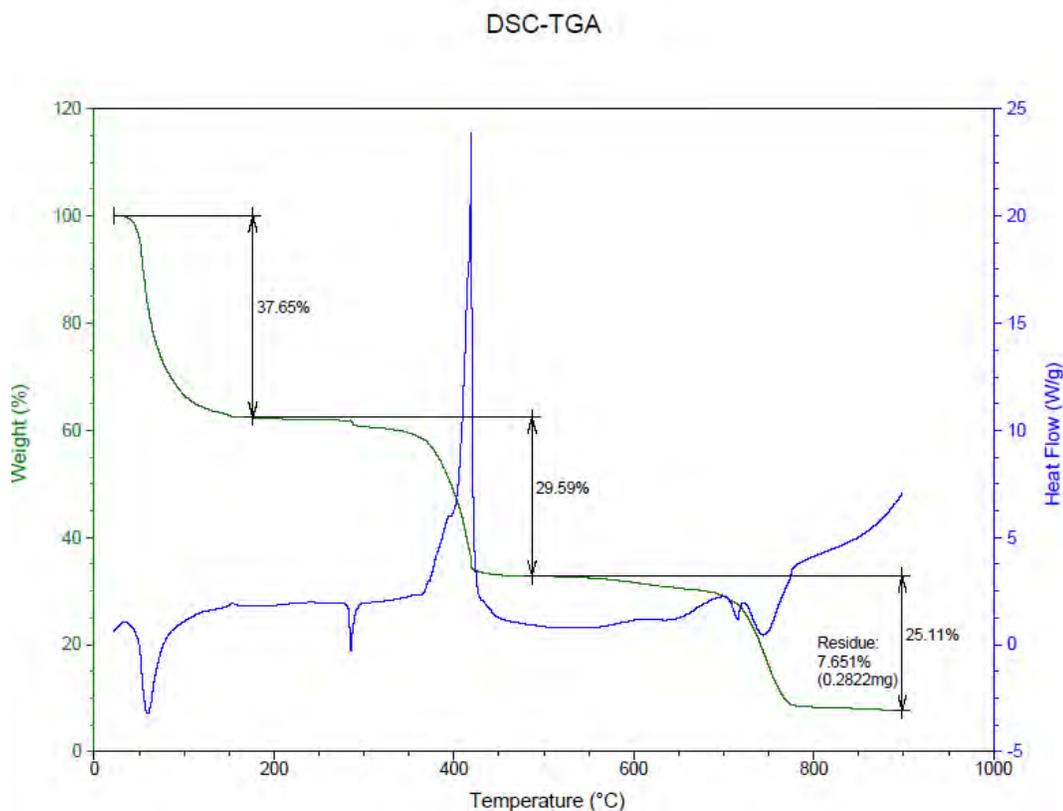


Figura 4.17. Análisis termogravimétrico del Acetato de Litio.

El acetato de litio está dihidratado por lo que la masa de las moléculas de agua de hidratación equivalen al 35.287%, en el termograma se observa una pérdida del 37.65% a 150°C debido al agua de hidratación, lo cual es equivalente a una pérdida del 2.336% más de agua que la que se debería perder. Esto nos indica que el reactivo absorbió agua del ambiente provocando que el reactivo tenga una impureza del 2.336%, o lo que es igual, el reactivo tiene una pureza del 97.664%, por lo que se tuvieron que modificar los cálculos iniciales para que la mezcla de los reactivos fuera estequiométricamente igual, es decir que reaccione un mol de Li con un mol de Co.

2.2. Síntesis.

Al inicio la mezcla de los reactivos era de color rosa, debido a que el acetato de cobalto es de color rosa mexicano y el acetato de litio es de color blanco; al final de todos los tratamientos térmicos las muestras presentan distintos colores, color café para la sintetizada a 400°C y color negro para la muestra a 750°C.

Por esta vía de síntesis se obtuvieron 2 muestras una a baja temperatura, SA-II-4, y otra a alta temperatura, SA-II-5.

A la muestra SA-II-4 se le dio un tratamiento térmico a 350°C durante 10 horas, 2 tratamientos a 375°C durante 10 y 22 horas y por último a 400°C por 19 horas.

A la muestra SA-II-5, se le dio un tratamiento a 250°C, 450°C y 750°C, todos con una duración de 12 horas y un último tratamiento térmico a 750°C por 24 horas (en la tabla 5 se desglosan los tratamientos térmicos de éstas muestras).

CARACTERIZACIÓN CRISTALQUÍMICA.

2.3. Difracción de Rayos X.

Al igual que por la vía de síntesis anterior, la identificación de las fases de reacción se analizó por comparación del patrón de difracción con la tarjeta 44-0145 para la muestra a baja temperatura y para la muestra a alta temperatura se utilizó la tarjeta 50-0653 de la JCPDS correspondiente al compuesto LiCoO_2 con estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y grupo espacial R-3m. Se observó que los máximos de difracción coinciden después del último tratamiento térmico, por lo que corrobora la síntesis del LiCoO_2 por reacción en estado sólido bajo las condiciones mencionadas. También se comparó cada tratamiento térmico para seguir el transcurso de la reacción.

A continuación se muestra el difractograma de la muestra SA-II-4 con los 4 tratamientos térmicos.

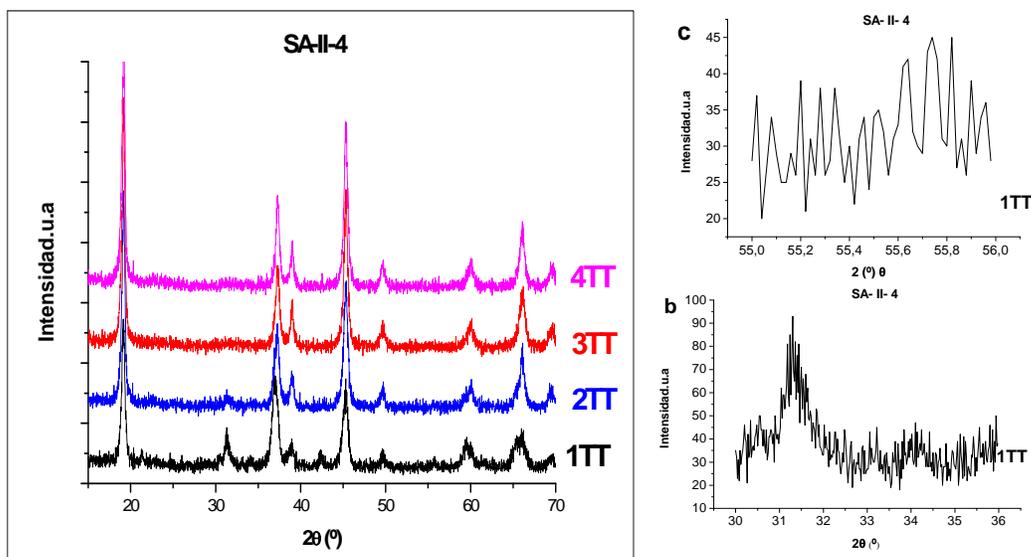


Figura 4.18.a). Difractogramas de la muestra SA-II-4, 1TT = 350°C, 2TT y 3TT = 375°C, 4TT = 400°C. b) 1TT de 30° a 36° en 2θ . c) 1TT de 55° a 56° en 2θ

En el primer tratamiento térmico se observan tres picos entre 30° y 35° en 2θ (figura 4.18.b) y otro pico pequeño en 55° (figura 4.18.c), correspondientes al carbonato de cobalto los cuales desaparecen, para obtener solamente el óxido de litio y cobalto, LiCoO_2 .

A continuación se muestran los difractogramas de los últimos 2 tratamientos térmicos de la muestra SA-II-5.

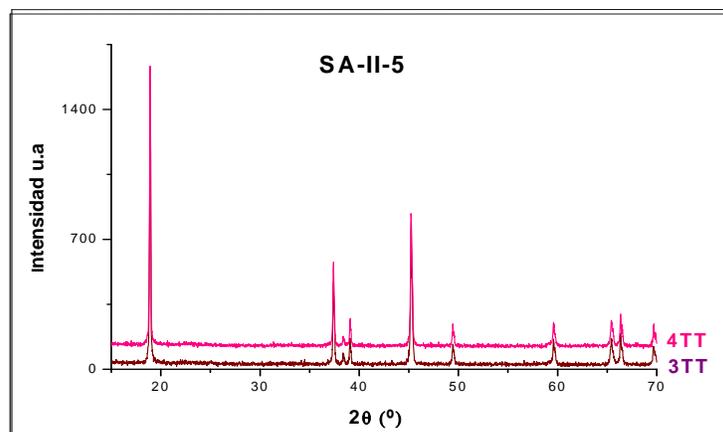


Figura 4.19. Difractogramas de la muestra SA-II-5 con los tratamientos a 750°C.

En los difractogramas no se observa mucha diferencia debido a que es la misma temperatura de síntesis, los picos son delgados e intensos, lo cual nos indica que el cristal es grande y bien formado.

Por último se hace una comparación entre las 2 muestras obtenidas por esta vía y se muestran los difractogramas del último tratamiento térmico de cada una de las muestras.

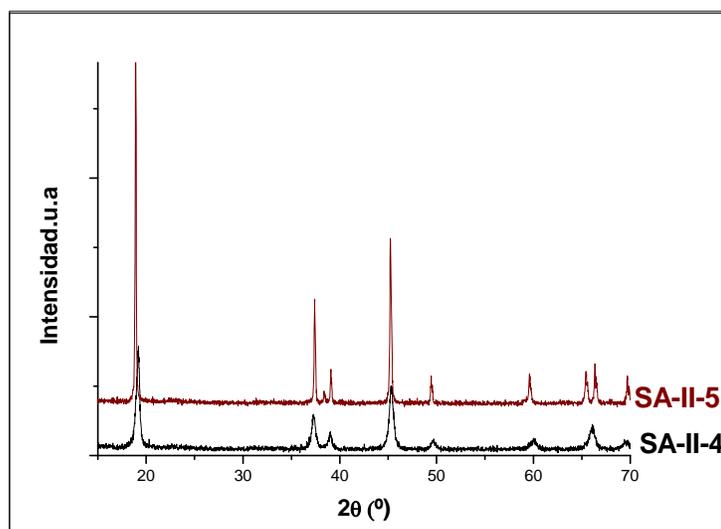


Figura 4.20. Difractogramas de las muestras SA-II-4 y SA-II-5

En la figura 4.20 se puede observar que los picos del difractograma de la muestra SA-II-4 son anchos y de poca intensidad con respecto a la muestra SA-II-5 y que en esta, a su vez, los picos son mas finos lo cual nos indica que el cristal es de mayor tamaño.

Posteriormente se calculó el tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer para comprobar si lo dicho anteriormente con respecto al

tamaño del cristal es correcto, se realizó el cálculo para cada pico y después se calculó el promedio de todos los picos.

Tabla X. Tamaño de cristal de las muestras a partir de acetatos.

	MUESTRA	
	SA-II-4	SA-II-5
Tamaño del cristal (nm)	20,03	50,59

En la tabla se comprueba lo observado en los Difractogramas, porque se demuestra que el tamaño del cristal de la muestra a 750°C es de más del doble que el de la muestra a 400°C, lo cual nos indica que al aumentar la temperatura de reacción el cristal crece.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.

2.4. Microscopía Electrónica de Barrido.

En este apartado se muestran las micrografías de las 2 muestras tomadas a 25000 aumentos, se hace una descripción y un análisis del tamaño de partícula, posteriormente se hace una comparación del tamaño de partícula de las 2 muestras obtenidas con las micrografías a 50000 aumentos.

A continuación se presenta la micrografía de la muestra sintetizada a 400°C, SA-II-4, con una gráfica de la distribución de la partícula.

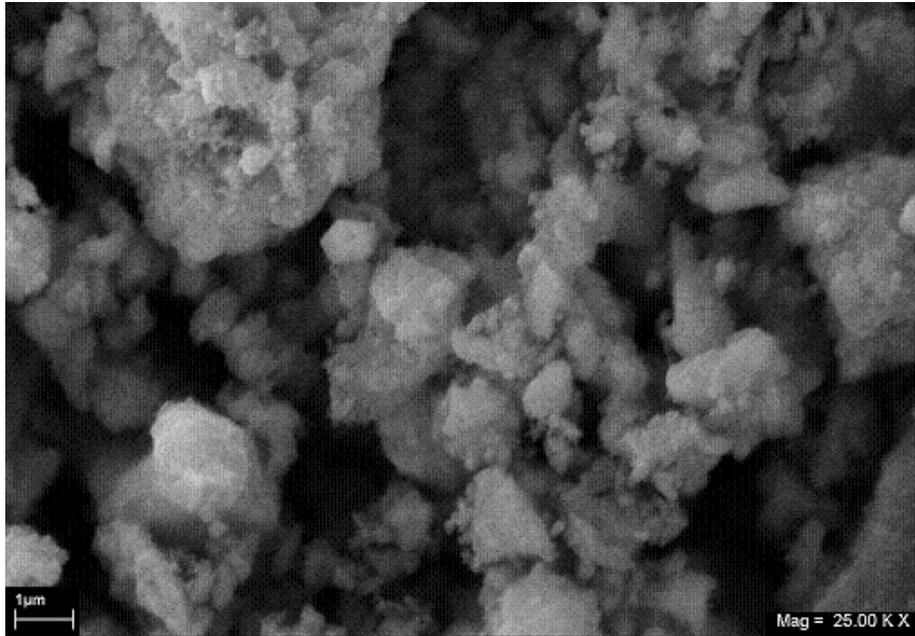


Figura 4.21. Micrografía de la muestra SA-II-4.

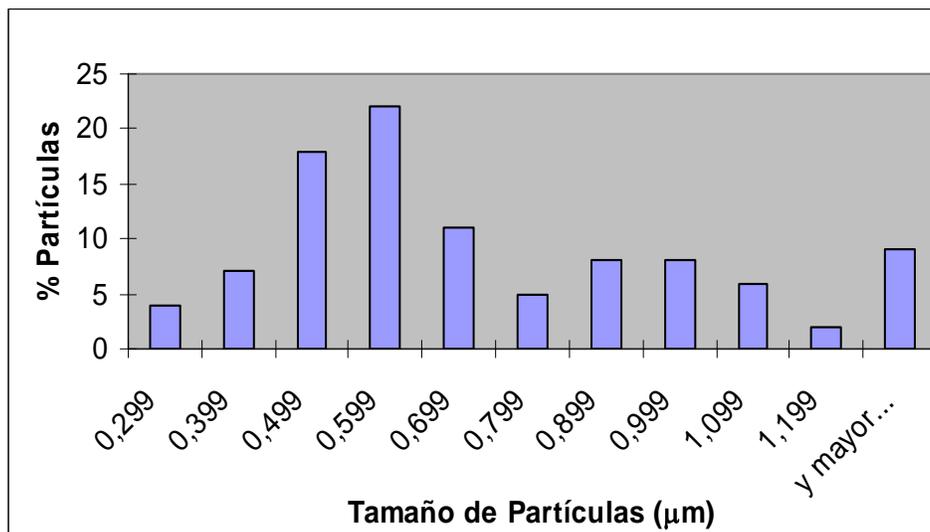


Figura 4.22. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SA-II-4.

En la figura 4.21 se observan partículas sin forma, con superficies rugosas y aglomeradas desordenadamente. El tamaño de partícula está demasiado disperso, se encuentra en un intervalo entre 0.24 a 2.6 μm . El 9% de las partículas son mayores a 2 μm , las partículas menores a 0.4 μm representan el 11%, mientras que la mayoría (el 80% restante) está entre 0.4 y 0.6 μm , en total la muestra tiene un tamaño promedio de 0.72 μm .

A continuación se analiza la muestra SA-II-5 y se presentan la micrografía y la gráfica del tamaño de partícula.

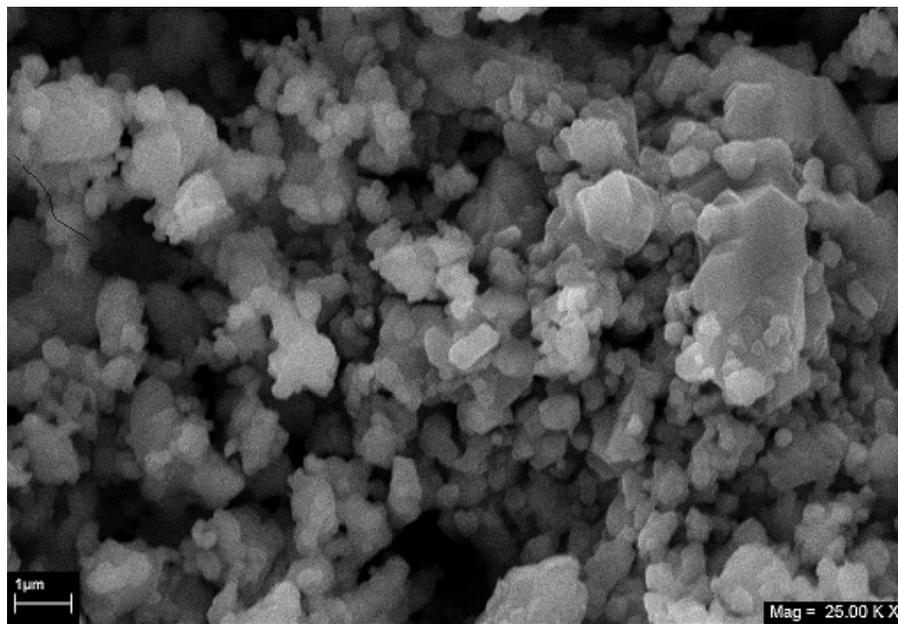


Figura 4.23. Micrografía de la muestra SA-II-5

Se observan partículas sin forma y aglomeradas, con tamaño de partícula disperso y entre 0.2 y 1.7 μm ; las partículas con tamaño mayor a 2 μm representan el 3%, mientras que la mayoría está entre

0.5 μm y 1.3 μm . La muestra tiene un tamaño de partícula promedio de 0.75 μm .

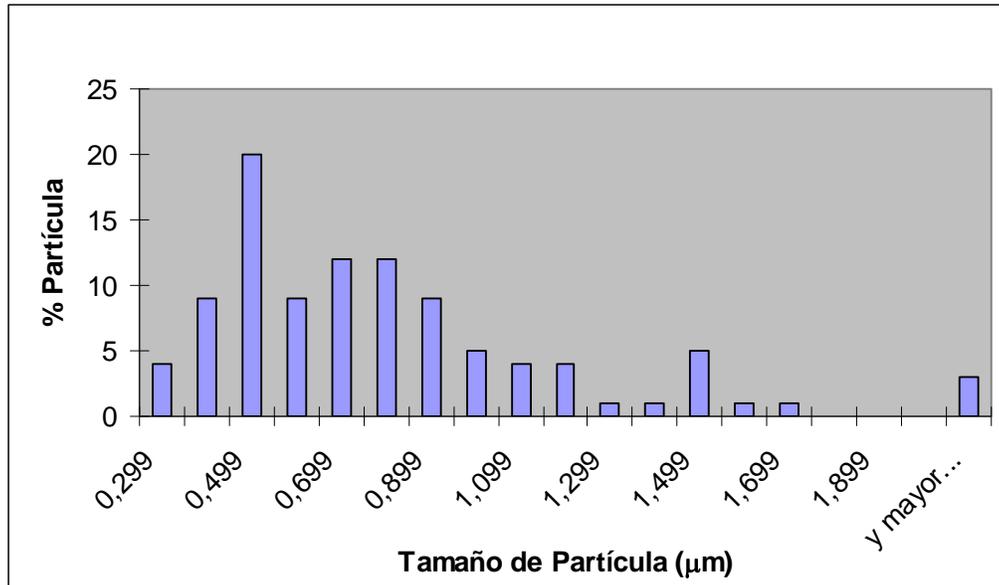


Figura 4.24. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SA-II-5.

A continuación se presentan las micrográficas de las muestras a 50000 aumentos y se hace la comparación con el promedio del tamaño de partícula.

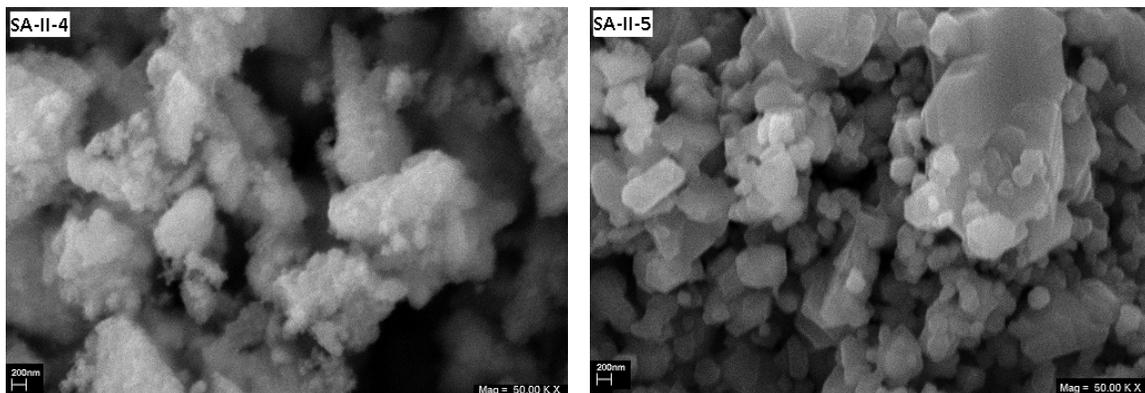


Figura 4.25. Micrográficas a 50000 aumentos de las muestras SA-II-4 y SA-II-5.

En la figura 4.25 se observa que las partículas tienen diferentes texturas, unas son lisas y otras son rugosas, y en las dos muestras las partículas están aglomeradas y sin forma definida, en cuanto al tamaño de partícula es similar, sin embargo la muestra SA-II-5 es ligeramente más grande que la muestra SA-II-4, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla XI. Tamaño de partícula de las muestras sintetizadas a partir de acetatos

	MUESTRA	
	SA-II-4	SA-II-5
Tamaño de partícula (μm)	0.72	0.75

En este caso no hay mucha diferencia en el promedio del tamaño de partícula, pero de todos modos las partículas de la muestra sintetizada a 750°C son más grandes que las partículas de la muestra sintetizada a 400°C.

Esto pudo deberse a que varios cristales forman una partícula y como estaban muy aglomeradas, sobretodo en la muestra SA-II-4 en ocasiones no se lograban distinguir algunas partículas que estaban muy pegadas y parecía que eran una sola y muy grande, lo cual pudo afectar en el momento de medir las partículas y que estas tuvieran un tamaño promedio muy parecido al de la muestra SA-II-5.

DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL**2.5. Método de Adsorción/Desorción de Nitrógeno.**

En esta sección se muestra la isoterma de adsorción/desorción; debido a que las muestras analizadas resultaron ser mesoporosas también se reporta el tamaño del poro.

De los datos obtenidos por el equipo se realizó la isoterma de adsorción/desorción las muestras. En el eje X se representa el cociente de la presión dividida entre la presión de la monocapa; mientras que en el eje Y está el volumen adsorbido.

En la figura 4.26, se presenta la isoterma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-4. Esta gráfica es un isoterma tipo 4 debido a que tiene una pequeña histéresis, porque la isoterma de adsorción es diferente a la de desorción, lo cual indica que tiene una pequeña porosidad. Por lo que en este caso se utiliza el modelo de Langmuir porque toma en cuenta los poros, en cambio el modelo de BET no los considera, aunque la diferencia entre estos dos modelos es pequeña.

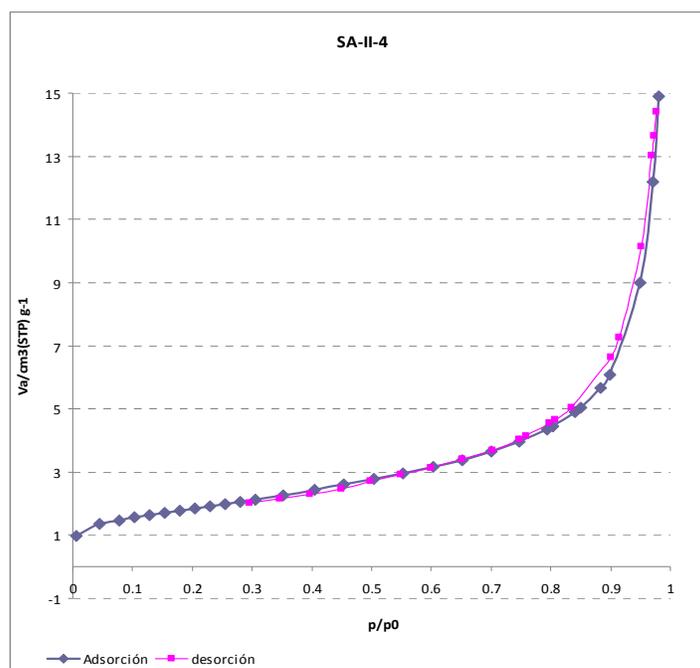


Figura 4.26. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-4.

Tomando en consideración el modelo de BET se tiene un área superficial de $6.3065 \text{ m}^2/\text{g}$; en cambio tomando en cuenta los poros con el modelo de Langmuir el área superficial es de $6.9561 \text{ m}^2/\text{g}$. Los poros de la muestra tienen un volumen de $0.0223 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y un radio de 1.88 nm y ocupan un área de $5.96 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

A continuación se presenta la isoterma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-5.

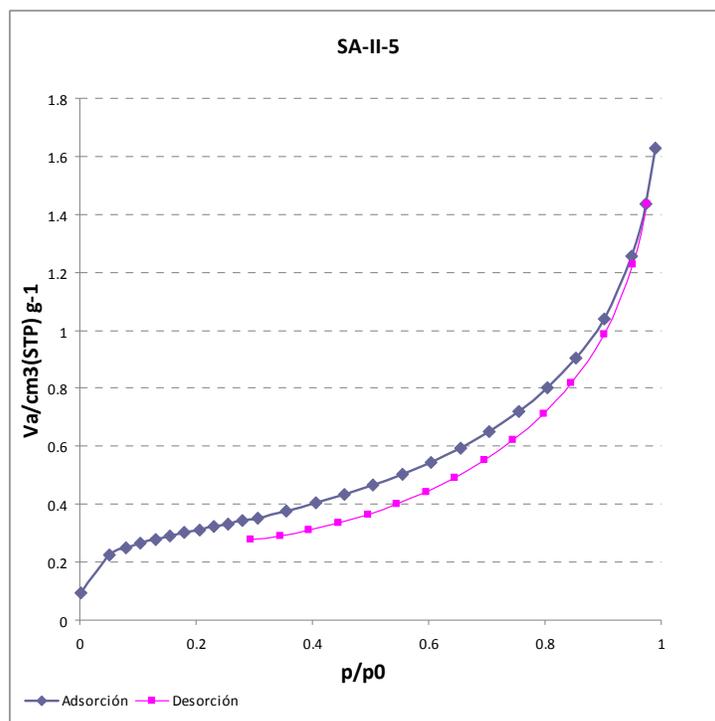


Figura 4.27. Isoterma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-5

Esta gráfica presenta una isoterma tipo 4 debido a que también se observa una histéresis indicando que la muestra tiene cierta porosidad. El área superficial obtenida con el modelo de BET es de $1.0358 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, mientras que con el modelo Langmuir se obtiene un área de $1.1719 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Los poros de la muestra tienen un volumen de $0.0023859 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, un radio de 1.88nm y un área de $0.973\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos mediante esta técnica en las dos muestras. Se observa que la muestra sintetizada a baja temperatura (SA-II-4) tiene un área superficial mayor a la sintetizada a alta temperatura (SA-II-5). Así mismo se

puede observar que en la muestra SA-II-5 se tiene un volumen menor que el de la muestra SA-II-4 y por lo tanto el área es mucho menor aunque el radio del poro es el mismo para las 2 muestras.

TABLA XII. Resultados obtenidos por el método de adsorción/desorción de nitrógeno para las muestras obtenidas a partir de acetatos.

MUESTRA	ÁREA SUPERFICIAL		POROS		
	BET (m ² g ⁻¹)	LANGMUIR (m ² g ⁻¹)	VOLUMEN (cm ³ g ⁻¹)	RADIO (nm)	ÁREA (m ² g ⁻¹)
SA-II-4	6.3065	6.9561	0.0223	1.88	5.96
SA-II-5	1.0358	1.1719	0.0023859	1.88	0.973



CONCLUSIONES



Se sintetizó el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) por reacción en estado sólido, utilizando respectivamente dos diferentes tipos de materia prima, acetatos de litio y cobalto, y carbonatos de litio y cobalto, a diferentes temperaturas.

En la síntesis utilizando como materia prima carbonatos, se logró sintetizar 2 muestras a baja temperatura (375°C) y una a alta temperatura (750°C), se caracterizaron por difracción de Rayos X y al calcular el tamaño de cristal por la ecuación de Scherrer se demostró que las muestras sintetizadas a 375°C tienen un tamaño de cristal de la mitad del tamaño de cristal de la muestra sintetizada a alta temperatura (750°C). También se comprobó por microscopía electrónica de barrido que las partículas de las muestras sintetizadas a baja temperatura son aproximadamente 3 veces más pequeñas que las de la muestra sintetizada a alta temperatura. Al someter los compuestos sintetizados a la técnica de adsorción/desorción de nitrógeno, las muestras obtenidas a baja temperatura presentan mayor porosidad y un área superficial 30 veces mayor que la muestra sintetizada a alta temperatura.

En la síntesis utilizando como precursores acetatos se obtuvieron 2 muestras, una a baja temperatura (400°C) y la otra a alta temperatura (750°C), se caracterizaron las muestras por difracción de Rayos X, al calcular el tamaño de cristal, se comprobó que a baja

temperatura se obtuvieron cristales aproximadamente de la mitad del tamaño, de los que se obtienen a alta temperatura, pero por microscopía electrónica de barrido no se pudo observar esa diferencia tan notoria ya que el promedio de tamaño de partícula es muy parecido, sin embargo las partículas de la muestra sintetizada a baja temperatura son más pequeñas que la sintetizada a alta temperatura.

Por el método de adsorción/desorción de nitrógeno, los compuestos sintetizados a baja temperatura presentan mayor porosidad y un área superficial 6 veces más grande que el compuesto obtenido a alta temperatura.

La síntesis de LiCoO_2 , por reacción en estado sólido, es una ruta sencilla con el inconveniente de que el tamaño de partícula es muy disperso, se comprobó que mientras más alta es la temperatura de reacción el tamaño de cristal es mayor y de igual manera al disminuir la temperatura de reacción el tamaño de cristal es más pequeño. Se demostró para ambos tipos de materia prima, que mientras más pequeño es el tamaño de cristal la muestra tiene mayor porosidad y el área superficial, corroborando que la hipótesis es correcta.

La síntesis del compuesto utilizando como materia prima carbonatos fue la mejor, esto se comprobó porque en el estudio por microscopía electrónica, se observó que el tamaño de partícula es menos disperso

en ambas temperaturas y de menor tamaño a 375°C. Por difracción de Rayos X se demostró que el tamaño de cristal de las muestras sintetizadas a baja temperatura es menor que el de las sintetizadas a alta temperatura por lo que el área superficial es mucho mayor en los compuestos obtenidos a baja temperatura que los obtenidos a alta temperatura.

En cambio por la síntesis a partir de acetatos se observó por medio de microscopía electrónica de barrido que el tamaño de las partículas es variable sobretodo a baja temperatura y no hay mucha diferencia en el promedio del tamaño de partícula con respecto a la muestra sintetizada a alta temperatura, el área superficial de los compuestos obtenidos a baja temperatura fue mayor a los obtenidos a alta temperatura.

Como continuidad a este trabajo, se propone probar las muestras obtenidas como material de electrodo positivo en baterías recargables de ion litio.

**BIBLIOGRAFIA
Y
ANEXOS.**

-
1. Brown T. L., Bursten B. E., Burdge J. R. *Química la Ciencia Central*, 9ª ed., Pearson, México, 2004, pp.466-470.
 2. Niepce J.-C., Boch P., *Ceramic Materials Processes, Properties and Applications*, ISTE, London, 2007, pp. 1-27.
 3. Pfeiffer H. "Cerámicos de litio, una fuente importante de producción de energía" *Materiales Avanzados*, 4, (2005), 13-18.
 4. Tarascon J.-M. and Armand M. "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries" *Nature*, 414, (2001), 359-367.
 5. Koksang R., Barker J., Shi H., Saïdi M.Y., "Cathode materials for lithium rocking chair batteries" *Solid State Ionics*, 84, (1996), 1-21
 6. Antolini E., "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties" *Solid State Ionics*, 170, (2004), 159–171
 7. Manthiram A. and Kim J., "Low Temperature Synthesis of Insertion Oxides for Lithium Batteries" *Chem. Mater.* 10, (1998), 2895-2909.
 8. Romero Nuñez A., Síntesis y caracterización cristaloquímica y microestructural de cerámicos de litio con superficies químicamente modificadas. *Tesis de licenciatura*, Facultad de Química UNAM, 2008.
 9. Takahashia Y., Kijimaa N., Dokkob K., Nishizawab M., Uchidab I., Akimotoa J., "Structure and electron density analysis of electrochemically and chemically delithiated LiCoO₂ single
-

-
- crystals", *Journal of Solid State Chemistry*, 180, (2007), 313-321.
10. Askeland D. R., *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3ª ed, Thompson, México, 1998 Pp.37-68, 400-446.
 11. Callister W. D., Jr., *Material Science and Engineering*, John Wiley & Sons Inc., E. U. A., 2007, Pp38-72, 414-486.
 12. D. E. Sands, *Introducción a la cristalografía*, Reverté, México, 1993, p.p.1-108
 13. . Yacamán M. J, Reyes J., *Microscopía electrónica. Una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica, México, 1995, p.p. 24-25,34-39,119-124,137.
 14. . Enciclopedia Microsoft ® Encarta ® 2007. © 1993-2006 Microsoft Corporation.
 15. Smart L. E., Moore E. A., *Solid state chemistry*, 3ª ed., Taylor & Francis, New York, 2005, 1-178
 16. . Wakihara M, "Recent developments in lithium ion batteries", *Materials Science and Engineering*, R33, (2001), 109-134.
 17. . Tilley R. J. D, *The Science of Materials Understanding Solids*, John Wiley & Sons Ltd,.2004,Great Britain p.p 115-141.
 18. Duglas B. E., Shih-Ming Ho, *Structure and chemistry of crystalline solids*, Springer, New York, 2005.
 19. R. Jenkins, *Introduccion to X-Ray Power Diffacrometry*, Wiley-inercince , Vol. 138,1996.
-

-
20. . Balbuena P. B, Wang Y., *Lithium-Ion Batteries Solid-Electrolyte Interphase*, Imperial College Press, Singapore, 2004.
 21. Xie J., Imanishi N., Zhang T., Hirano A., Takeda Y., Yamamoto O, "Li-ion transport in all-solid-state lithium batteries with LiCoO₂ using NASICON-type glass ceramic electrolytes", *Journal of Power Sources*, 189, (2009), 365–370
 22. Fua J., Baia Y., Liua C, Yua H., Moa Y., "Physical characteristic study of LiCoO₂ prepared by molten salt synthesis method in 550–800 °C", *Materials Chemistry and Physics*, 115, (2009), 105–109.
 23. Gopukumar S., Jeong Y., Bum Kim K., "Synthesis and electrochemical performance of tetravalent doped LiCoO₂ in lithium rechargeable cells", *Solid State Ionics*, 159, (2003) 223– 232.
 24. Klug H. & Alexander L., *X-Ray Diffraction Procedures*, 2^a ed, Wiley- Intersciencia publication, New York, 1974.
 25. Hiemmenz P., *Principles of Colloid and surface Chemistry*. 2^a ed,. Marcel Dekker, Inc.New York, 1986.
 26. Rouquerol F. Rouquerol J. & Sing K., *Adsorption by powders & porous solids. Principles methodology and applications*, Academic preess, San Diego, 1999.
-

Ficha de identificación del LiCoO_2 a alta temperatura No. 00-050-0553

Pattern : 00-050-0553		Radiation = 1.540600		Quality : High		
<p>LiCoO_2</p> <p>Lithium Cobalt Oxide</p>		<p>2θ</p> <p>18.959 37.439 38.438 39.099 45.280 49.483 59.639 65.460 66.362 69.700 78.519 78.738 79.380 79.780 82.279 83.959 85.800 87.080</p>	<p>I</p> <p>87 48 8 15 100 16 19 25 30 20 3 7 5 3 4 14 7 3</p>	<p>h</p> <p>0 1 0 0 1 0 1 0 1 1 1 0 1 2 0 0 0 2</p>	<p>k</p> <p>0 0 0 1 0 1 0 1 1 1 0 2 0 2 0 0 1 0</p>	<p>l</p> <p>3 1 6 2 4 5 7 8 0 3 10 1 6 2 12 4 11 5</p>
<p>Unit cell</p> <p>Cell parameters</p> <p>Lattice : Rhombohedral S.G. : R-3m (166) a = 2.81498 c = 14.04930 Z = 3</p>		<p>Mol. weight = 97.87 Volume (CD) = 96.41 Dx = 5.057</p>				
<p>Color: Black General comments: Li:Co::50.3:49.7. Sample source or locality: Commercially available high-temperature black powders synthesized above 800 C from Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Japan. Additional pattern: See 00-044-0145 for low-temperature phase. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Lin, H.-C., Huang, H.-Y., Hsieh, K.-L., MRL, Taiwan, Republic of China., ICDD Grant-in-Aid (1998)</p>						
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54060 SS/FOM : F16= 77(0.0123,19)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal d-sp : Not given External standard : Bi</p>				

Ficha de identificación del LiCoO_2 a baja temperatura No.00-044-0145

Pattern : 00-044-0145		Radiation = 1.540600		Quality : High	
<p>LiCoO_2</p> <p>Lithium Cobalt Oxide</p>		2 θ	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		19.154	84	0	3
		37.313	49	0	1
		38.871	5	0	6
		39.011	16	0	2
		45.320	100	0	4
		49.824	14	0	5
		59.880	3	0	7
		59.887	17	0	1
		65.928	25	0	8
		68.133	26	1	0
		69.560	18	1	3
		78.459	6	0	1
		79.252	3	1	10
		79.441	6	1	6
		79.838	3	2	2
		83.439	4	0	12
		83.812	12	0	4
		86.714	5	0	11
		86.995	3	2	5
		95.372	4	1	9
		95.468	4	0	7
		100.803	7	2	8
		103.764	1	1	13
		112.581	1	0	15
		113.291	5	2	1
		113.823	2	0	14
		114.130	2	0	10
		114.440	3	1	2
		118.741	12	1	12
		119.175	13	2	4
		122.550	3	2	11
		122.884	4	1	6
		133.654	7	2	7
<p>Unit cell parameters:</p> <p>Cell: Rhombohedral</p> <p>S.G.: R-3m (166)</p> <p>a = 2.82370</p> <p>c = 13.89080</p> <p>Z = 3</p> <p>Mol. weight = 97.87</p> <p>Volume [C³] = 95.92</p> <p>Dx = 5.083</p>					
<p>Color: Brown</p> <p>Sample preparation: Prepared by heating a stoichiometric mixture of $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_3$ and $\text{Co}_2\text{C}_2\text{O}_3$ at 400 °C in air for approximately one week to form a single phase product.</p> <p>General comments: Validated by Rietveld structure refinements using both X-ray and neutron diffraction data.</p> <p>General comments: "Low temperature" LiCoO_2 with a layered structure.</p> <p>Additional pattern: To replace 00-016-0427 and 00-036-1004.</p> <p>Data collection flag: Ambient.</p>					
<p>Liles, D., Gummow, R., Thackeray, M., Div. Meter. Sci. & Tech., CSIR, Pretoria, South Africa., Private Communication</p>					
<p>Radiation: CuKα1</p> <p>Lambda: 1.54058</p> <p>SS/POM: F30=330(0.0030,30)</p>		<p>Filter: Monochromator crystal</p> <p>d-sp: Diffractometer</p> <p>External standard: Si</p>			

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO II

Figura 2.1. Sólido cristalino y amorfo	10
Figura 2.2. Representación de la celda unitaria.	11
Figura 2.3. Las 14 celdas unitarias o redes de Bravias y los 7 sistemas cristalinos.	12
Figura 2.4. Parámetros de red.	13
Figura 2.5. Esquema general del de una batería de ion Li en Proceso de recarga.	16
Figura 2.6. Estructura cristalina hexagonal del LiCoO_2	17
FIGURA 2.7. Esquema de etapas de reacción a) Formación del núcleo b) Crecimiento del núcleo.	20
Figura 2.8. Esquema general de un aparato de TGA	21
Figura 2.9. Interacción de un haz de rayos x con la materia	24
Figura 2.10. Representación gráfica de la ley de Bragg.	25
Figura 2.11. Esquema general de un microscopio electrónico de barrido.	26
Figura 2.12. Isoterma de BET	33

CAPITULO III

Figura 3.1. Muestra preparada para difracción de Rayos X.	42
Figura 3.2. Muestras preparadas para microscopía electrónica de barrido.	44
Figura 3.3. Muestra preparada para el análisis del área superficial.	46

CAPITULO IV

- Figura 4.1. Análisis termogravimétrico de la muestra de 48 carbonatos.
- Figura 4.2. a) Difractogramas de la muestra SC-2 del 2° al 4° tratamiento térmico a 375°C.. b). Zoom del difractograma del 2° tratamiento térmico en escala de 29 a 33 de 2θ . 51
- Figura 4.3. a) Difractogramas de la muestra SC-3 del 2° al 4° Tratamiento térmico, 2TT y 3TT= 350°C, 4TT=375°C. b). Zoom del difractograma del 2° tratamiento térmico 52 en escala de 29° a 33° de 2θ . 52
- Figura 4.4. Difractogramas de la muestra SC-7 de todos sus tratamientos térmicos. 1TT=450°C, 2TT=700°C, 3TT=750°C 53
- Figura 4.5. Difractogramas de las muestras de carbonatos. 54
- Figura 4.6. Micrografía de la muestra SC-2. 56
- Figura 4.7. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SC-2. 57
- Figura 4.8. Micrografía de la muestra SC-3 58
- Figura 4.9. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SC-3. 58
- Figura 4.10. Micrografía de la muestra SC-7. 59
- Figura 4.11. Distribución de las partículas de la muestra SC-7. 59

Figura 4.12. Micrografías de las muestras sintetizadas a partir de carbonatos a 50000 aumentos.	60
Figura 4.13. Isoterma de adsorción/desorción de la muestra SC-2	62
Figura 4.14. Isoterma de adsorción/desorción de la muestra SC-3	63
Figura 4.15. Isoterma de adsorción/desorción de la muestra SC-7	65
Figura 4.16. Análisis termogravimétrico de la mezcla de reacción de la síntesis a partir de acetatos.	67
Figura 4.17. Análisis termogravimétrico del Acetato de Cobalto.	68
Figura 4.18. a) Difractogramas de la muestra SA-II-4, 1TT = 350°C, 2TT y 3TT = 375°C, 4TT = 400°C. b) 1TT de 30° a 36° en 2θ. c) 1TT de 55° a 56° en 2θ	71
Figura 4.19. Difractogramas de la muestra SA-II-5 con los tratamientos térmicos 750°C.	71
Figura 4.20. Difractogramas de las muestras SA-II-4 y SA-II-5	72
Figura 4.21. Micrografía de la muestra SA-II-4.	74
Figura 4.22. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SA-II-4.	74
Figura 4.23. Micrografía de la muestra SA-II-5	75
Figura 4.24. Distribución del tamaño de partícula de la muestra SA-II-5.	76
Figura 4.25. Micrografías a 50000 aumentos de las muestras SA-II-4 y SA-II-5.	76
Figura 4.26. Isoterma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-4	79

Figura 4.27. Isotherma de adsorción/desorción de la muestra SA-II-5 80

Índice de tablas

Tabla I. Simbología de las redes de Bravais.	12
Tabla II. Los 32 grupos puntuales.	14
Tabla III. Reactivos de la síntesis	37
Tabla IV. Condiciones de las muestras a partir de carbonatos	39
Tabla V. Condiciones de las muestras a partir de acetatos	40
Tabla VI. Masa utilizada de las muestras para el análisis de adsorción/desorción de Nitrógeno.	46
TABLA VII. Tamaño de cristal de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.	55
Tabla VIII. Tamaño de partícula de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.	61
Tabla IX. Resultados obtenidos del método de adsorción/desorción de nitrógeno de las muestras obtenidas a partir de carbonatos.	66
Tabla X. Tamaño de cristal de las muestras a partir de acetatos.	73
Tabla XI. Tamaño de partícula de las muestras sintetizadas a partir de acetatos	77
Tabla XII. Resultados obtenidos por el método de adsorción/desorción de nitrógeno para las muestras obtenidas a partir de acetatos	81