



---

---

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**“EXTRACCIÓN DE LITIO DE LA ESPINELA  
 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : ESTUDIO ESTRUCTURAL Y SU  
APLICACIÓN EN BATERÍAS RECARGABLES”**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIA  
E INGENIERÍA DE MATERIALES**

P R E S E N T A

**Q. ARACELI ROMERO NÚÑEZ**

Tutor: Dr. Alejandro Ibarra Palos



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

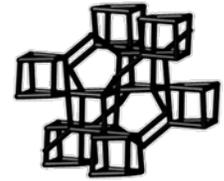
**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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.



# Agradecimientos



---

El presente trabajo fue desarrollado en las instalaciones del *Instituto de Investigaciones en Materiales* de la *Universidad Nacional Autónoma de México* como parte del programa de maestría del *Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Se contó con el apoyo financiero brindado por el *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología*, becas nacionales y proyecto CB-2005-4883. Se agradece profundamente a estas instituciones cuyo apoyo fue imprescindible para la realización de este trabajo.

Así mismo se agradecen las contribuciones ofrecidas por los diversos miembros de la comunidad académica a quienes cito a continuación:

- Primeramente, al Dr. Alejandro Ibarra Palos, tutor principal en mis estudios de maestría, quien tuvo la idea original para la realización del trabajo y quien lo dirigió con esmero desde el inicio.
- Al Dr. Lauro Bucio Galindo y a la Dra. Elizabeth Chavira Martínez que formaron parte de mi comité tutorial a lo largo de mis estudios de maestría haciendo importantes aportaciones durante todo el proyecto.
- Al Dr. Eduardo Andrade Ibarra, al Dr. Pedro Bosch Giral, al Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, al Dr. Pedro Roquero Tejeda y de nuevo a la Dra. Elizabeth Chavira Martínez, quienes formaron parte del jurado calificador de tesis realizando una revisión exhaustiva de la misma y que analizaron los resultados desde distintos puntos de vista complementando de esta manera el trabajo realizado.
- Al Fís. Julio César Cruz, al Dr. Eduardo Andrade y al M. en C. Omar Novelo por su ayuda y colaboraciones para la realización de distintas técnicas de análisis.



# Índice

---

<b>Resumen</b> .....	iii
----------------------	-----

## **Introducción**

### **Modificación de materiales para su uso como electrodos positivos en baterías**

<b>recargables: espinelas tipo <math>\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4</math></b> .....	<b>1</b>
--	----------

Hipótesis y Objetivos .....	7
-----------------------------	---

Referencias .....	8
-------------------	---

## **Capítulo 1**

### **Descripción de las técnicas experimentales de análisis**

Conductimetría .....	9
----------------------	---

Difracción de rayos X por el método de polvos .....	10
---	----

Análisis por el método de Rietveld .....	12
--	----

Análisis de enlace valencia .....	14
-----------------------------------	----

Microscopía electrónica de barrido .....	15
--	----

Método de bombardeo de iones para determinación de contenido atómico .....	15
--	----

Resonancia magnética nuclear de sólidos .....	16
---	----

Voltamperometría cíclica .....	17
--------------------------------	----

Referencias .....	18
-------------------	----

## Capítulo 2

### Extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

2.1 Generalidades sobre el $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....	19
2.1 Protocolo experimental.....	26
2.3 Resultados de la extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : estudio estructural .....	30
2.4 Conclusiones .....	57
Referencias .....	59

## Capítulo 3

### Uso de las fases tipo $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ como electrodos positivos en baterías

#### recargables de ión litio

2.1 Generalidades sobre baterías .....	63
2.1 Protocolo experimental.....	67
2.3 Resultados: estudio electroquímico .....	71
2.4 Conclusiones .....	79
Referencias .....	80

<b>Conclusión Generales</b> .....	81
-----------------------------------	----

## Anexos

I Algoritmos de cálculo .....	83
II Refinamientos Rietveld .....	87

# Resumen

---

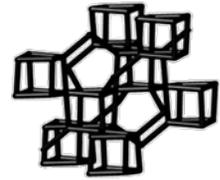
El óxido de litio y manganeso,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , con estructura tipo espinela, ha sido estudiado por diversos grupos de investigación alrededor del mundo debido que presenta propiedades para ser utilizado en baterías recargables de ión litio. Este tipo de baterías están conformadas básicamente por un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo. La espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cumple con las características necesarias para su utilización como electrodo positivo ya que permite la extracción y posterior inserción de los iones  $\text{Li}^+$  dentro de su estructura. Adicionalmente, comparada con otros materiales para electrodo positivo utilizados en la actualidad, ofrece ventajas como bajo costo, baja toxicidad, alta abundancia de precursores y alta capacidad. Sin embargo, este compuesto exhibe un cambio de fase a una temperatura alrededor de los 290 K que provoca una disminución en la capacidad de la batería. Con el fin de disminuir este efecto, se puede llevar a cabo un tratamiento previo del material que consiste en la extracción de iones  $\text{Li}^+$  por métodos químicos.

En este trabajo, se obtuvieron una serie de muestras del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  a través de la extracción de iones  $\text{Li}^+$  de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en medio ácido. Las fases obtenidas fueron utilizadas como electrodo positivo dentro de baterías recargables de ión litio, se encontró un ligero aumento en la capacidad de las celdas ensambladas con estos materiales respecto a la celda ensamblada con la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que no fue sometida al tratamiento ácido. Una extracción moderada de litio ( $x=0.06$ ) representa una mejoría global de las características electroquímicas de la batería.

En el capítulo 1 se describen de forma breve las técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras obtenidas. El siguiente capítulo corresponde al análisis estructural de las muestras, se detallan los resultados de los estudios de difracción de rayos X, análisis Rietveld, análisis atómico por bombardeo de protones y microscopía electrónica de barrido. Finalmente, en el capítulo 3 se encuentra el análisis electroquímico de los compuestos, es decir su comportamiento dentro de una batería recargable de ión litio.



# Introducción



---

## Modificación de materiales para su uso como electrodos positivos en baterías recargables: espinelas tipo $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$

La permanente demanda energética aumenta día a día con el crecimiento de la población mundial y con el desarrollo de tecnologías que dependen de ella para su funcionamiento. La energía eléctrica necesaria para mantener los estándares de la vida moderna incluye el abastecimiento de grandes ciudades, poblaciones menores y complejos industriales. Actualmente, se busca el uso de energías limpias con las cuales la obtención de la energía eléctrica se haga de manera tal que se minimicen las repercusiones negativas hacia el ambiente. También se pretende depender cada vez menos del sistema energético a base de combustibles fósiles que, como se sabe, ha causado daños en perjuicio del estado actual del planeta Tierra, contaminando la atmósfera y favoreciendo condiciones nocivas para el ser humano [1]. Así, la energía nuclear y las fuentes de energía renovable son opciones convenientes para la obtención y abastecimiento de energía limpia. La compleja obtención de este tipo de energías, derivada de su naturaleza intrínseca, precisa un cuidadoso manejo [2]. Para favorecer el desarrollo sostenible de estas tecnologías se requiere de sistemas de transformación y almacenamiento de energía que se desempeñen de manera eficiente.

Existen sistemas modernos de conversión o almacenamiento de energía que representan una opción prometedora para cubrir estas tareas, por ejemplo las celdas de combustible, los supercapacitores, los transformadores de óxido reducción y las baterías recargables. Sin embargo, los primeros tres sistemas mencionados aún no alcanzan un desarrollo tecnológicamente adecuado para su producción en línea y su utilización cotidiana. Es por ello que en la actualidad las baterías recargables, también conocidas como baterías secundarias, representan la opción óptima para el almacenamiento de energía.

Las baterías pueden clasificarse en primarias y secundarias. Las primarias son aquéllas que almacenan por única vez una cierta cantidad de energía química que es posteriormente transformada a energía eléctrica para su utilización. Este proceso no es reversible, al terminarse la cantidad de energía almacenada la batería debe ser desechada. En cambio, las baterías secundarias son sistemas reversibles de conversión y almacenamiento de energía. Funcionan como almacén de energía química, como transformadores de la misma en energía eléctrica y viceversa.

Básicamente, una batería consta de un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo. El electrolito se localiza entre ambos electrodos y tiene propiedades tales que permite únicamente el intercambio de iones entre éstos. De esta forma, cuando ambos electrodos son conectados externamente vía un conductor electrónico, el circuito se cierra y se efectúa una reacción electroquímica. Dicha reacción involucra la oxidación del electrodo negativo dando lugar a la generación de una corriente eléctrica que fluye hacia el electrodo positivo a través del conector y que puede ser utilizada por el usuario. Simultáneamente, un flujo de iones circulará hacia la misma dirección vía el electrolito. Este proceso, que se conoce como descarga, sucede de manera espontánea. Si la reacción es reversible, el proceso contrario puede ser efectuado al imponer una corriente eléctrica externa al sistema. A este último proceso se le conoce como carga y únicamente se puede llevar a cabo en sistemas secundarios.

La batería de plomo en ácido sulfúrico, la batería de níquel y cadmio y la batería de litio metálico son ejemplos de sistemas secundarios de almacenamiento de energía que se han desarrollado y utilizado desde tiempo atrás. Sin embargo estos sistemas no presentan eficiencias energéticas suficientemente buenas y debido a ello han sido reemplazados paulatinamente por tecnologías nuevas que ofrecen tiempos de duración más prolongados. A pesar de que la tecnología de baterías ha mejorado en la última década, los avances no han sido tan notables como en la microelectrónica [3]. La maximización de capacidad y la continua disminución en el tamaño de los equipos han introducido efectos colaterales, como por ejemplo el aumento en la impedancia y en la autodescarga. Puesto que todas estas tecnologías funcionan bajo el mismo principio de almacenamiento, la base de la evolución de los sistemas secundarios ha sido el desarrollo de nuevos materiales. Como resultado de largas investigaciones se ha logrado el desarrollo de baterías ligeras y de tamaño adecuado para su aplicación con almacenadores de energía para dispositivos portátiles. En 1990 Sony lanzó al mercado la batería de ión litio haciendo uso de materiales de intercalación de iones litio,  $\text{Li}^+$ [4]. A partir de entonces dichas baterías han sido utilizadas en el mercado electrónico con una producción del orden de billones de unidades por año. Las baterías de ión litio se caracterizan por tener altos valores de energía específica, alta eficiencia y larga vida operacional [5].

En el caso de las baterías de ión litio la especie iónica que es transferida durante las reacciones de carga y descarga es el ión  $\text{Li}^+$ . Durante la carga y la descarga en el electrodo positivo se llevan a cabo, respectivamente, la extracción y la inserción de iones litio, esto ocurre en la interface electrodo-electrolito. El proceso de extracción implica la difusión de los iones litio del bulto hacia la interface y de la interface al electrolito, en el caso del proceso de inserción los iones se difunden en la dirección contraria. Fundamentalmente, las celdas electroquímicas están limitadas por la difusión de iones en la interface electrodo-electrolito y por la habilidad de transferir la corriente iónica a través del electrolito [6], estos factores imponen un límite de corriente que requiere grandes áreas superficiales para un funcionamiento adecuado.

La motivación inicial para utilizar litio metálico en baterías fue el hecho de que representa al metal más ligero y más electropositivo ( $6.94 \text{ g mol}^{-1}$  y  $-3.04\text{V}$  vs ENH), estas características son deseables para su uso como electrodo negativo [3]. Posteriormente, se encontraron materiales inorgánicos que reaccionaban de manera reversible con metales alcalinos. A partir de entonces comenzó el desarrollo de tecnologías basadas en litio iónico. Actualmente, el litio es un material utilizado en diversas aplicaciones relacionadas con el área de la energía [7], se encuentra ampliamente distribuido en la tierra, los principales depósitos de este material han sido encontrados en Bolivia, Chile, Argentina y recientemente en México [8,9].

La optimización de materiales para su empleo como electrodos en baterías recargables de ión litio, es un factor de gran importancia para mejorar el desempeño de las mismas. Los materiales que serán utilizados como electrodo negativo en baterías recargables son seleccionados teniendo en cuenta su buena conductividad, estabilidad, facilidad de fabricación y bajo costo [2]. Actualmente se utilizan materiales conductores que presentan estructuras laminares donde la difusión de iones  $\text{Li}^+$  se ve facilitada; el grafito es uno de los materiales que cumple con estas características de manera satisfactoria [3,4]. Por otro lado, para el electrolito se utilizan compuestos que son conductores iónicos y aislantes eléctricos a la vez. Es importante que el electrolito no presente conductividad electrónica para prevenir la autodescarga de la batería. Comúnmente se utiliza  $\text{LiPF}_6$  mezclado con carbonatos [4] y en los últimos años se han desarrollado electrolitos orgánicos y electrolitos a base de materiales poliméricos que además sirven como separadores físicos entre los electrodos.

Para el electrodo positivo se utilizan materiales que permiten la extracción y posterior reinserción de los iones  $\text{Li}^+$  sin presentar cambios estructurales significativos. Este último requerimiento es crucial, sobre

todo en el proceso de carga cuando, de manera ideal, se extraen todos los iones  $\text{Li}^+$  del material [10]. En 1972 Wittingham propuso por primera vez la utilización de un compuesto inorgánico,  $\text{TiS}_2$ , como electrodo positivo. A partir de entonces se han desarrollado diversos materiales de inserción de litio que incluyen óxidos y fosfatos de metales de transición,  $\text{LiMO}_n$  y  $\text{LiMPO}_4$  donde M representa metales de transición que pueden ser Fe, Co, Ni, V y Mn. La principal característica ofrecida por este tipo de materiales es que durante la extracción de litio, requerida en la fase de carga de la batería, el metal de transición se oxida para mantener de esta forma la electroneutralidad del compuesto.

El material más comúnmente utilizado como electrodo positivo en baterías recargables de litio ion es el óxido de litio y cobalto,  $\text{LiCoO}_2$ , que posee una estructura R-3m tipo ferrita sódica alfa,  $\alpha\text{-NaFeO}_2$ . En este tipo de estructura los cationes se ordenan de manera alternada en los planos (111) y la configuración resultante es una estructura que posee planos a través de los cuales puede ocurrir la difusión de los iones  $\text{Li}^+$ . Aunque este material funciona de manera adecuada como electrodo positivo, presenta inconvenientes en cuanto al costo, toxicidad y durabilidad de la batería [3]. El cobalto es un elemento poco abundante en la corteza terrestre, esto representa dificultades en cuanto a disponibilidad y costos del material, además el  $\text{LiCoO}_2$  puede experimentar degradación y fallas durante una sobrecarga [10].

Existen otros cerámicos que son buenos candidatos para su uso como electrodos positivos dentro de esta aplicación. El óxido de litio y níquel,  $\text{LiNiO}_2$ , es un compuesto isoestructural al  $\text{LiCoO}_2$ . Aunque es de menor costo y mayor densidad, presenta inestabilidad ya que los iones níquel llegan a ocupar sitios de litio. Otro candidato es el fosfato de hierro y litio,  $\text{LiFePO}_4$ , que al extraérsele todo el litio forma  $\text{FePO}_4$ . Sin embargo, las dos fases son miscibles entre sí y el contenido de litio puede variar mucho, el compuesto posee baja conductividad y se requiere la utilización de aditivos, como  $\text{Fe}_2\text{P}$ , para mejorar su funcionamiento.

Uno de los materiales más prometedores para su uso como electrodo positivo es el óxido de litio y manganeso  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con estructura tipo espinela cúbica Fd-3m [4], en este caso se cuenta con una red de canales tridimensionales que permiten la difusión del litio. Este compuesto presenta diversas ventajas respecto al  $\text{LiCoO}_2$  como bajo costo, baja toxicidad, alta abundancia de precursores y capacidad alta dentro de la batería. Sin embargo, el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , que contiene iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ , presenta un cambio de fase cúbica a tetragonal inducido por el efecto Jahn Teller de los iones  $\text{Mn}^{3+}$ . Esta distorsión estructural deriva en un abatimiento de la capacidad a medida que se aumentan los ciclos de carga y descarga que a su vez trae como consecuencia una disminución en la cantidad de energía entregada. Las pérdidas capacitivas de este material se atribuyen a la pérdida de oxígeno durante la carga y a la disolución de manganeso en el

electrolito durante el almacenamiento o por cambios en la morfología de las partículas y en la cristalinidad del material. Para estabilizar esta fase se han intentado diversas combinaciones de otros compuestos o metales. La adición de cobalto estabiliza la estructura, mejorando de esta forma la capacidad de retención. Adicionar hierro resulta en una meseta de descarga adicional en voltajes altos que no es deseable para aplicaciones prácticas. Adicionar níquel disminuye el tamaño de red y la conductividad eléctrica. Sin embargo, la adición de níquel como una capa protectora de la superficie, no en el bulto, resulta en una estabilización superior.

Otra manera de contrarrestar la pérdida de capacidad del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es optimizar la difusión iónica aumentando el área superficial del material pues de esta manera se logra obtener un mayor contacto entre el material y el electrolito. Una forma más simple de evitar la distorsión Jahn-Teller es disminuir la cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  dentro de la estructura [11]. Existen varias fases del sistema Li-Mn-O cuyos átomos de manganeso presentan únicamente estados de oxidación de 4+ como el  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  y el  $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$  que sin embargo no presentan voltajes de descarga tan elevados como el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , de aquí el gran interés en el refinamiento de sus propiedades difusivas.

Se han realizado extensas investigaciones alrededor del mundo con el fin de desarrollar y optimizar electrodos positivos en el sistema Li-Mn-O [12]. En 1984, Hunter [13] propuso una ruta de obtención de una nueva fase de  $\text{MnO}_2$  con estructura tipo espinela a partir del tratamiento en medio ácido de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Este proceso involucra la lixiviación de los óxidos de litio y de manganeso II de la espinela, es decir, que estos compuestos son extraídos hacia la fase líquida debido al ataque ácido llevado a cabo. Como resultado Hunter obtuvo la fase  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  que no se conocía en ese entonces. Esta fase no posee iones litio y los iones de manganeso presentan únicamente un estado de oxidación de 4+. Este método de extracción, con algunas variaciones, ha sido utilizado para obtener fases parcialmente deficientes de litio del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  donde x puede variar de cero a uno. Dependiendo del contenido de litio se ajustará la cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  dentro de la estructura. En 2003 Molenda *et al.* [14] obtuvieron la fase deficiente de litio  $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$  por el método de extracción de Hunter, la describieron como una fase intermedia entre las espinelas  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  que no presentó transiciones de fase en estudios de difracción de Rayos X y de calorimetría diferencial de barrido. Aunque otros autores han estudiado las espinelas deficientes de litio obtenidas por extracción en medio ácido [15, 16] aún no hay datos suficientes sobre el comportamiento de estos compuestos como material activo en una batería recargable.

En un trabajo previo [17], la extracción parcial de iones  $\text{Li}^+$  de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  reveló una disminución del tamaño promedio de partícula de hasta un 42%. El tratamiento ácido produce superficies modificadas por el proceso de disolución de los óxidos extraídos [18]. Como se mencionó antes, un factor de gran importancia que debe ser cubierto por los electrodos, es el abarcar un área superficial grande para favorecer así la difusión iónica y mejorar de esta manera las propiedades de entrega energética de la batería.

En este trabajo se estudian de manera global las características físicas y estructurales de espinelas deficientes de litio del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con el objetivo de vincular dichas cualidades con el comportamiento electroquímico de este tipo de compuestos dentro de una batería recargable. Específicamente se analizarán variaciones en el tamaño de partícula del material y en el contenido de iones  $\text{Mn}^{3+}$ . Así mismo se desea obtener un criterio homogéneo sobre el método de extracción de litio utilizado para la obtención de las espinelas  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  para poder admitir o descartar su uso como ruta de síntesis de nuevos materiales para electrodos positivos con características optimizadas.

Aunque ya constituyen la base del amplio mercado de dispositivos portátiles, se espera que, adaptadas en forma adecuada, las baterías de ión litio sean utilizadas como sistemas ideales de almacenamiento de energía para su uso en plantas de energía renovable, vehículos eléctricos y vehículos híbridos [19]. Sin embargo, el desarrollo de la tecnología en baterías de litio para este tipo de aplicaciones es aún problemático en aspectos como seguridad, costos, disponibilidad de materiales y temperatura operacional [20]. Se busca mejorar el comportamiento electroquímico de este tipo de sistemas con la producción de materiales que faciliten la difusión del litio.

## Hipótesis

A partir del tratamiento de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en soluciones de ácido clorhídrico de distinta concentración se obtendrán espinelas deficientes de litio del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con menor cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  y que presentarán menores tamaños de partícula. Los materiales modificados, al ser utilizados como electrodos positivos dentro de un sistema reversible de almacenamiento de energía, contribuirán al mejoramiento de las propiedades electroquímicas de la batería en cuestión.

## Objetivos

### *Objetivo general*

Determinar los efectos de la extracción de iones litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sobre la estructura de los materiales producidos y sobre las propiedades electroquímicas de los mismos al ser utilizados como electrodos positivos dentro de baterías recargables.

### *Objetivos particulares*

Parte estructural:

- Sintetizar el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por reacción en estado sólido.
- Confirmar la reacción de extracción de iones litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por métodos químicos (Hunter) llevando a cabo las extracciones parciales de litio.
- Determinar el impacto de la extracción de iones  $\text{Li}^+$  del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  desde el punto de vista cristalquímico y morfológico.

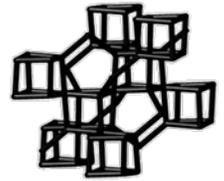
Parte electroquímica:

- Ensamblar baterías de ión litio usando como electrodo positivo la serie de compuestos sintetizados vía extracción química.
- Determinar la capacidad y los ciclos de vida de dichas baterías por métodos electroquímicos.
- Discernir si el tratamiento de extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  contribuye a mejorar las características de rendimiento de la batería.

## Referencias

- [1] Hegerl G. C., Hanlon H., Beierkuhnlein C., *Nature Geoscience*, 4 (2011) 142–143.
- [2] Fauvarque J.F., Simon P., *Principles of Electrochemistry and Electrochemical Methods*, en *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, editado por Béguin F., Frackowiak E., CRC Press, USA, 2010, p 1-22.
- [3] Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [4] Wakihara M., *Materials Science and Engineering*, R33 (2001) 109-134.
- [5] Scrosati B., *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 2419-2430.
- [6] Cheng-Zhang L., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 756-761.
- [7] Pffeifer H., *Materiales Avanzados, IIM-UNAM*, 4 (2005) 13-18.
- [8] <http://www.jornada.unam.mx/2009/10/08/index.php?section=estados&article=031n1est>, revisado el 8 de octubre del 2009.
- [9] [http://blog.daum.net/\\_blog/BlogTypeView.do?blogid=0F0JG&articulo=7062942&bloghome\\_menu=recenttext#ajax\\_history\\_home](http://blog.daum.net/_blog/BlogTypeView.do?blogid=0F0JG&articulo=7062942&bloghome_menu=recenttext#ajax_history_home), revisado el 24 de septiembre del 2010.
- [10] Fergus J. W., *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 939-954.
- [11] Venkatraman S., Manthiram A., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4244-4250.
- [12] Rossouw M. H., Thackeray M. M., *Materials Research Bulletin*, 26 (1991) 463.
- [13] Hunter C., *Solid State chemistry*, 39 (1981) 142-148.
- [14] Molenda J., Ojczyk W., Marzec M., Marzec J., Przewoźnik J., Dziembaj R., Molenda M., *Solid State Ionics*, 157 (2003) 73-79.
- [15] Feng Q., Miyai Y., Kanoh H., Ooi K., *Langmuir*, 8 (1992) 1861-1867.
- [16] Amundsen B., Jones D. J., Rozière J., *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 2151-2160.
- [17] Romero A., *Tesis de Licenciatura: Síntesis y caracterización cristaloquímica y microestructural de cerámicos de litio con superficies químicamente modificadas*, Facultad de Química, UNAM, México, 2008.
- [18] Tsolakidou A., Buxeda i Garrigós J., Kilikoglou V., *Analytica Chimica Acta*, 474 (2002) 177–188.
- [19] Scrosati B., *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2461-2466.
- [20] Ozawa K., *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, WILEY-VCH, Tokio, 2009, p 7-13.

# Capítulo 1



## Descripción de las técnicas de análisis

---

A continuación se hace una descripción breve de las técnicas utilizadas durante el desarrollo de este trabajo, se incluyen únicamente aspectos teóricos. En la sección correspondiente al *procedimiento experimental* de los siguientes dos capítulos se describen los detalles experimentales cada una de estas técnicas.

### Conductimetría

Los electrolitos, que son especies iónicas en solución, poseen la capacidad de conducir la corriente eléctrica. Al someter estas especies iónicas a un paso de corriente dentro de una celda, el sistema obedece la ley de Ohm [1]. La celda consta de dos electrodos separados por un electrolito y unidos por un conector externo. La ley de Ohm enuncia que el voltaje,  $V$ , es igual al producto de la resistencia,  $R$ , con la corriente,  $I$ . El voltaje se mide en volts como una diferencia de potencial entre los dos electrodos. La intensidad de corriente a su vez es descrita como una densidad de corriente por unidad de área, en amperes. Finalmente, la resistencia depende de las características del material conductor y de las dimensiones de la celda, posee unidades de ohm,  $\Omega$ :

$$R = \rho \left( \frac{l}{A} \right) \quad (1.1)$$

Donde  $\rho$  es la resistividad del medio en unidades de  $\Omega\text{m}$ ;  $A$  y  $l$  se refieren a las dimensiones de la celda: área y separación de electrodos respectivamente. El inverso de la resistencia se denomina conductancia,  $G$ , y queda descrita de acuerdo con la siguiente expresión:

$$G = \left(\frac{A}{l}\right)k \tag{1.2}$$

k se denomina conductividad específica, sus unidades son  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  y queda descrita como:

$$k = e_0 (n^+z^+u^+ + n^-z^-u^-) \tag{1.3}$$

El producto  $ze_0$  es el valor de la carga del ión,  $n$  es la concentración y  $u$  la movilidad que a su vez depende de la viscosidad del medio. Por lo tanto la medida de conductividad específica de una disolución de electrolitos dependerá principalmente de la carga y del radio de los iones y de su concentración.

Debido a la relación entre la conductividad y la concentración iónica, la medida de la conductividad sirve como una forma indirecta de determinación de la concentración iónica [2]. En este caso se utilizó para monitorear la reacción de extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en medio ácido. El método se basa en la sustitución de iones de distinta movilidad que dará como resultado una conductividad distinta. Esta técnica de análisis fue utilizada como control en la obtención de muestras. A continuación se presentan valores de conductividad molar limitante de los iones involucrados en la reacción de interés.

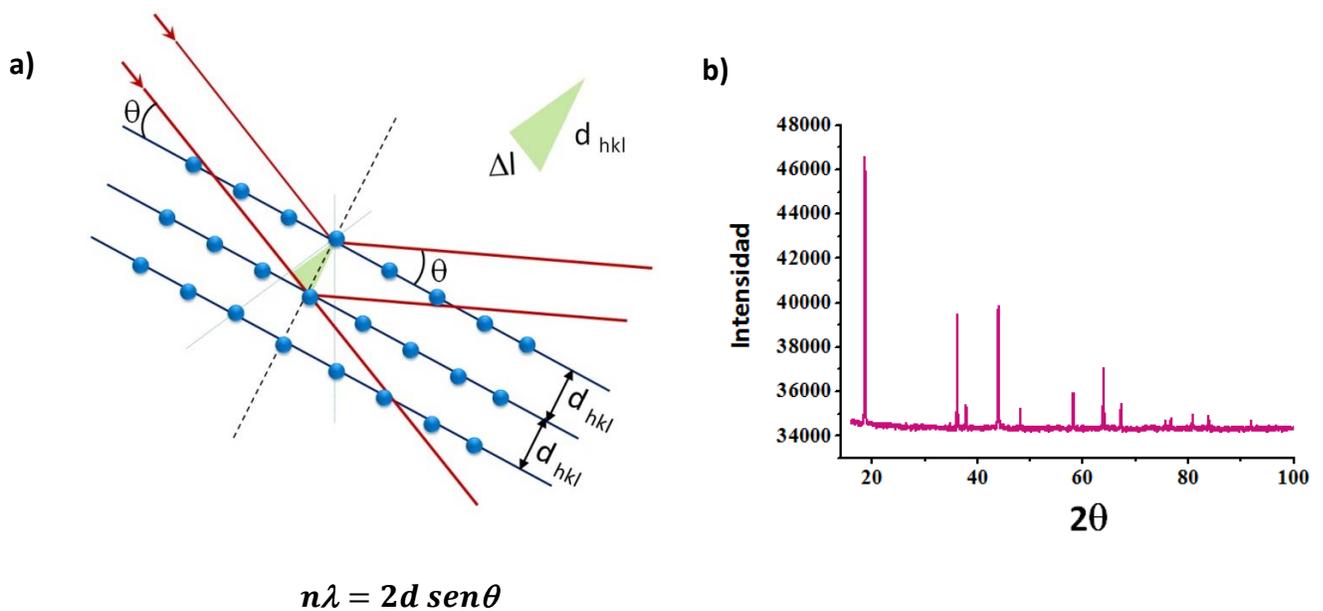
**Tabla 1.1 Conductividad molar límite de los iones involucrados en la extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , en  $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Este valor refleja la conductividad a dilución infinita, donde la conductividad del electrolito dependerá de las contribuciones de los iones que lo forman. \*valor aproximado.**

Reactivos		Productos	
H <sup>+</sup>	349.8	Li <sup>+</sup>	38.7
		Mn <sup>2+</sup>	53-68*

## Difracción de rayos X por el método de polvos

La interacción de los rayos X con la materia produce fenómenos de difracción útiles para describir y analizar la estructura de sólidos cristalinos [3]. El fenómeno de difracción se refiere a las relaciones de fase entre dos o más ondas que han sido dispersadas por un obstáculo o centro dispersor. Las ondas desviadas interfieren entre sí de manera constructiva o destructiva, es decir que pueden sumarse o cancelarse. La dispersión es elástica cuando el haz incidente y el haz difractado tienen la misma energía. Por el contrario, cuando el electrón absorbe energía del haz luminoso tal que el haz dispersado sea de menor energía, la dispersión es inelástica.

Los sólidos cristalinos, o cristales, funcionan como una rejilla de difracción de rayos X donde los centros dispersores son los átomos que se encuentran en la red cristalina. En dichos sólidos existe un ordenamiento de largo alcance en donde los átomos, iones o moléculas que forman el cristal ocupan posiciones específicas. De acuerdo con la ley de Bragg, cuando los rayos X son difractados por una red cristalina se observan máximos de difracción, o picos de la intensidad difractada, en donde la diferencia de paso de luz,  $\Delta l$ , es igual a un número entero de longitudes de onda,  $n\lambda$ . Además, el ángulo de incidencia es igual al ángulo de dispersión, Figura 1.1.



**Figura 1.1 a) La ley de Bragg: existirá una distribución radial en el espacio recíproco para las señales, o picos de dispersión coherente, a partir de un conjunto de planos dentro de una muestra cristalina, b) Patrón de difracción: al variar en ángulo de incidencia de los rayos X, se obtendrá un conjunto de señales de distinta intensidad que corresponden específicamente a la estructura cristalina de la muestra irradiada.**

Una reflexión de Bragg, puede ser caracterizada por los parámetros que definen su posición, la intensidad máxima, área, la forma y asimetría [4]. Por su parte, para describir al cristal se elige un arreglo mínimo que establece las dimensiones de la red. A esta unidad mínima se le conoce como celda unidad y está descrita por los parámetros de red longitudinales:  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y por los angulares:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ .

El número, disposición e intensidad de las reflexiones en un patrón de difracción depende principalmente de la simetría y el tamaño de la celda unidad y la disposición de los átomos dentro del cristal [5, 6]. En un

patrón de difracción de rayos X, también llamado difractograma, cada reflexión de Bragg corresponde a un punto en el espacio recíproco o bien a un plano en el espacio real. La posición angular de un plano hkl dado se vincula a un valor de distancia interplanar por la ley de Bragg. Esto nos indica que toda estructura cristalina poseerá un grupo definido de valores  $d_{hkl}$  asociados a sus planos, es decir, que un conjunto dado de señales de difracción va a corresponder únicamente a una estructura específica.

La difracción de rayos X de policristales es la herramienta fundamental de los estudios cristalográficos y cristalquímicos, brinda información sobre el material cristalino, permite identificar el tipo de estructura y calcular detalles acerca de su configuración atómica [7]. Los principales análisis del presente trabajo están basados en los resultados obtenidos mediante dicha técnica. Primeramente se llevó a cabo la identificación de la estructura cristalina de cada muestra. A continuación se realizó un análisis más profundo con el objetivo obtener información más exacta sobre los parámetros estructurales de interés, esto se llevó a cabo mediante el método de Rietveld de refinamiento de estructuras cristalinas.

## Análisis por el método de Rietveld

El análisis de estructuras cristalinas por el método de Rietveld consiste en un ajuste, por mínimos cuadrados, de los datos experimentales de difracción con un modelo de difracción calculado. La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción es el residuo,  $S_y$ , que se define como:

$$S_y = \sum_i W_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (1.4)$$

La suma se realiza sobre todos los puntos  $i$  medidos experimentalmente.  $Y_i$  y  $Y_{cal}$  se refieren a las intensidades de difracción experimental y calculada de cada punto  $i$ .  $W_i$  es una función de peso con la que se trata de dar importancia durante el ajuste a todos los puntos de la curva obtenida experimentalmente. La intensidad calculada se modela basándose en las características estructurales del cristal y la configuración óptica del equipo de difracción de acuerdo con la siguiente expresión [8]:

$$y_{cal} = s \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) O_{hkl} \cdot A + y_{bi} \quad (1.5)$$

Donde

$s$ , Factor de escala.

$hkl$ , índices de Miller para una reflexión de Bragg.

$L_{hkl}$  Factores de Lorentz y polarización.

$\phi$  Función de perfil de la reflexión.

$2\theta_i$  ángulo de difracción correspondiente a la reflexión de Bragg teórica de los planos  $hkl$ .

$O_{hkl}$  función de orientación preferencial.

$A$ , factor de absorción, depende del espesor de la muestra y de la geometría de la difracción.

$F_{hkl}$  Factor de estructura para la reflexión  $hkl$ , está determinado por las características de la celda.

Existen criterios de ajuste que determinan la calidad del ajuste. En este trabajo se manejaron el factor de peso  $R_{wp}$  y su relación con el factor esperado  $\chi^2$ :

$$R_{wp} = 100 \left[ \frac{\sum_{i=1,n} w_i |y_i - y_{cal}|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.6)$$

$$\chi^2 = \left| \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right|^2 \quad (1.7)$$

$$R_{exp} = \left[ \frac{N-P}{\sum_i^N w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.8)$$

Donde  $N$  es el número de datos y  $P$  el número de parámetros. Un valor de  $\chi \leq 1.3$  se considera normalmente satisfactorio.

El ajuste es realizado haciendo variaciones de los parámetros del patrón calculado, de esta forma, cuando la coincidencia entre este patrón con el patrón experimental es óptima, los valores refinados coincidirán con los valores reales, o estarán cerca de ellos, brindándonos así una descripción precisa de los parámetros cristalinos de interés [9].

El valor refinado del parámetro de red jugó un papel de gran importancia en este trabajo pues se utilizó como punto de comparación entre estructuras similares. Otros datos importantes correspondieron a los valores de las distancias interatómicas ya que con estos valores se pudo realizar el análisis de la valencia de los átomos dentro de la red.

## Análisis de enlace valencia

En la teoría del enlace valencia se describe la densidad electrónica entre dos átomos unidos como el traslape de orbitales de los electrones de valencia [10]. De esta forma existe una correlación entre la valencia del enlace,  $s_{ij}$ , y la longitud del enlace,  $d_{ij}$  [11]:

$$s_{ij} = e^{\left[\frac{R_{ij} - d_{ij}}{b}\right]} \quad (1.9)$$

Donde  $b$  es una constante con valor de 0.37 Å y  $R_{ij}$  es el parámetro de enlace de valencia específico para los átomos  $i$  y  $j$ . Bresse y O'Keeffe derivaron un gran número de parámetros  $R_{ij}$  para enlaces en sólidos cristalinos [12]. La regla de suma de valencias es otro de los principios del modelo de enlace valencia:

$$V_i = \sum_j s_{ij} \quad (1.10)$$

Donde  $V_i$  es la valencia del átomo  $i$  en cuestión y puede ser considerada como su estado de oxidación o como su carga formal.

Aunque un error de 0.01Å en los valores de  $R$  y de longitud de enlace deriva en un error de 2,7% para la valencia calculada [10], ésta técnica es útil en estudios cristalográficos cuando se aplica a la predicción de longitudes de enlace y además las sumas de las valencias de enlace pueden servir como control de la exactitud para determinación de estructuras. Los valores del parámetro  $R_{ij}$  calculados por Bresse incluyen datos para enlaces entre metales y aniones O, Cl y F así como otros aniones Br, S, Se, Te, N, P, As e H. En este trabajo, el método se utilizó para calcular la valencia del átomo de manganeso.

## Microscopía electrónica de barrido

Además de los análisis anteriores, se utilizaron también otras técnicas que brindan información útil para la descripción de las muestras y que respaldan la información obtenida anteriormente.

En la técnica de microscopía electrónica de barrido, se utiliza un haz de electrones acelerados a través de un campo de alto voltaje, que son focalizados a través de bobinas magnéticas en un punto, para barrer la superficie de un material. De la interacción entre los electrones incidentes con la muestra se pueden observar diversos fenómenos, dos de los cuales son de gran importancia para caracterizar la superficie de la muestra: la emisión de electrones secundarios y la reflexión de electrones primarios también llamados electrones retrodispersados. Por ello se podrán obtener dos tipos de señales derivadas de la interacción de los electrones del material con el haz focalizado [13]. Los electrones retrodispersados proporcionan información sobre contraste de número atómico que puede ser utilizado para distinguir fases. Los electrones secundarios proporcionan información topográfica, por ejemplo asperezas superficiales, fronteras de grano, poros y grietas. En el presente trabajo se analizó principalmente esta última contribución.

## Métodos de bombardeo de iones para determinación de contenido atómico

La retrodispersión de Rutherford (RBS) es una técnica con la que se pueden obtener perfiles de composición de los sólidos. Una fuente de partículas altamente energéticas, usualmente partículas alfa o protones, es incidida sobre la muestra. La energía de la partícula es medida y también se determina la energía perdida la cuál dependerá de la penetración de la partícula y del tipo de átomo con el que interactuó. El detector es posicionado para medir la corriente retrodispersada en un ángulo  $\theta$  [14], Figura 1.2.

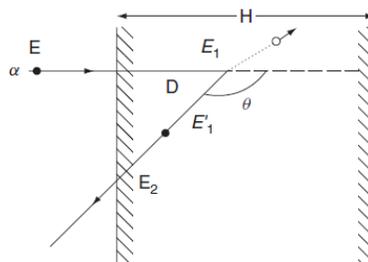
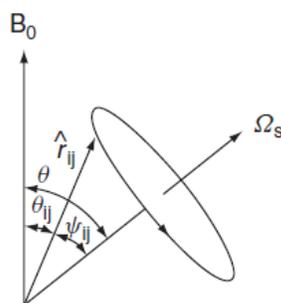


Figura 1.2 Geometría de retrodispersión. La energía de la partícula irradiada,  $E_1$ , es distinta de la energía de retroceso,  $E_2$ .

Con el análisis por bombardeo de iones (IBA) se pueden obtener mediciones directas, no destructivas y absolutas de la concentración de litio en sólidos. Los aceleradores de alta energía que emplean iones pesados pueden ser utilizados para medir la energía de retroceso del núcleo de litio, esta prueba se conoce como análisis de detección de energía de retroceso (ERDA). El método consiste en medir los perfiles de concentración atómica derivados del bombardeo de un haz de protones de baja energía. En un mismo espectro de energía se obtienen las contribuciones de los protones retrodispersados de manera elástica por el manganeso y el oxígeno y de las partículas alfa producto de la reacción nuclear  ${}^7\text{Li} (p,\alpha) {}^4\text{He}$  [15]. Con esta técnica se determinó de forma cuantitativa el contenido atómico de las muestras investigadas.

## Resonancia magnética nuclear de sólidos

La resonancia magnética nuclear consiste en aplicar un campo del orden de radiofrecuencia a un material bajo el efecto de un campo magnético externo  $B_0$ . Los átomos de dicho material experimentarán una orientación de sus espines nucleares, la orientación puede ser en contra o a favor del campo magnético. Al aplicar la radiofrecuencia se producirá el fenómeno de resonancia de los espines nucleares haciendo que cambien su orientación respecto al campo magnético. Esta técnica espectroscópica es útil para átomos con espín nuclear distinto de cero ya que se requiere un número impar de protones o neutrones dentro del núcleo para poder obtener una respuesta magnética. Con ésta técnica se obtiene información sobre el ambiente químico local del átomo estudiado. En este trabajo se utilizó la técnica aplicada a sólidos MAS donde la muestra se hace girar suficientemente rápido alrededor de un eje que forma un ángulo de  $54.7^\circ$  con la dirección principal del campo magnético externo [16], Figura 1.3.



**Figura 1.3** Orientación del campo magnético externo,  $B_0$ , desplazamiento del vector unitario  $\hat{r}_{ij}$  con la velocidad de rotación  $\Omega_s$ . Se logra eliminar perturbaciones espín-espín cuando  $\cos^2\theta = 1/3$ , o sea cuando  $\theta = 54.7^\circ$ .

# Voltamperometría cíclica

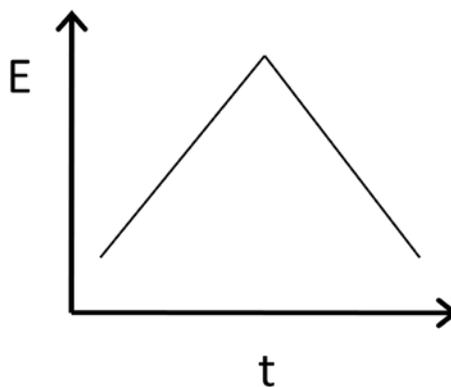
Una celda electroquímica es un sistema que se compone básicamente por un electrodo positivo, un electrolito y un electrodo negativo, se puede simbolizar como [1]:



Las mediciones fundamentales para estudios electroquímicos son la corriente, la carga y el voltaje. La conexión entre la corriente eléctrica,  $I$ , que fluye a través de un conductor eléctrico simple y la diferencia de potencial,  $V$ , aplicada entre sus electrodos está dada por la ley de Ohm:

$$V=RI$$

La capacidad define la cantidad de carga y se mide en unidades de Ah. Por definición un amperio tiene unidades de C/s, entonces 1 Ah es igual a 3600 C. La capacidad suele usarse para determinar la eficiencia coulombiana de los procesos de carga y descarga en baterías, la técnica de voltamperometría cíclica brinda este tipo de información [17]. Esta técnica consiste básicamente en aplicar una variación lineal al potencial de tal manera que se imponga una perturbación triangular, Figura 1.4.

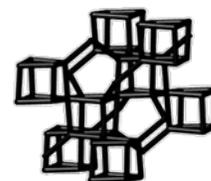


**Figura 1.4** Perturbación triangular de potencial aplicada en voltamperometría cíclica.

Se designa una velocidad de barrido (V/s) y se obtiene la respuesta de la corriente al potencial aplicado.

# Referencias

- [1] Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W., *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [2] Jeffery G. H., Bassett J., Mendham J., Denney R. C., *VOGEL's Textbook of QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS*, 5a edición, Longman Scientific & Technical, New York, 1989.
- [3] Giacovazzo C., Monaco H. L., Viterbo D., Scordaril F., Gilli G., Zanotti G., Catti M., *Fundamentals of Crystallography*, IUCr, Oxford University Press, New York, 1993.
- [4] Cullity B. D., Stock S. R., *Elements of X-Ray Diffraction*, 3a edición, Prentice Hall, New Jersey, 2001.
- [5] Langford J. I., Louër D., *Reports on Progress in Physics*, 59 (1996) 131-234.
- [6] Thornton S. T., Rex A., *Modern Physics for Scientists and Engineers*, Saunders College Publishing, 1993.
- [7] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html>. Consultado en agosto 8, 2010.
- [8] Young R. A., *the Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 1996.
- [9] Petrick C. S., Castillo B. R., *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*, México, 2004.
- [10] Huheey J. E., Keiter E.A., Keiter R. L., *Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad*, Alfaomega, Oxford University Press de México, 2005.
- [11] Grabowski S. J., *Journal of Molecular Structure*, 552 (2000) 153-157.
- [12] Bresse N. E. y O'Keeffe M., *Acta Crystallographica B*, 47 (1991) 192.
- [13] Fahlman B. D., *Materials Chemistry*, Springer, USA, 1998.
- [14] Gersten J. E., Smith F. W., *The physics and Chemistry of Materials*, WILEY, Canada, 2001.
- [15] Andrade E., Romero A., Ibarra-Palos A., Cruz J., Rocha M.F., Solis C., G. de Lucio O., Zavala E.P., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 269 (2011) 440-443.  
doi:10.1016/j.physletb.2003.10.071.
- [16] Gersten J. E., Smith F. W., *The Physics and Chemistry of Materials*, WILEY, Canada, 2001.
- [17] Oldham H. B., Myland J.C., *Fundamentals of Electrochemical Science*, Academic Press, London 1994.



## Extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

### 2.1 Generalidades sobre el $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

#### *Estructura tipo espinela*

Algunos óxidos metálicos tienden a formar estructuras cristalinas complejas con cuyo análisis se ha facilitado el estudio de otros compuestos con estructuras similares. Estas estructuras complejas han sido designadas como *estructuras tipo* y es común que tomen el nombre de la primera fase que se determinó para cada sistema. La perovskita, el rutilo y la espinela son ejemplos de ello.

La estructura tipo espinela fue estudiada a partir del mineral cuya composición es  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . La fórmula general de este tipo de estructuras es  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , donde A y B representan cationes y O representa un anión que generalmente es oxígeno. Los aniones forman un empaquetamiento cúbico compacto del tipo centrado en las caras y ocupan las posiciones 32(e) dentro de la estructura con grupo espacial Fd-3m. La red de aniones forma huecos tetraédricos 8(a) y octaédricos 16(d) que están ocupados de a la mitad y a una octava parte por los cationes A y B respectivamente. La celda unitaria está comprendida por ocho unidades  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , Figura 2.1.

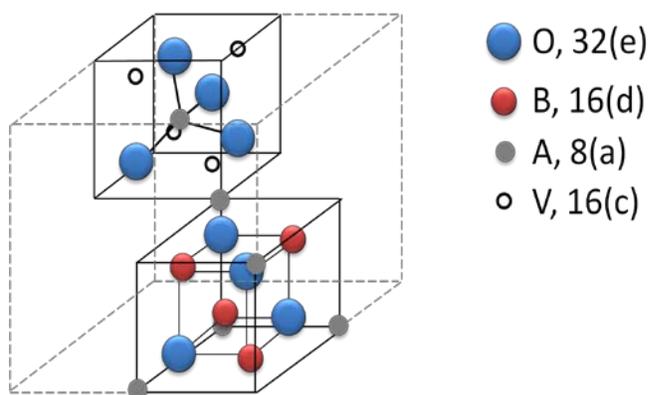
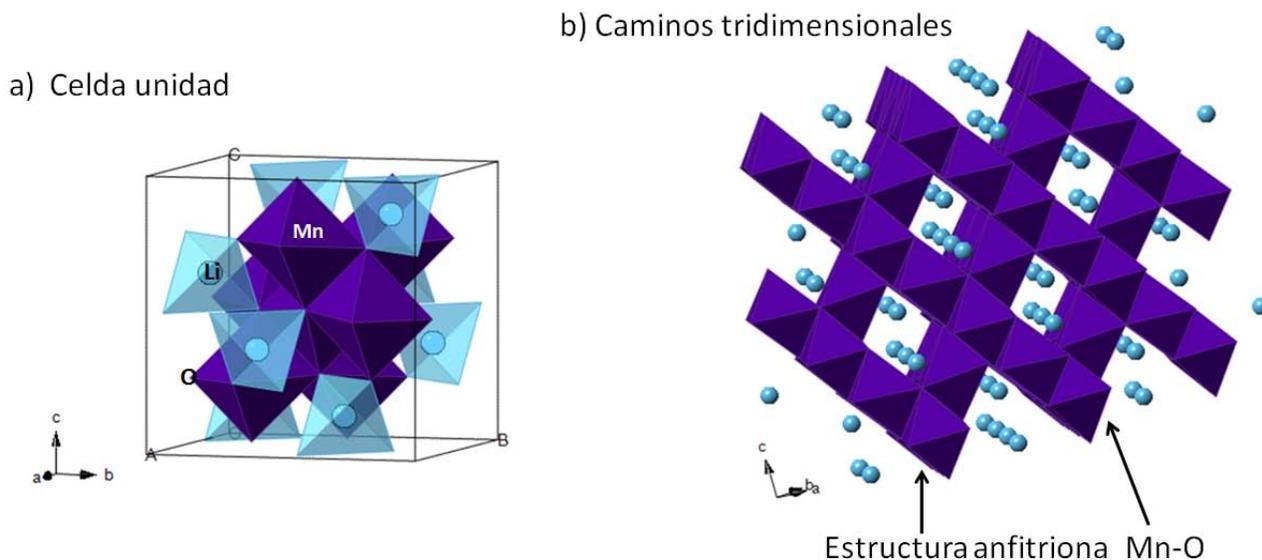


Figura 2.1 Esquema de la celda unidad de la estructura tipo espinela  $\text{AB}_2\text{O}_4$ , se puede visualizar como un arreglo de dos tipos de bloques que se encuentran distribuidos dentro de un cubo. Los huecos 16(c) se encuentran vacíos.

El óxido de litio y manganeso,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , es una espinela de valencia mixta en la cual el átomo de manganeso exhibe dos estados de oxidación distintos:  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ . Su estructura fue propuesta por Wickham y Croft en 1958 como una espinela cúbica con grupo espacial  $\text{Fd-}3\text{m}$  (227) con parámetro de red igual a  $8.24762 \text{ \AA}$  [1], Figura 2.2 a). Los átomos de oxígeno se encuentran ordenados en un arreglo cúbico compacto formando una red en donde de los iones  $\text{Li}^+$  ocupan los huecos tetraédricos 8a, los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  ocupan la mitad de los huecos octaédricos 16d de forma aleatoria y los huecos octaédricos 16c permanecen vacíos. Esta configuración posee una red de canales entrecruzados o caminos tridimensionales de tamaño suficiente para permitir la difusión de los iones  $\text{Li}^+$ , Figura 2.2 b). El camino de difusión parte de las posiciones 8a, se dirige luego a los huecos 16c adyacentes y finalmente a otra posición vacía 8a, el ángulo 8a-16c-8a es de alrededor de  $108^\circ$  [3]. A la red de octaedros Mn-O se le llama estructura soporte o estructura anfitriona. Permite la movilidad de los iones de litio dentro de ella de tal forma que es posible extraerlos casi por completo. Aunque existe un pequeño cambio en el parámetro de red al extraer el litio, la estructura anfitriona conserva sus propiedades permitiendo la reinserción de los iones dentro de ella. Este tipo de compuestos, que exhiben un proceso reversible de extracción iónica, se conocen como compuestos de intercalación.

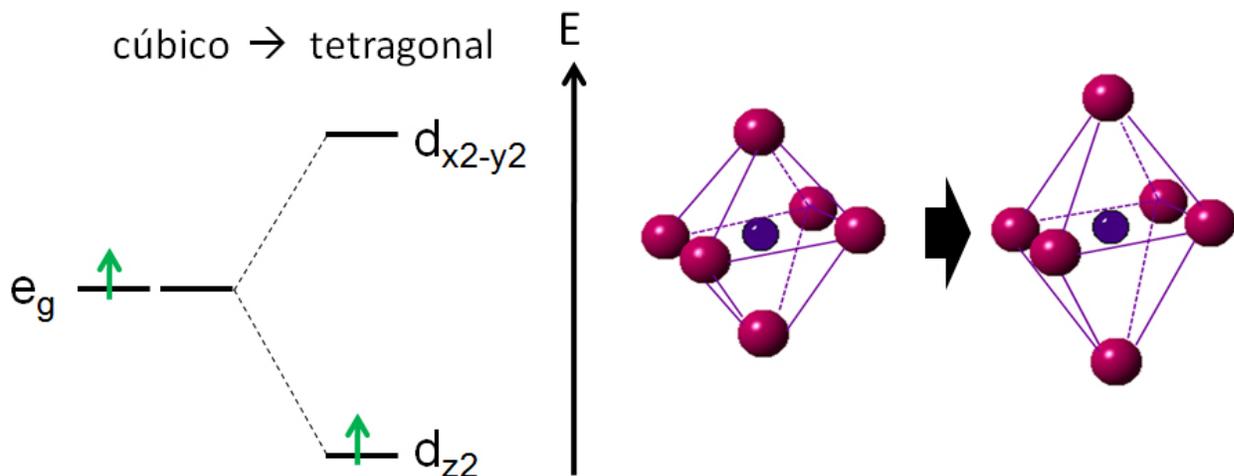


**Figura 2.2 a) Representación poliédrica de la celda unitaria del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , cada celda unitaria contiene 8 veces la fórmula química, se hace énfasis en la coordinación tetraédrica del litio y octaédrica del manganeso, b) Caminos tridimensionales y estructura anfitriona de la espinela.**

Desde 1980 la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ha sido extensamente estudiada ya que constituye uno de los candidatos más prometedores para ser utilizado como electrodo positivo en baterías secundarias de ión litio [2]. Sin embargo, la estructura presenta un cambio de fase cúbica a tetragonal que es atribuido a la distorsión de Jahn-Teller que presentan los iones  $\text{Mn}^{3+}$ .

## Efecto Jahn-Teller (JT) y cambio de fase

En sistemas cúbicos en los que hay niveles de energía degenerados<sup>1</sup> y no igualmente ocupados a menudo se producen distorsiones tetraédricas con el objeto de reducir la energía. Esto significa que ocurre una transición de simetría octaédrica (fase cúbica) a simetría tetragonal (fase tetraédrica) donde se elimina la degeneración. A esta distorsión se le conoce como efecto Jahn-Teller [3]. Los iones trivalentes de manganeso en la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cumplen con las características anteriores. Al poseer una coordinación de seis con simetría octaédrica a los oxígenos de la red, presentan una configuración electrónica de campo débil  $t_{2g}^3 e_g^1$ , que cuenta con dos niveles degenerados  $e_g$  de los cuales únicamente uno se encuentra ocupado. Por consiguiente, la configuración  $\text{Mn}^{3+}$  exhibe distorsión de JT, Figura 2.3.



**Figura 2.3 Efecto Jahn-Teller, con el desdoblamiento de los niveles degenerados  $e_g$  se producen los niveles  $d_{z^2}$  y  $d_{x^2-y^2}$ , el electrón ocupará el  $d_{z^2}$  que posee menor energía que el  $e_g$ , de esta forma la energía final es menor y el complejo se estabiliza.**

Derivado de la reducción en la simetría de los octaedros  $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ , el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presenta un cambio de fase cúbica a tetragonal a una temperatura alrededor de los 280K [4]. Aún así, esta espinela es uno de los mejores candidatos para ser utilizado como electrodo positivo en baterías recargables de ión litio [5].

<sup>1</sup> Se les llama degenerados a los orbitales moleculares que tienen la misma energía .

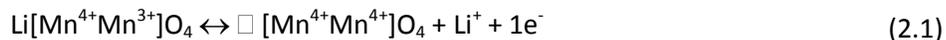
## *Aplicaciones e interés general del $\text{LiMn}_2\text{O}_4$*

A finales de 1980 se planteó el uso de compuestos de intercalación en acumuladores de energía [3], a partir de entonces creció el interés por los óxidos metálicos de inserción de litio incluyendo, por supuesto, a la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Además de exponer las características estructurales adecuadas para su uso en importantes aplicaciones tecnológicas, la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , comparada con otros materiales de propiedades estructurales semejantes, presenta ventajas como bajo costo, baja toxicidad y buena abundancia de precursores [5]. Numerosas técnicas de síntesis han sido desarrolladas para la obtención de este material. También se han analizado una cantidad considerable de variaciones a la estructura como dopajes y recubrimientos con óxidos de metales de transición [6,7], todos ellos con el objetivo de obtener una fase estable, disminuir la probabilidad de distorsión de Jahn-Teller y mejorar la funcionalidad del compuesto. En general, la síntesis consiste en mezclar una fuente de manganeso con una fuente de litio a temperaturas entre 400°C y 950°C en aire [8]. Dentro de este tipo de síntesis se incluyen métodos como reacción en estado sólido, sol-gel, microondas y molienda mecánica [9]. También existen rutas de síntesis más elaboradas como impregnación en fusión, secado en emulsión, depósito laser de pulsos y depósito por vapor químico [3,10].

Sin embargo, la síntesis que se emplea con mayor frecuencia para la obtención del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  es la reacción convencional en estado sólido. El resultado de esta síntesis dependerá de las condiciones en que se haya realizado, la temperatura de reacción, el tiempo de permanencia, la homogenización mecánica y el tipo de precursores utilizados serán los factores determinantes de la formación de la fase y de su microestructura. Con este método se produce de manera sencilla la fase estequiométrica cuando se trabaja a una temperatura de alrededor de los 800°C. La fase estequiométrica se refiere al compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con una relación Li:Mn de 1:2 y con promedio de valencia del manganeso igual a 3.5+.

Otras variaciones del compuesto han sido realizadas con el fin de describir sus propiedades como componente de una batería recargable. Uno de los puntos más importantes dentro de este análisis es el estudio del comportamiento electroquímico del compuesto al variar el contenido de iones litio dentro de la estructura. Como se mencionó anteriormente, para el funcionamiento adecuado de una batería los iones litio serán extraídos de la estructura anfitriona y posteriormente reinsertados en ella. Para estudiar este tipo de compuestos se han obtenido fases ricas en litio y fases con deficiencias del mismo. Las fases ricas en litio, como la espinela  $\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$  [11], representan nuevos compuestos que pueden ser útiles en este tipo de aplicaciones. Las fases con deficiencias de litio ayudan además a comprender las propiedades electroquímicas en base a las características estructurales [12].

Para la obtención de fases con deficiencias de litio se emplean métodos de extracción que pueden ser químicos o electroquímicos. La extracción electroquímica se lleva a cabo cuando el material se instala como electrodo positivo dentro de un circuito electroquímico [13]. La siguiente reacción muestra el proceso que conforma este tipo de extracción:



Donde  $\square$  representa los huecos tetraédricos. El material debe conectarse a un circuito para que la corriente electrónica pueda fluir, de esta forma la estructura anfitriona permanece eléctricamente neutra. Se obtienen fases del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con valencias del átomo de manganeso entre 3.5+ y 4+ y se adquiere información sobre el estado del electrodo durante los procesos de carga y descarga.

Por otro lado, la extracción por métodos químicos provee fases que pueden ser fácilmente analizadas desde un punto de vista estructural ya que no se encuentran ensambladas dentro de una batería. Este tipo de extracción es de mayor complejidad que la electroquímica ya que puede involucrar otro tipo de procesos [14]. Adicionalmente, las fases obtenidas por extracciones químicas presentan distintas propiedades eléctricas que pueden resultar convenientes para su uso posterior [15]. En general, un tratamiento en medio ácido de compuestos de intercalación produce la extracción de los iones hospedados [16], este proceso también es conocido como ataque ácido [17]. El proceso por el cual se realiza la extracción de un componente sólido hacia una solución recibe el nombre de lixiviación [18] resulta en una modificación de la superficie del sólido [16, 19, 20]. Bajo condiciones ácidas la extracción puede ocurrir por dos vías: intercambio iónico del  $\text{Li}^+$  por protones del medio o a través de un proceso óxido reductivo, el cual es conocido como oxidación química [21], desintercalación química [15] o como digestión ácida [22].

Para el caso de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la extracción en soluciones ácidas fue propuesta en 1984 por Hunter [23] quien planteó la siguiente reacción:



Inicialmente Hunter realizó esta reacción como una forma de extraer los iones  $\text{Li}^+$  casi por completo y obtener el dióxido de manganeso con estructura de espinela, mejor conocido como  $\lambda\text{-MnO}_2$ , que hasta ese momento no se conocía y que estaba íntimamente relacionado con otras formas del  $\text{MnO}_2$  utilizadas en baterías primarias. A partir de entonces diversos grupos de investigación han continuado con el estudio de este proceso con el propósito de obtener más información sobre el mecanismo de solubilización del litio y sobre la fase  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Sin embargo, aunque ya se ha propuesto un mecanismo de reacción, aún no hay suficiente información acerca de las fases intermedias  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  [14, 15, 23-25].

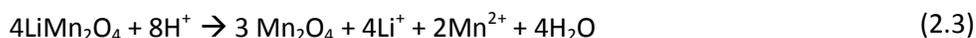
## *Extracción parcial de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en medio ácido*

En el presente trabajo se analiza la reacción de extracción de litio en medio ácido, reacción 2.2. Con el objetivo de producir fases con diferente contenido de litio y obtener así más información tanto de la estequiometría de la reacción como de las fases del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , se realizaron variaciones en la concentración del ácido.

Para la obtención de la espinela inicial se eligió el método de síntesis convencional en estado sólido ya que además de representar el método de síntesis más sencillo, es también el más utilizado y el menos costoso. Adicionalmente, debido las características que presenta, este método tiene grandes posibilidades de ser escalado a nivel industrial.

El método utilizado por diversos autores para la obtención de fases parcialmente deficientes de litio del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , donde  $x$  puede variar de cero a uno, consiste en mezclar el sólido con una solución ácida y seguir adicionando ácido hasta obtener un valor constante de pH [23,26, 27]. Empleando dicha técnica se espera extraer la mayor parte del litio de la estructura con lo cual se obtienen fases  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con valores de  $x$  cercanos a uno. En nuestro caso se buscó la obtención de las fases con valores de  $x$  entre 0 y 1, incluidas aquellas con valores cercanos a cero. Por ello, como única variación al método reportado se impuso un volumen de trabajo constante y se trabajó con distintas concentraciones de ácido.

La reacción de extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en solución ácida, fue propuesta por Hunter [23], posteriormente se replanteó como sigue [24]:



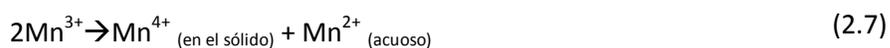
Como puede observarse, la reacción involucra la formación de la fase  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  que también se conoce con su fórmula mínima  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Esta fase conserva la estructura tipo espinela que forma la red de átomos de oxígeno y manganeso, todos los átomos de manganeso poseen valencia 4+ y las posiciones del litio se encuentran vacías. La extracción está dirigida por la formación y disociación de los óxidos metálicos de litio y manganeso [23]. En general, los óxidos metálicos en solución acuosa poseen carácter básico [28]. Su enlace mayoritariamente iónico favorece la disociación y de esa manera, en solución acuosa, forman iones hidroxilo,  $\text{OH}^-$ , reacciones 2.4 y 2.5.:



Los iones hidroxilo, producto de la reacción de extracción, serán neutralizados por los protones de la solución ácida, como consecuencia existirá un consumo de protones al avanzar la reacción, reacción 2.6:



La alta fuerza básica del hidróxido de litio así como la alta fuerza ácida de la solución, favorecerán la extracción del litio en forma de óxido. El tamaño del ión litio, con radio iónico igual a  $0.59\text{\AA}$  [29], permite que se difunda a través de la estructura para su extracción. Para el caso del oxígeno, la difusión a través de la estructura es más difícil, por lo tanto serán principalmente átomos de la superficie los que sean extraídos hacia la fase acuosa. Las tensiones generadas tenderán a formar cargas parciales positivas y negativas que favorecerán la dismutación del manganeso  $3+$ . En este proceso participan dos iones  $\text{Mn}^{3+}$ , uno se oxida para formar  $\text{Mn}^{4+}$  y el otro se reduce para formar  $\text{Mn}^{2+}$ . La especie oxidada,  $\text{Mn}^{4+}$ , permanecerá dentro de la estructura en las posiciones correspondientes. La especie reducida,  $\text{Mn}^{2+}$ , no es soportada dentro de la estructura debido a su tamaño mayor, por lo que saldrá de la estructura internándose en la solución acuosa, reacción 2.7.



Al igual que los iones  $\text{Li}^+$ , el  $\text{Mn}^{2+}$  será extraído en forma de óxido, debido a su tamaño grande, serán átomos de la superficie aquellos que salgan con mayor facilidad de la estructura.

Aunque otros autores han estudiado las espinelas deficientes de litio obtenidas por extracción en medio ácido [22, 23, 27] aún no hay datos suficientes sobre el comportamiento de estos compuestos como material activo en una batería recargable [15]. Tampoco existen datos suficientes sobre las fases con mayor contenido de litio,  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con valores de  $x$  cercanos a cero, como parte del diagrama de fases del sistema Li-Mn-O [30]. En este trabajo se busca determinar hasta qué punto la extracción realizada puede contribuir a mejorar las características de las fases obtenidas.

## 2.2 Protocolo experimental

### A. Síntesis de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ por reacción en estado sólido

La síntesis de este compuesto de inserción se llevó a cabo por reacción en estado sólido. Como fuentes de litio y manganeso se utilizaron al carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , Aldrich 99.0%) y el carbonato de manganeso ( $\text{MnCO}_3$ , Aldrich 99.99%) respectivamente. Ya que se trata de compuestos higroscópicos, previo a la reacción en estado sólido, cada uno de los reactivos fue sometido a un tratamiento térmico a  $150^\circ\text{C}$  durante 18 horas con el objetivo de eliminar la humedad absorbida y así obtener reactivos con pureza cercana a la reportada por el proveedor. Las cantidades utilizadas se calcularon con base a la estequiometría de la reacción 2.8, los cálculos pueden revisarse en el Anexo I:



La mezcla de reactivos previamente molidos se colocó en un crisol de alfa-alúmina y se sometió a un primer tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$  dentro de un horno mufla Barnstead Thermolyne modelo 47800 bajo atmósfera de aire, se utilizó una rampa de calentamiento de  $0.5^\circ\text{C}$  por minuto y un tiempo de permanencia de 12 horas. La reacción 2.3 comprende la formación de los óxidos  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{Li}_2\text{O}$  que se obtendrán por la descomposición de los carbonatos precursores, el aire proporciona el suministro necesario de oxígeno, de igual forma, es en esta etapa donde el dióxido de carbono es desprendido hacia la atmósfera. Así mismo, con la aplicación de calor se favorece la formación de núcleos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , este proceso involucra rompimiento de enlaces, migración de átomos y formación de nuevos enlaces con el fin de transformar los óxidos en un núcleo homogéneo del nuevo material. Un segundo tratamiento térmico a  $750^\circ\text{C}$  con duración de 18 horas se llevó a cabo para favorecer la formación de la fase; no obstante, para completar la reacción fue necesario aplicar un tercer tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  con duración de 18 horas, la reacción se considera completa cuando el difractograma de rayos X muestra una fase pura correspondiente al  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

## B. Extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en soluciones ácidas

El  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sintetizado fue separado en ocho porciones de  $0.72\text{g} \pm 0.003\text{ g}$  siete de las cuales se utilizaron para realizar la extracción parcial de iones litio por métodos químicos, la octava se utilizó como muestra de comparación. La reacción de extracción de litio se llevó a cabo mezclando cada muestra con 100mL de solución de ácido clorhídrico previamente valorada. El proceso fue monitoreado por conductimetría midiendo la concentración de protones en el medio con un conductímetro OAKTON pH2100 equipado con electrodo de platino. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 18 horas para asegurar el equilibrio entre la fase sólida y la solución ácida, se recabaron datos de concentración contra tiempo de reacción. De acuerdo con la reacción de extracción propuesta por Hunter, reacción 2.2, para la obtención del  $\lambda\text{-MnO}_2$  se requieren dos equivalentes molares de protones por cada equivalente molar de litio [23], es decir que cuando la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  sea igual a dos se tendrán los protones necesarios para extraer todo el litio. En el presente trabajo se utilizaron concentraciones adecuadas para variar la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  entre 0.5 y 3.6, este hecho nos permitió estudiar la reacción cuando únicamente una parte de los iones de litio han sido extraídos hasta la imposición de un 80% de exceso de protones. En la tabla 2.1 se muestran las concentraciones iniciales, los valores correspondientes de la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  y los nombres asignados a cada muestra.

**Tabla 2.1 Concentraciones iniciales de los siete tratamientos ácidos.**

Nombre	H0.5	H1	H1.3	H1.7	H2.2	H2.9	H3.6
Concentración inicial [HCl] (mM)	19.264	38.528	52.976	67.424	86.688	115.584	137.768
$\text{H}^+/\text{Li}^+$	0.5	1	1.3	1.7	2.2	2.9	3.6

## C. Caracterización estructural

Para fines de reconocimiento, análisis e identificación de fases cristalinas se utilizó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos. Se utilizó el difractómetro D8 Advance de Bruker con ánodo de cobre, monocromador primario de grafito y detector Vantec de celdas de silicio. Cada una de las muestras en polvo fue dispuesta de forma apropiada sobre un portamuestras de vidrio, un montaje adecuado se logra cuando la superficie de la muestra coincide con el mismo plano de la superficie del portamuestras. Las mediciones se efectuaron en un intervalo de  $16^\circ$  a  $110^\circ$  en  $2\theta$ , con un tamaño de paso de  $0.0166^\circ$  y girando la muestra a 30rps. Con los datos obtenidos se realizó el refinamiento por el método de Rietveld

donde se obtuvieron valores de parámetros de red y tamaño de partícula. El programa Fullprof, desarrollado por Juan Rodríguez Carbajal [31], fue utilizado para efectuar dicho análisis. La siguiente información sobre la cristalografía del compuesto necesaria para efectuar el refinamiento [1]: grupo espacial Fd-3m con multiplicidad general de 192, celda cúbica con parámetro de red  $a$  igual a 8.2502 Å, ATZ igual a 1447.86, modelo de tensión 14 y modelo de tamaño 17. Así mismo, se requirió la siguiente información sobre cada uno de los átomos que forman parte de la estructura, tabla 2.2.

**Tabla 2.2 Datos cristalográficos requeridos para cada tipo de átomo.**

Átomo	Sitio de Wyckoff	x	y	z	Ocupación
Li	8a	0.125	0.125	0.125	0.0415
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.083
O	32e	0.262	0.262	0.262	0.16660

Para modelar la configuración óptica del equipo se creó un archivo con extensión \*.irf que contiene los valores de la función de Caglioti U, V, W, derivados del refinamiento y cotejamiento del estándar certificado LaB<sub>6</sub>.

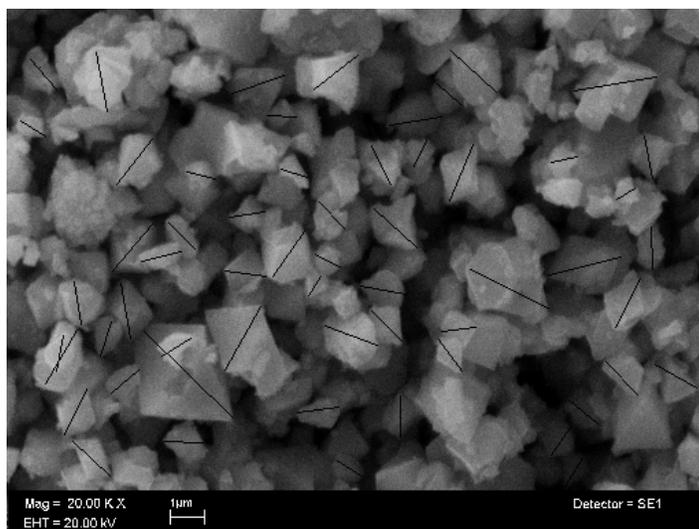
Con toda esta información se codificó un archivo con extensión \*.pcr o bien \*.new para proseguir entonces con el siguiente método de refinamiento:

1. Acercamiento global rápido: se refinan la escala, el cero del equipo, el fondo, los parámetros de red y el primer armónico esférico de modelo de tamaño.
2. Partiendo del análisis anterior se realiza un modelo más fino donde se refinan: escala, cero, parámetros de red, factores térmicos, armónicos esféricos, factores de asimetría, ocupaciones, factores de tensión y finalmente el fondo. De acuerdo con los resultados individuales que se obtengan luego del refinamiento de cada parámetro se puede aplicar un factor de atenuación.

Los resultados obtenidos se reúnen en una serie de archivos con extensión \*.sum, \*.dis, \*.mic y \*.out.

Para obtener información sobre la morfología y el tamaño de partícula se obtuvieron imágenes superficiales por microscopía electrónica de barrido, el microscopio Cambridge modelo Stereoscan 440 con detector de electrones secundarios fue el equipo empleado para la obtención de dichas micrografías,

antes del análisis las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro fijada por espurreo (*sputtering*) en un equipo de ionización marca Jeol modelo JFC 1100 en alto vacío a 200eV con una exposición de 2 minutos. Se capturaron dos zonas por muestra con aumentos de 5000X, 10000X y 20000X para cada zona. Una vez obtenidas las imágenes se procedió a hacer un conteo estadístico del tamaño de partícula que consiste en promediar la longitud máxima de 100 partículas por muestra. El programa Gatan Digital Micrograph fue utilizado para medir las longitudes de las partículas ya que contiene una herramienta para calibrar la imagen de acuerdo a la escala de ésta misma, Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Medición de longitudes de partículas en una micrografía.

Posteriormente, con el objetivo de determinar la presencia o ausencia de protones se llevó a cabo la resonancia magnética nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$  con la técnica para sólidos MAS (un estudio por giro de ángulo mágico, por sus siglas en inglés). El equipo utilizado para este análisis fue un equipo Bruker Avance 400 de 9.3 Tesla.

Finalmente, para la técnica de bombardeo de iones se utilizó el acelerador de 5.5 MV CN HVECO Van de Graaff del Instituto de Física de la UNAM. Las muestras en polvo se comprimieron en forma de pastilla de 8mm de diámetro y aproximadamente 3mm de espesor. Se incidió un haz de protones de 1.70MeV. Las muestras, así como el detector de barrido de 30 keV de resolución, se encontraban en una posición normal respecto al haz. Las mediciones se llevaron a cabo con un ángulo de incidencia de  $165^\circ$ . Se utilizó el programa SIMRA para modelar los resultados.

## 2.3 Resultados de la extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : estudio estructural

### A. Síntesis de $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ por reacción en estado sólido

La reacción en estado sólido entre el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el  $\text{MnCO}_3$  a  $900^\circ\text{C}$  resultó en la obtención de un polvo homogéneo de color negro mate. El patrón de difracción de rayos X de dicha muestra coincide con el patrón de difracción de la espinela cúbica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con grupo espacial Fd-3m reportado por el ICDD en la tarjeta número 35-0782 [32]. No se observan máximos de difracción pertenecientes a otras fases, por lo tanto, y como primer acercamiento, se considera la obtención de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Figura 2.5.

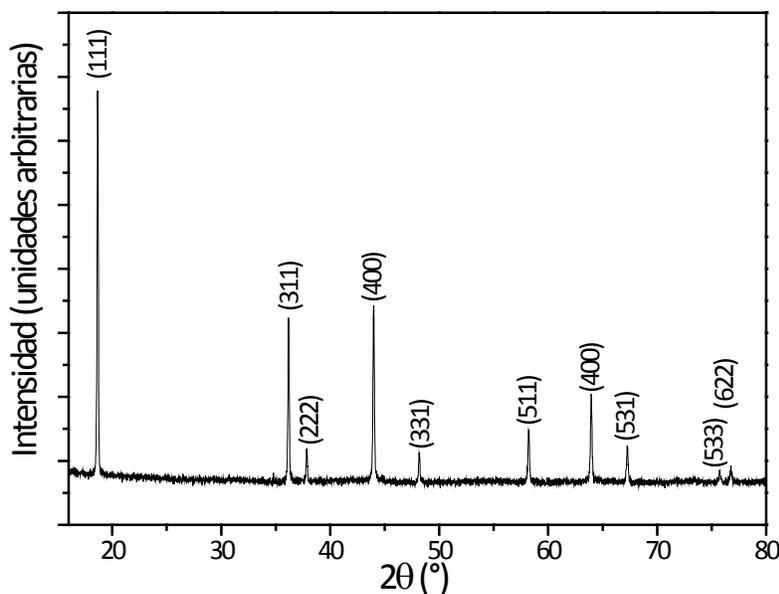


Figura 2.5. Diffractograma de rayos X del compuesto sintetizado. Se distinguen 10 señales en las posiciones angulares adecuadas para la identificación del patrón de difracción de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

El hecho de que el conjunto de señales obtenidas para la muestra analizada coincidan en número y en posición con el conjunto reportado para la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , aunado al hecho de que se agregaron todos los compuestos requeridos para la formación de dicha fase nos permite asegurar la obtención de la misma.

## B. Extracción de litio de la espinela $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ en soluciones ácidas

En el presente trabajo, la reacción de extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  se estudió llevando a cabo extracciones parciales de  $\text{Li}^+$  en medio ácido. Para ello se varió la cantidad de protones en solución, considerando que por cada ión de litio extraído se requiere el doble de protones para efectuar la reacción, se varió la concentración de estos últimos tal que la relación de equivalentes molares  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  se encontrara en el intervalo de 0.5 a 3.6. De esta forma se llevaron a cabo reacciones cuya cantidad de protones fue insuficiente para completar la extracción de  $\text{Li}^+$ . Así mismo, se efectuaron reacciones en las cuales se excedió la cantidad de protones necesaria para realizar la extracción total de los iones  $\text{Li}^+$ . Se realizaron siete ensayos. Figura 2.6.



Figura 2.6 Ensayos realizados, se han etiquetado con base en la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ . Valores menores a 2 indican insuficiencia de protones para completar la extracción de  $\text{Li}^+$ , mientras que los valores de 2 en adelante poseen un exceso.

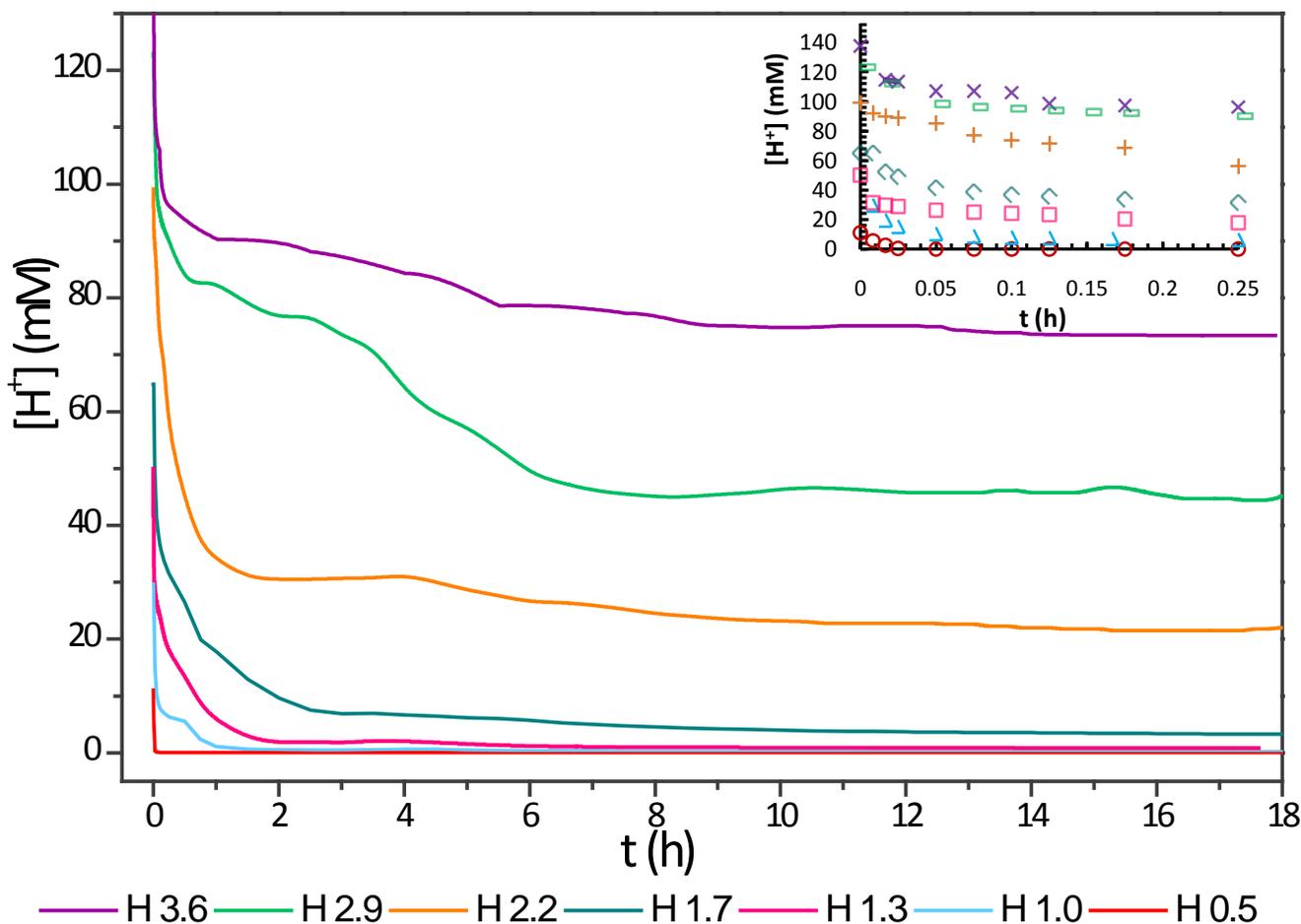
Aumentar el valor de la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  equivale a aumentar la concentración del ácido, de aquí en adelante nos referiremos únicamente a la relación de equivalentes molares. A continuación se detallan los resultados obtenidos.

### *Monitoreo de la reacción por conductimetría*

La reacción de extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en soluciones de ácido clorhídrico se estudió, primeramente, midiendo la concentración de protones por conductimetría. El valor de conductividad de una solución depende de la concentración de todos los iones que se encuentran en ella. Sin embargo, debido a la alta movilidad de los protones, en este caso, dicho valor está asociado principalmente a la concentración de protones. Este hecho fue aprovechado para llevar a cabo el seguimiento de la reacción de extracción ya que en ella, como se mencionó antes, se consumirán protones.

Los resultados obtenidos se reportarán directamente como concentración de protones. El tiempo de reacción, el volumen de solución ácida, la masa del compuesto de partida y la temperatura se mantuvieron constantes para los siete ensayos realizados, los valores de estos parámetros fueron 18 horas, 100mL, 0.72 g y 25°C respectivamente.

La gráfica siguiente muestra el valor de concentración de protones en función del tiempo de reacción. Como era esperado, para cada uno de los siete ensayos efectuados se observa una disminución en la concentración de protones a medida que avanza el tiempo de reacción, Figura 2.7.



**Figura 2.7** Consumo de protones a medida que se extrae  $\text{Li}^+$  de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . En el recuadro superior se muestran los primeros 15 minutos de reacción.

Después de cierto tiempo no se consumirán más protones y la conductividad tenderá a conservarse en un valor constante. Al alcanzar este punto se ha consumido la mayor cantidad posible de protones y se considera que la reacción ha finalizado. Los siete ensayos se llevaron más allá de este punto para asegurar el equilibrio de la reacción ya que se trata de una reacción heterogénea que ocurre entre la fase sólida y la solución ácida. El principal consumo de protones se realiza dentro de los primeros minutos de reacción. Para las muestras con menor concentración de ácido se observa un consumo casi instantáneo; la muestra H0.5 alcanza el cero en los primeros segundos. Al aumentar la concentración se ocupa más tiempo en alcanzar una concentración de protones constante.

Para muestras con exceso de protones se observa, además de la primera caída, otra pérdida de protones de la solución que ocurre de manera paulatina. Este comportamiento puede interpretarse como el seguimiento de dos tipos de procesos de extracción. El primero corresponde a un proceso superficial rápido en el cual participan principalmente átomos cercanos a la superficie, al disminuir la disponibilidad del litio y del manganeso  $2+$  la concentración de protones tiende a mantenerse constante y se observa la primera meseta. Dado que esto ocurre durante los primeros minutos de reacción, no se logra extraer los iones que se encuentran en el interior del sólido. Por otro lado, cuando la reacción continúa se permite la difusión de los iones del bulto hacia la superficie y la extracción se seguirá efectuando si aún se tienen protones disponibles en solución. Este último proceso es más lento porque involucra difusión de iones hacia la superficie del sólido, es por ello que en la figura anterior se puede apreciar una caída suave en la concentración de protones que ocurre solo cuando la extracción es mayor.

Por lo tanto, la extracción realizada consta de dos procesos, uno que ocurre rápidamente en la superficie y otro, más lento, que requiere difusión de iones desde el bulto hacia la superficie ya modificada. Se espera obtener compuestos con dos tipos de modificaciones: la primera únicamente superficial y la segunda tanto interna como superficial.

Como resultado de los siete ensayos se obtuvieron siete muestras en polvo, homogéneas a simple vista y de color negro que fueron caracterizadas por distintos métodos. A continuación, se extiende el análisis de la reacción con la caracterización de dichos productos.

### *Consumo de protones y pérdida de masa*

Con los datos obtenidos por conductimetría se calculó la cantidad total de protones consumidos en cada ensayo, se utilizó la siguiente fórmula, 2.8:

$$n_H = \frac{C_{inicial} - C_{final}}{V} \quad (2.8)$$

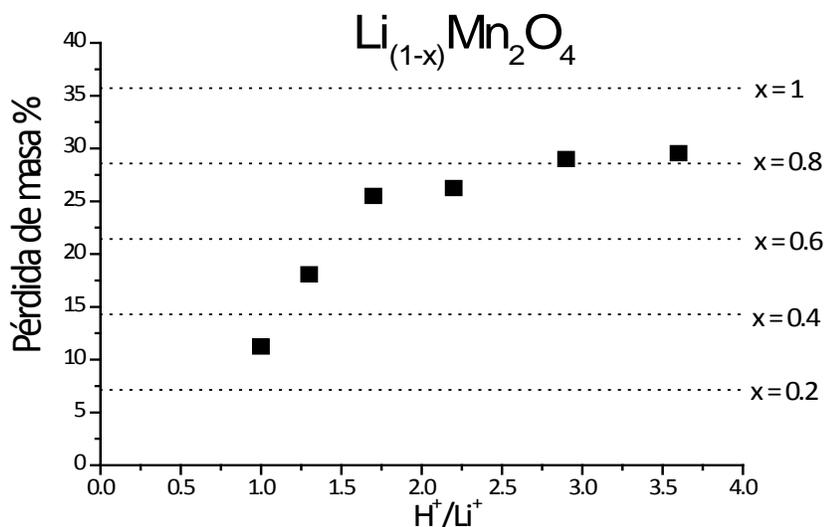
Se conocen las concentraciones iniciales y finales de protones. El volumen se mantuvo constante par also siete ensayos. Se debe tener en cuenta la aproximación realizada al atribuir el valor de conductividad únicamente al contenido de protones. Por otro lado, también es posible calcular el contenido inicial de litio dentro de la muestra,  $n_{\text{Li}}$ . Finalmente, un dato útil de calcular es el valor de la relación  $n_H/n_{\text{Li}}$ , ver tabla 2.3.

**Tabla 2.3. Relación molar de H<sup>+</sup> consumido con Li<sup>+</sup> inicial y H<sup>+</sup> necesario para extraer todo el Li<sup>+</sup>.**

Muestra	n <sub>H</sub> consumido (x10 <sup>-3</sup> )	n <sub>Li</sub> inicial (x10 <sup>-3</sup> )	n <sub>H</sub> /n <sub>Li</sub>	n <sub>H</sub> para extracción total
H0.5	1.92	3.99	0.481	7.98
H1.0	3.83	3.99	0.96	7.98
H1,2	5.21	3.96	1.32	7.92
H1.7	6.42	3.99	1.61	7.98
H2.2	6.47	3.98	1.63	7.96
H2.9	6.83	3.99	1.71	7.98
H3.6	6.54	3.97	1.65	7.94

Se observa un aumento paulatino en la relación n<sub>H</sub>/n<sub>Li</sub> que corresponde al aumento en el consumo de protones y en la cantidad de litio extraído. Tomando en cuenta la reacción de extracción, reacción 2.3, cuando se realiza la extracción total de litio de la espinela el valor de n<sub>H</sub>/n<sub>Li</sub> debe ser igual a dos. En este caso no se alcanzó dicho valor, por lo tanto, el método de extracción empleado resultó adecuado para la obtención de fases parcialmente deficientes de litio.

La extracción neta de los óxidos de litio y de manganeso II se verá reflejada en una pérdida de masa de la muestra inicial. De esta forma los productos derivados del tratamiento van a corresponder a una cantidad parcial de la masa inicial total. Los resultados obtenidos, Figura 2.8, muestran un aumento en la pérdida de masa al aumentar la concentración del tratamiento ácido. Así mismo se puede visualizar que las pérdidas corresponden a la obtención de compuestos del tipo Li<sub>(1-x)</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cuyos valores de x varían entre 0.2 y 0.8 aproximadamente.



**Figura 2.8. Pérdida porcentual de masa a medida que aumenta la relación H<sup>+</sup>/Li<sup>+</sup>. No se obtuvo el valor para la muestra H0.5.**

## Validación de proceso de extracción por exclusión de proceso de intercambio iónico

Dos procesos importantes pueden ocurrir para que la reacción efectuada, reacción 2.3, resulte en un consumo neto de protones. El primero es la extracción de los óxidos básicos  $\text{Li}_2\text{O}$  y  $\text{MnO}$ , reacciones 2.4 y 2.5, donde los protones se utilizarán para neutralizar los hidróxidos formados por estos óxidos al entrar en contacto con la solución acuosa. El segundo proceso que podría ocurrir se trata del intercambio iónico del litio dentro de la estructura por protones del medio. El intercambio iónico se llevará a cabo si la transferencia de iones entre las fases sólida y líquida es energéticamente favorable. Aunque ambos procesos podrían suceder simultáneamente, se considera que la extracción de óxidos básicos es más favorable que el intercambio iónico porque se trata de una reacción de neutralización entre un ácido fuerte,  $\text{HCl}$ , con bases fuertes,  $\text{LiOH}$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Si el proceso de intercambio iónico se llevara a cabo, los protones pasarían a ser parte de la estructura de la espinela ocupando las posiciones correspondientes a litio. Para reconocer la realización total o parcial de este proceso, se llevó a cabo el estudio de RMN  $^1\text{H}$  de sólidos por la técnica MAS. Como era esperado, no se encontraron señales que indicaran presencia de protones dentro de la estructura. Se descarta la realización del intercambio iónico protón litio, así mismo se ratifica el proceso de extracción de óxidos metálicos como ruta de reacción entre la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y la solución de ácido clorhídrico, Figura 2.9.

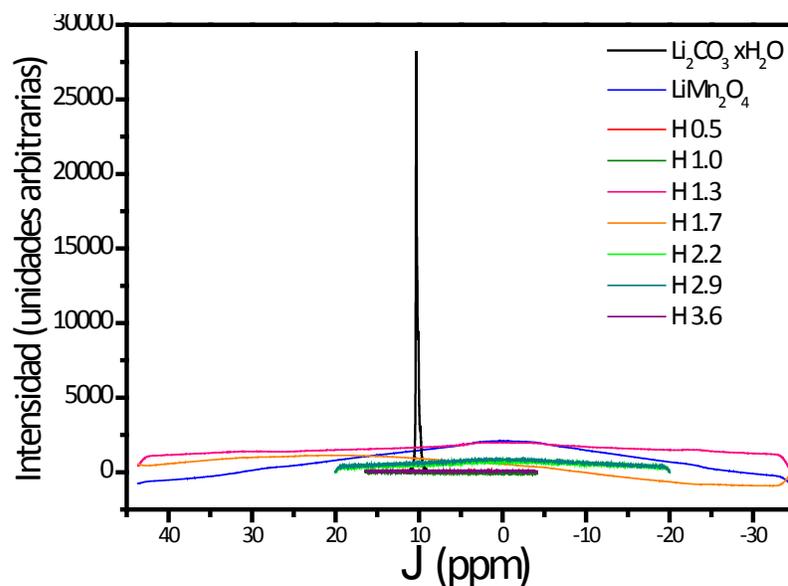
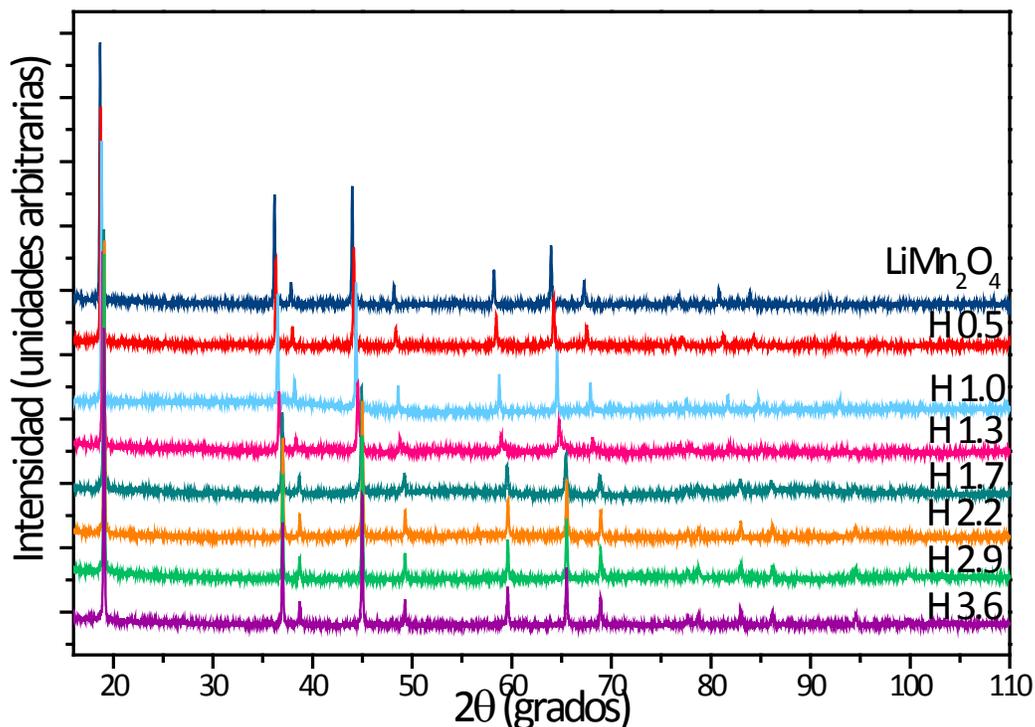


Figura 2.9. Espectros de RMN  $^1\text{H}$ . Comparación entre una muestra hidratada  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  con la espinela inicial  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y con las muestras H0.5 a H3.6. Se descarta la inserción de protones dentro de la red.

A continuación se analiza la estructura cristalina de las fases obtenidas.

## Preservación de la estructura principal

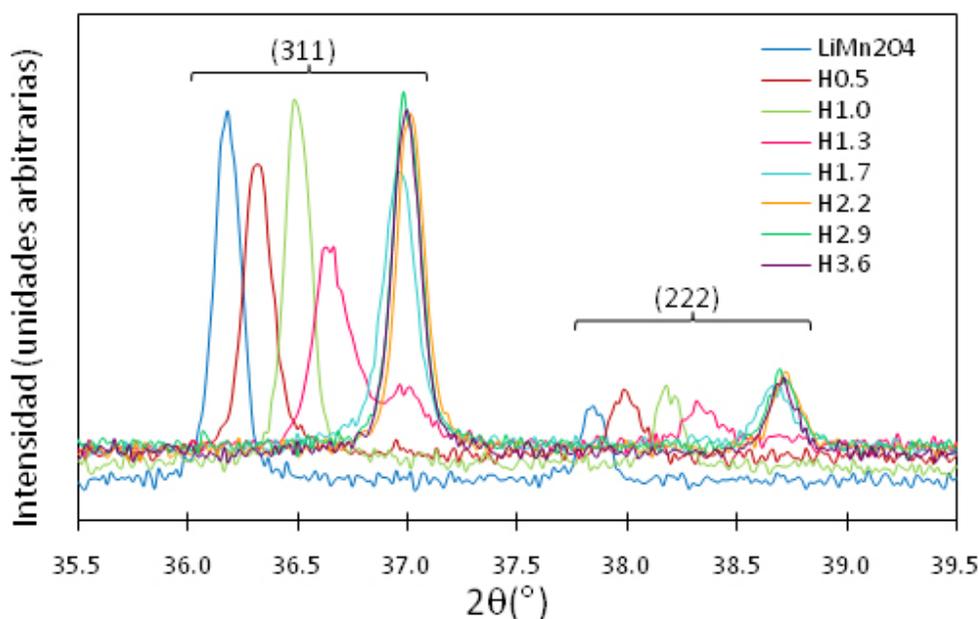
El patrón de difracción del compuesto de partida,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , así como los patrones de cada uno de los siete productos obtenidos, muestras H0.5 a H3.6, se presentan a continuación, Figura 2.10.



**Figura 2.10.** Gráfica comparativa de los difractogramas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de los productos obtenidos después de los siete tratamientos en medio ácido. La posición en el eje de las abscisas, eje y, fue modificado para una mejor apreciación de las señales.

Una vez más, se observa la aparición de los máximos de difracción correspondientes a la espinela cúbica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Los ocho difractogramas muestran el mismo número de picos y similar relación de intensidades. Esto indica que la estructura cristalina, es decir el tipo de átomos y su posición dentro de la red, se conserva después del tratamiento en medio ácido de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Sin embargo, los difractogramas no son exactamente iguales. Un análisis más detallado permite distinguir ligeras diferencias entre las estructuras de las muestras. Pese a ello, no se afecta el hecho de que se trata de compuestos con estructura tipo espinela cúbica, que poseen una red de átomos de oxígeno y manganeso que conforma la estructura principal y que pueden contener iones litio intercalados en dicha red.

Un acercamiento en la zona de los planos 311 y 222 comprueba las diferencias entre los patrones de difracción de las muestras tratadas y el patrón de la espinela de partida. Se observa un desplazamiento hacia ángulos mayores de los máximos de difracción de las muestras tratadas con respecto de las señales pertenecientes a la muestra original. Para las primeras muestras el desplazamiento aumenta al incrementarse el valor de  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ . Posteriormente las señales desplazadas comienzan a converger en un valor de  $2\theta$  pese al incremento de la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , Figura 2.11.



**Figura 2.11. Comparación entre los difractogramas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y de sus fases obtenidas de los tratamientos ácidos de la misma, intervalo de los máximos (311) y (222).**

El desplazamiento de los picos indica la disminución del parámetro de red de la celda unitaria. Esto concuerda con la obtención de fases intermedias entre la espinela estequiométrica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y el óxido de manganeso con estructura tipo espinela  $\lambda\text{-MnO}_2$  cuyos parámetros de celda son  $8.24762 \text{ \AA}$  [1] y  $8.023 \text{ \AA}$  [23] respectivamente.

Conforme se aumente la extracción de litio se obtendrán patrones con mayor desplazamiento que corresponden a fases del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  donde el valor de  $x$  va en aumento. Los cambios observados en los patrones de difracción de las muestras tratadas con respecto de la muestra original son consecuencia de la reacción efectuada en medio ácido para su obtención. Con el refinamiento Rietveld podemos hacer un análisis más profundo de las estructuras obtenidas.

## Resultados del refinamiento Rietveld

Tomando como base de comparación el patrón calculado de forma teórica para la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , se obtuvieron valores refinados de parámetros de interés como el parámetro de red, distancias interatómicas, ocupaciones atómicas, coeficiente isotrópico de temperatura y tamaño de partícula, Tabla 2.4. Las gráficas de los refinamientos se pueden observar en el Anexo II.

Tabla 2.4 Resultados del análisis Rietveld.

Muestra	Parámetro de red (Å)	Distancia Mn-O(Å)	Ocupación atómica	Coefficiente de Temperatura, (Å <sup>2</sup> )	Tamaño de cristalito(Å)	R <sub>wp</sub>	$\chi^2$
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.2295(2)	1.955()	O- 0.149	O- 0.053	1383.83()	17.4	0.98
			Mn- 0.078	Mn-0.80			
H0.5	8.1998 (2)	1.938()	O- 0.140	O- 0.101	1278.06()	21.0	1.04
			Mn-0.078	Mn-0.585			
H1.0	8.1603(2)	1.939()	O-0.167	O- 0.297	1133.02()	20.4	1.13
			Mn-0.083	Mn-0.525			
H1,3	8.1413(2)	1.942()	O-0.140	O- 1.571	445.68()	23.3	1.17
			Mn-0.078	Mn-1.851			
H1.7	8.0639(3)	1.928()	O-0.167	O- 0.389	544.94()	19.7	1.15
			Mn-0.083	Mn-0.113			
H2.2	8.0554(2)	1.925()	O-0.167	O-0.905	981.62()	17.0	1.05
			Mn-0.087	Mn-1.096			
H2.9	8.0530(1)	1.906()	O-0.167	O- 0.277	1210.31()	17.5	1.02
			Mn-0.081	Mn-0.858			
H3.6	8.0546(2)	1.911()	O-0.167	O- 0.467	1015.28()	18.3	1.03
			Mn-0.089	Mn-0.847			

A lo largo del refinamiento se respetaron criterios para determinar el correcto ajuste de los difractogramas. Como primer control se verificó que los datos correspondientes a la estructura fueran correctos. También se cuidó de no abusar en valores de parámetros que tienen repercusiones físicas o químicas, por ejemplo las ocupaciones atómicas que no deben rebasar ciertos límites, o el coeficiente isotrópico de temperatura cuyos valores negativos no tendrían interpretación física. De igual forma, se vigilaron los resultados de la matriz de correlación para evitar el refinamiento simultáneo de parámetros afines, que son aquellos que se ven afectados específicamente por algún otro.

Finalmente se supervisaron dos de los criterios clásicos de ajuste que el programa de refinamiento proporciona: R<sub>wp</sub> y  $\chi^2$ . Valores pequeños de los parámetros R<sub>wp</sub> y  $\chi^2$  indican un buen ajuste, esto implica a su vez que los valores obtenidos para los diferentes parámetros refinados se acercan a los valores reales.

Los valores de  $\chi^2$  obtenidos para los ocho refinamientos realizados revelan una buena correlación entre los patrones experimentales y el patrón calculado. Por otro lado, a primera vista los valores de  $R_{\text{wp}}$  parecen ser altos. Sin embargo se advierte que el modelo utilizado para refinar el fondo no se ajusta exactamente al fondo obtenido de manera experimental, por ello la diferencia entre los patrones calculados contra los observados se atribuye principalmente al alto ruido de fondo que presentan los patrones que a su vez es resultado de efectos de fluorescencia del átomo de manganeso. Por su parte los máximos de difracción entre ambos difractogramas presentan un óptimo ajuste. Figura 2.12.

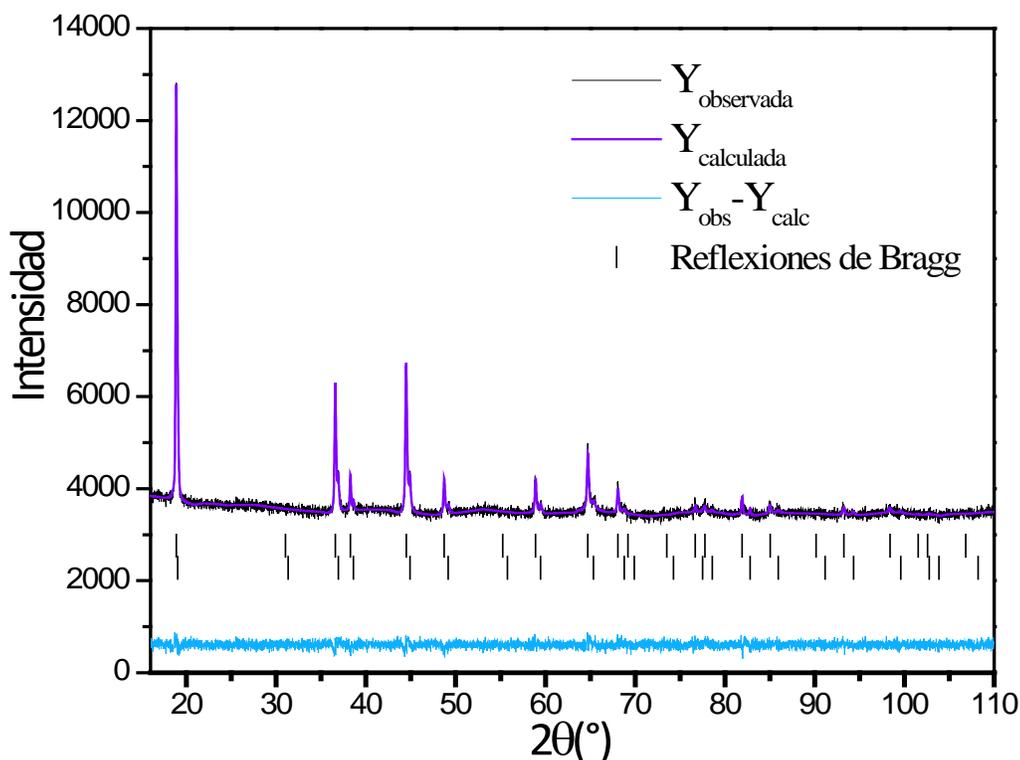


Figura 2.12 Refinamiento Rietveld de muestra H1.2. Difractograma obtenido, calculado y diferencia entre ellos. Se encontraron dos fases tipo  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con parámetros de red 8.1413 (2) y 8.0689 (4).

Cabe mencionar que con esta técnica no se obtendrán señales significativas que ayuden a identificar si la estructura contiene litio o no. El ión  $\text{Li}^+$  de bajo número atómico dispersa débilmente la radiación X, que es dispersada por los electrones de los átomos. La ocupación atómica así como el parámetro térmico del  $\text{Li}^+$  son parámetros de difícil análisis debido a la baja interacción de dicha especie con la radiación X y por lo tanto no fueron considerados para su refinamiento. Aún así, se debe tomar en cuenta que el  $\text{Li}^+$  forma parte de la estructura y que su contribución se verá reflejada en el patrón de difracción.

Los resultados de los refinamientos se ocuparán para continuar el análisis de la reacción de extracción y de las fases obtenidas a partir de ella. Primeramente se analizará el tamaño de red de la espinela de partida.

## Obtención de espinelas ricas en oxígeno

El parámetro de red está determinado por las distancias interatómicas que a su vez nos muestran el grado de enlace entre los átomos. Cualquier cambio en el contenido de la estructura tendrá como resultado un cambio del parámetro de red.

La espinela de partida muestra un valor del parámetro de red de 8.2285Å, que es más pequeño que el valor reportado para la fase estequiométrica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que es de 8.2476 Å [1]. Esto sugiere que la fase obtenida no corresponde exactamente con la fase estequiométrica. Dado que la síntesis se llevó a cabo en aire, que es una atmósfera oxidante debido a su contenido de  $\text{O}_2$ , la disminución del tamaño de celda es resultado del proceso de oxidación del  $\text{Mn}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$ . Los radios iónicos de estas especies son 0.58Å y 0.53Å respectivamente [29], por lo que el aumento en la cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  dentro de la estructura resulta en una disminución del tamaño de la celda. La siguiente reacción ilustra el proceso de oxidación de  $\varepsilon$  equivalentes de  $\text{Mn}^{3+}$ :



El oxígeno del aire será la especie reducida y pasará a formar parte de la estructura cristalina. La fase resultante tendrá mayor cantidad de oxígeno, la valencia promedio del manganeso será mayor a 3.5+ y la estructura será más pequeña por lo que poseerá parámetro de red menor a 8.24762 Å [33]. En el límite de oxidación, cuando  $\varepsilon$  tiende a uno en la reacción 2.9, se obtendrá la fase  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ , con parámetro de red  $a$  igual a 8.174Å, con estructura tipo espinela cúbica, grupo espacial Fd-3m y donde la valencia del manganeso es 4+ [34].

No obstante, la dimensión del parámetro de red de la fase obtenida se acerca más al valor de la fase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y el simple análisis cualitativo indica que el valor de  $\varepsilon$  es menor a uno. Evidentemente, se debe considerar que la espinela inicial es del tipo  $\text{Li}[\text{Mn}^{3+}_{(1-\varepsilon)}\text{Mn}^{4+}_{(1+\varepsilon)}]\text{O}_{(4+0.5\varepsilon)}$  y que de ésta se derivan las fases H0.5 a H3.6, tratadas en medio ácido.

A continuación se muestra un análisis puntual acerca de la disminución del tamaño de red a medida que se aumenta el nivel de extracción de litio.

### Disminución del parámetro de red: evidencia de extracción de litio

Los patrones de difracción de las muestras H0.5 a H3.6 presentaron un desplazamiento de las señales de difracción con respecto de las señales observadas en el patrón de la espinela inicial. Este cambio se atribuye a una disminución del parámetro de red. Para una celda cúbica, el valor del parámetro de red  $a$  es directamente proporcional a la distancia interatómica, se define como:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.10)$$

La ley de Bragg establece que el valor de  $d_{hkl}$  es inversamente proporcional a la posición angular de la señal correspondiente. El corrimiento hacia ángulos mayores, aumento en  $2\theta$ , es por tanto el resultado de una disminución del parámetro de red. La contracción total de una celda cúbica dará como resultado el aumento angular de todos los máximos de difracción. Los resultados del refinamiento del parámetro de red por el método de Rietveld concuerdan con la tendencia observada para el corrimiento de las señales de difracción, es decir, que existe un cambio paulatino a medida que aumenta la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , posteriormente la magnitud del cambio se torna casi constante, Figura 2.13.

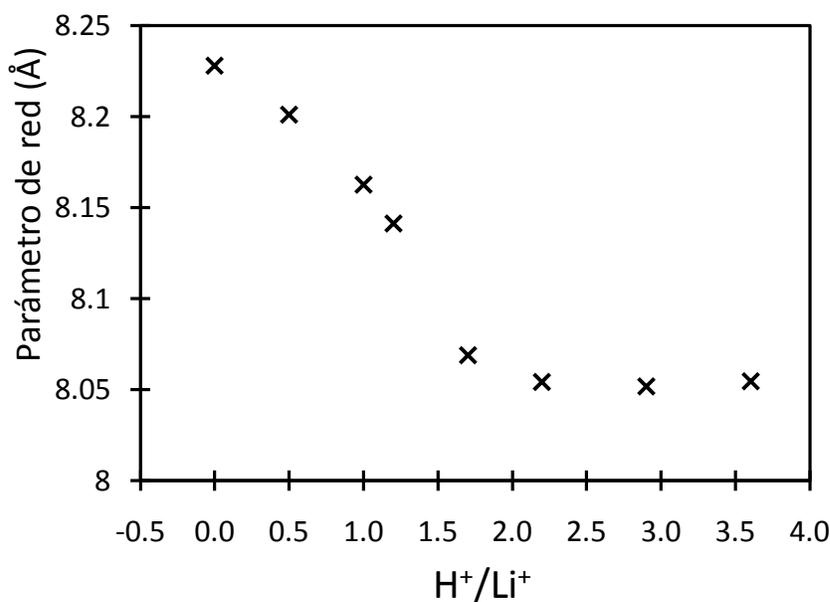


Figura 2.13 Disminución del parámetro de red en función de la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , el cero en el eje x corresponde a la espinela de partida.

Esta vez la disminución del parámetro  $a$  es consecuencia del cambio estructural derivado del tratamiento en medio ácido que se llevó a cabo para la obtención de las muestras. Por un lado, el  $Mn^{3+}$  es reducido para formar  $Mn^{2+}$  que saldrá de la estructura en forma de óxido. Adicionalmente, el  $Mn^{3+}$  es transformado a  $Mn^{4+}$  para efectos de mantener la neutralidad eléctrica dentro de la estructura cristalina y para proporcionar los electrones necesarios para la reducción anterior. El resultado total es que en la red O-Mn, el manganeso se encontrará, principalmente, como  $Mn^{4+}$ , o sea que su valencia promedio será mayor a 3.5+ y se acercará a 4+. Tomando en cuenta que el radio atómico del  $Mn^{4+}$  es de menor tamaño que el del  $Mn^{3+}$ , la extracción de litio de la estructura implica la contracción de la red O-Mn, así pues, se obtiene una disminución del parámetro de red  $a$ .

Bajo estas últimas consideraciones y teniendo en cuenta la información de reportes previos [14, 15, 23-25], se puede afirmar que se llevó a cabo la extracción de litio de la espinela rica en oxígeno, que además es del tipo  $Li[Mn^{3+}_{(1-\varepsilon)}Mn^{4+}_{(1+\varepsilon)}]O_{(4 + 0.5\varepsilon)}$ , por medios químicos, es decir en solución de ácido clorhídrico.

Si los átomos de oxígeno y manganeso que serán extraídos se encuentran en la superficie, entonces la red O-Mn, que es la estructura anfitriona o principal, conservará la misma simetría que presentaba antes de la extracción. Bajo esta premisa, la relación O/Mn debe conservarse para los compuestos tratados. Con los valores obtenidos para los factores de ocupación de los átomos de oxígeno y manganeso con el refinamiento Rietveld, se puede calcular la relación de ocupaciones O/Mn, Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Relación de ocupaciones O/Mn en base a los resultados del refinamiento Rietveld.

muestra	inicial	H0.5	H1.0	H1,3	H1.7	H2.2	H2.9	H3.6
O/Mn	1.91	1.80	2.01	1.80	2.01	1.92	2.06	1.88

La relación O/Mn se mantiene relativamente constante con valores alrededor de 2 para todos los casos. Este comportamiento concuerda con la deducción anterior de preservación de la estructura principal después del tratamiento ácido. Entonces, al realizar la extracción de iones litio de se obtendrán fases del tipo  $Li_{(1-x)}Mn_2O_4$  donde  $x$  varía en el intervalo de uno a cero.

Al variar la concentración del ácido, que es proporcional a la relación  $H^+/Li^+$ , se obtiene información sobre diferentes puntos de avance en la reacción de extracción. Cuando  $H^+/Li^+$  es menor que dos, la extracción

de los iones  $\text{Li}^+$  será parcial. A partir de que  $\text{H}^+/\text{Li}^+$  rebasa el valor de dos, la reacción contará con suficiente cantidad de protones para totalizar la extracción, esto no significa que la extracción se haya completado. La extracción total del litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  resulta en una fase conocida como  $\lambda\text{-MnO}_2$ , que mantiene la estructura tipo espinela cúbica y posee un parámetro de red  $a$  con valor igual a  $8.02\text{\AA}$  [15]. Se considera que fases con parámetros  $a$  mayores a este valor, contienen iones  $\text{Li}^+$  dentro de su estructura cristalina, así mismo se mantiene la valencia mixta del átomo de manganeso. Se reitera que las fases obtenidas en este trabajo caen dentro de este tipo de compuestos, es decir que no se obtuvo el compuesto totalmente libre de litio. Debido a la similitud entre las estructuras obtenidas y al proceso de obtención de las mismas es posible encontrar zonas con distinto contenido de litio dentro de un mismo compuesto, estas zonas a su vez pueden llegar a ser suficientemente diferentes como para considerarlas fases distintas. El análisis se extiende a continuación.

### *Extracción parcial y obtención de mezcla de fases*

La muestra H1.3 fue el resultado del tratamiento ácido de la espinela inicial donde la cantidad de protones en solución no fue suficiente para completar la extracción de litio. La obtención de zonas con distinto contenido de litio, indica que hubo diferentes grados de extracción que se llevaron a cabo en diferentes porciones del compuesto. Puesto que la reacción se lleva a cabo entre la fase sólida y la solución acuosa, es de suma importancia mantener una agitación constante de la mezcla de reacción para lograr la homogeneidad del producto obtenido. En este caso se obtuvieron dos fases tipo espinela cúbica con diferentes parámetros de red, a la fase mayoritaria le corresponde el parámetro mayor, se encuentra en un porcentaje de %85.62 (7). El %14.38 (9) restante corresponde a la fase con menor parámetro de red.

Como se mencionó antes, los difractogramas de todas las muestras fueron ajustados al difractograma calculado en base a la estructura del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que guarda mucha semejanza con la fase  $\lambda\text{-MnO}_2$ . Ya que en ambas estructuras la red O-Mn posee la misma simetría y que el átomo de litio no interviene de manera significativa en el patrón de difracción de rayos X, los difractogramas estas dos fases se distinguirán uno del otro únicamente por una ligera discrepancia en la posición de los máximos de difracción. Aún así, la contribución de los átomos de litio dentro de la estructura se logra determinar de manera indirecta al analizar el tamaño de la celda, debe recordarse que la extracción de litio de la estructura implica la contracción de la celda. La figura 2.14 muestra una simulación del patrón de difracción que se obtendría con la mezcla de cuatro fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  donde se varía el tamaño del parámetro de red  $a$ .

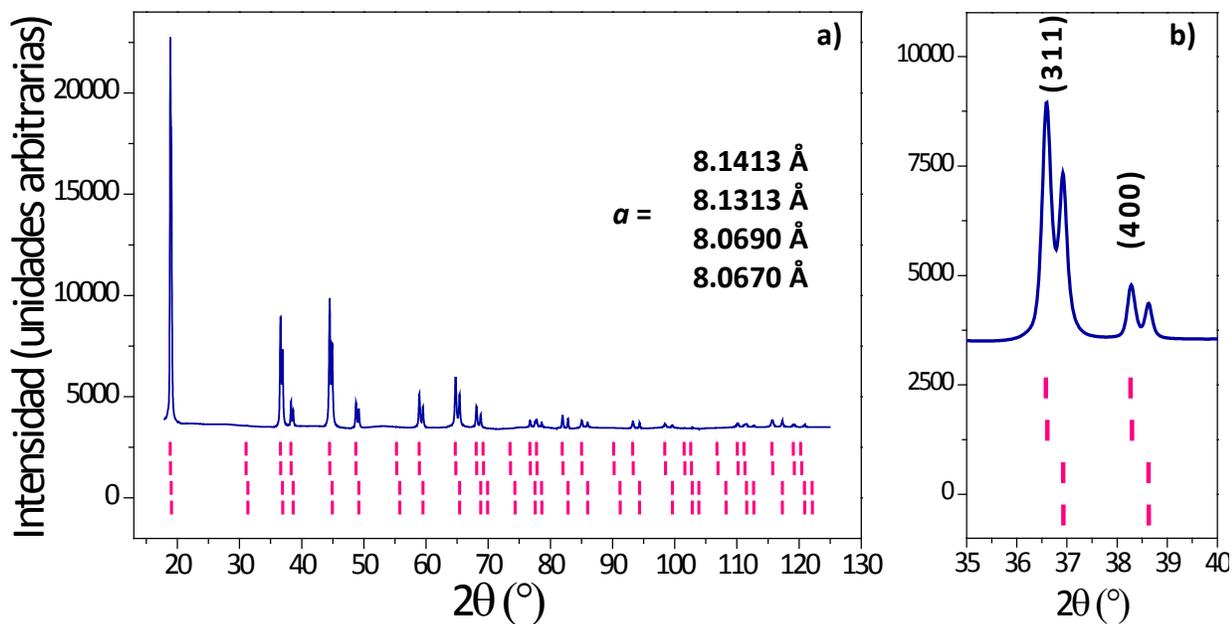


Figura 2.14 a) Simulación de patrón de difracción de rayos X de cuatro fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con valores del parámetro de red cercanos entre sí. b) acercamiento a la zona de los máximos (311) y (400). La simulación se llevó a cabo con el programa Fullprof.

Las fases que presenten diferencias a partir de  $0.04 \text{ \AA}$  en sus valores del parámetro de red pueden identificarse claramente haciendo una observación cercana del patrón de difracción pues será visiblemente notoria la coexistencia de dos señales en donde debería haber sólo una. La mezcla de dos fases con tamaños de red muy cercanos entre sí será difícil de distinguir pues los máximos de difracción de ambas fases se traslaparán definiendo de esta manera un solo máximo que contendrá ambas contribuciones. Por ejemplo, en la figura anterior se sabe que para el máximo (311) se tiene la aportación de las cuatro fases, sin embargo se observa una señal desplegada en dos máximos. Esto se debe a que dos de las fases que poseen parámetros de red muy cercanos definirán la primera parte de máximo, el segundo par de fases que también poseen parámetros de red muy similares entre sí pero alejados del primer par van a definir la segunda parte del máximo. Lo mismo pasa para el máximo 400 de la misma figura donde se observan dos contribuciones en vez de cuatro.

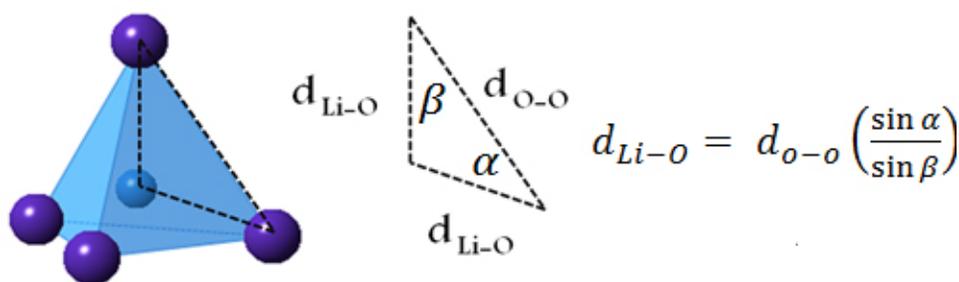
Una consideración importante es tener en cuenta que un cristal real no es una estructura completamente homogénea, los átomos que lo conforman no ocupan únicamente sus posiciones específicas y existen fronteras de grano donde el ordenamiento aparente de los átomos se ajusta a las condiciones de la superficie vecina. Bajo esta última observación, se considera que las fases donde no se distinga una separación significativa de alguno de los máximos de difracción, serán catalogadas como fases puras.

Se debe tener cuidado en relacionar la disminución de la celda únicamente con el contenido de litio en las fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La extracción por métodos químicos viene acompañada de la desproporción del manganeso, por lo que el tamaño de la celda también está determinado por el estado de oxidación neto del manganeso, es decir por su valencia promedio. A continuación se prosigue con la determinación de las valencias del manganeso.

### *Análisis de valencias del manganeso*

El análisis de enlace valencia nos refiere los valores de la valencia promedio del manganeso con base a las distancias interatómicas que fueron encontradas por el refinamiento Rietveld y a los valores de la constante  $R_{ij}$  reportados [38]. Los valores del parámetro de enlace valencia,  $R_{ij}$ , dependerán del número de coordinación y del estado de oxidación del elemento en cuestión. En el caso del átomo de manganeso se tomó el valor promedio de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  con coordinación octaédrica.

Como una manera de corroborar la veracidad de esta técnica, la valencia del átomo de litio también fue calculada. Se utilizó el valor de  $R_{ij}$  para el litio en coordinación tetraédrica. Los valores de distancias interatómicas Li-O obtenidos por el refinamiento Rietveld no pueden utilizarse directamente ya que derivan de un patrón de difracción de rayos X. Por ello se utilizaron los valores de distancias interatómicas de los átomos de oxígeno para calcular la distancia entre litio y oxígeno, Figura 2.15.



**Figura 2.15** Determinación de la distancia Li-O a partir de la distancia O-O.

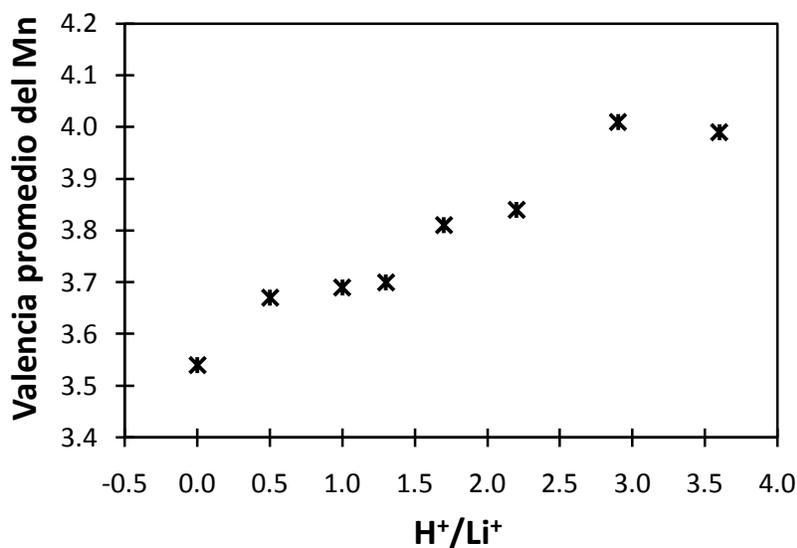
Los resultados obtenidos para ambos cationes se muestran a continuación, Tabla 2.6.

**Tabla 2.6 Valencias para los átomos manganeso y litio calculadas en base a distancias interatómicas obtenidas con el refinamiento por el método de Rietveld**

muestra	inicial	H0.5	H1.0	H1,3	H1.7	H2.2	H2.9	H3.6
<b>Valencia Mn</b>	3.54	3.67	3.69	3.70	3.81	3.84	4.01	3.99
<b>Valencia Li</b>	1.03	0.99	1.07	1.03	1.11	1.12	1.11	1.13

La valencia del litio es cercana a uno en todos los casos, por lo que se puede concluir que con esta técnica se obtiene valores de valencia muy cercanos a los reales aunque se debe tener en cuenta que habrá incertidumbres asociadas al refinamiento y al valor del coeficiente  $R_{ij}$ .

La valencia promedio del manganeso aumenta conforme la relación  $H^+/Li^+$  se incrementa, es decir conforme la concentración del tratamiento ácido se incrementa. Se obtienen valores entre 3.54 y 4.01 que caen dentro del intervalo adecuado para que las fases obtenidas sean del tipo  $Li_{(1-x)}Mn_2O_4$ . En este tipo de fases, las variaciones en el contenido de litio determinarán la valencia promedio del manganeso, al incrementarse el valor de  $x$  se obtendrá un aumento de la valencia promedio del manganeso, Figura 2.16.



**Figura 2.16** Valores de valencia promedio del manganeso dentro de la estructura. Gráfica en función de la relación  $H^+/Li^+$ .

Desde el punto de vista energético, el litio frente a otro elemento de mayor electronegatividad como lo es el oxígeno, tiende a ceder su electrón de valencia obteniendo así un estado de oxidación de 1+. De igual forma el oxígeno tiende a aceptar los electrones provenientes de átomos metálicos obteniendo un estado de oxidación de 2-. Así pues, si se considera que los estados de oxidación de litio y oxígeno no varían, el

control de carga en la fórmula mínima  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  está dado por los estados de oxidación de los átomos de manganeso, es decir por el balance entre el contenido de las especies  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$ . De nuevo esta condición es afín a la descripción de la reacción como un proceso de extracción de los óxidos de litio y manganeso complementado con la oxidación del manganeso 3+, donde se mantiene la estructura principal del compuesto. Para una espinela en la que por cada átomo de litio hay dos átomos de manganeso, o bien, cuya relación Li/Mn es igual a 0.5, la extracción de litio se verá reflejada en el aumento de la valencia promedio del manganeso. Una gráfica de la relación Li/Mn en función del estado de oxidación del manganeso muestra con mayor claridad el tipo de fases que se obtendrán [39], Figura 2.17.

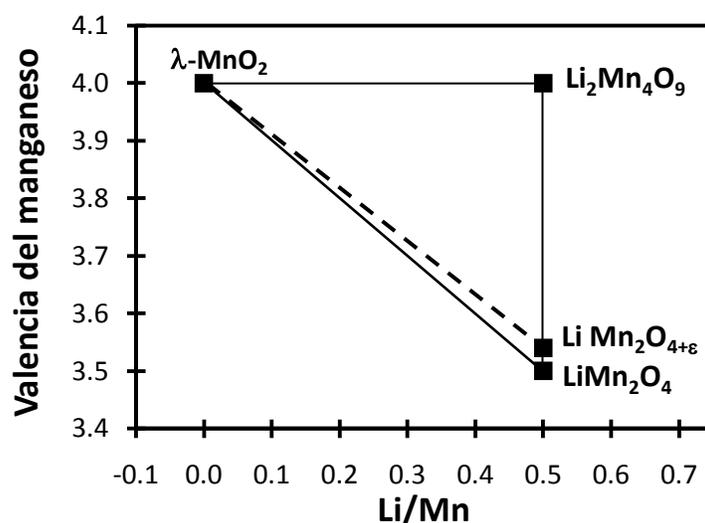


Figura 2.17 Diagrama de fases del sistema Li-Mn-O, relación Li/Mn en función de la valencia promedio del manganeso.

La línea sólida que une la fase estequiométrica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con la fase  $\lambda\text{-MnO}_2$  describe el comportamiento del estado de oxidación promedio del manganeso al proceder con la extracción de litio. Es evidente que el balance de carga en la red O-Mn al incrementarse la extracción de litio es proporcionado en base al aumento en el estado de oxidación promedio del manganeso. Las espinelas ricas en oxígeno también seguirán esta tendencia, en la figura anterior este tipo de espinelas están representadas sobre la línea vertical que une las fases  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ , partiendo de cualquiera de los puntos de esta última línea se puede alcanzar la fase  $\lambda\text{-MnO}_2$  por extracción de litio. La línea punteada indica la posición de la espinela sintetizada de acuerdo al valor de valencia del manganeso que se obtuvo con anterioridad. Se espera que las fases producto de la extracción de litio en medio ácido se posicionen sobre dicha línea punteada, en tal caso la relación Li/Mn disminuirá al tiempo que se incremente la valencia del manganeso. El análisis Rietveld no permite una clara determinación de la ocupación del litio, por ello se realizó el estudio cuantitativo de contenido atómico por métodos de bombardeo de iones, se muestra a continuación.

## Contenido de litio por IBA

Las muestras fueron sometidas a este análisis donde se obtuvo información acerca del contenido atómico de todos los tipos de átomos presentes. Los espectros obtenidos por bombardeo de protones contienen la información sobre cada uno de los átomos contenidos en la muestra irradiada. Para determinar la aportación de cada átomo al espectro experimental se realizó una simulación donde se separa cada una de las contribuciones atómicas de acuerdo a su energía. A bajas energías no es posible determinar de manera cuantitativa el contenido de litio, por ello también se hizo la simulación de la reacción nuclear entre 300 y 500 canales, Figura 2.18.

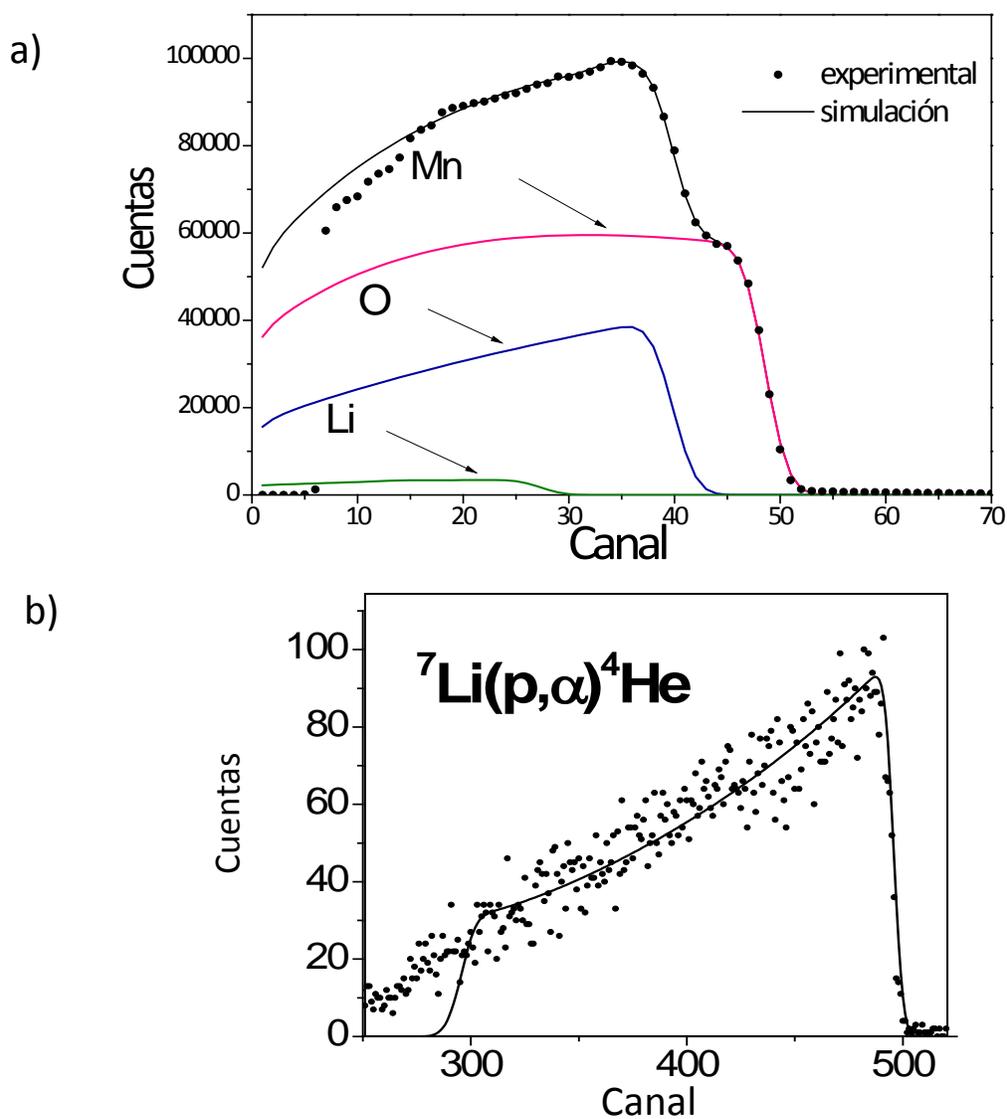


Figura 2.18 Espectro de energía experimental y simulación. a) Con el espectro entre 20 y 50 canales se determina el contenido de O y Mn. b) Con la simulación de la reacción nuclear entre 300 y 500 canales se determina el contenido de litio.

Las simulaciones arrojaron los siguientes resultados, Tabla 2.7.

**Tabla 2.7 Porcentajes atómicos y comparación de la relación O/Mn.**

Muestra	% Li	% O	%Mn	%C	O/Mn	Li/Mn
<b><math>\text{LiMn}_2\text{O}_4</math></b>	14.2	59.7	26.1	0.0	2.29	0.54
<b>H0.5</b>	13.0	57.5	27.5	2.0	2.09	0.49
<b>H1.0</b>	11.8	60.0	27.2	1.0	2.20	0.43
<b>H1.2</b>	6.0	63.3	29.5	0.6	2.14	0.22
<b>H1.7</b>	5.0	65.1	29.4	0.5	2.21	0.17
<b>H2.2</b>	3.9	61.1	33.5	1.5	1.83	0.12
<b>H2.9</b>	3.5	62.3	31.5	0.5	1.98	0.11
<b>H3.6</b>	3.6	64.2	31.7	0.5	2.02	0.11

Además de los elementos de interés, se encontraron restos de carbono en el análisis elemental, sólo se encontraron en las muestras sometidas a tratamiento ácido, por lo tanto, el contenido de carbono está asociado al tratamiento ácido. El porcentaje de carbono en cada muestra es pequeño y menor que los porcentajes de los átomos restantes, aún así no se debe despreciar su existencia ni tampoco el hecho de que únicamente aparece en las muestras que fueron sometidas al tratamiento ácido. Visto de esta forma el contenido de carbono en las muestras proviene, aparentemente, de la solución ácida donde puede ser el producto de la contaminación por compuestos de carbono presentes en la atmósfera, por ejemplo  $\text{CO}_2$ . Es posible que el carbono no forme parte de la estructura cristalina sino que se encuentre en la superficie del material, o bien que ocupe vacancias generadas por la extracción de litio y manganeso. En este último caso se tendrán fases con concentraciones altas de defectos puntuales. La muestra H0.5 posee el mayor contenido de carbono y uno de los menores contenidos de manganeso.

La relación Li/Mn disminuye conforme se incrementa la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , es decir al aumentar la concentración del tratamiento ácido, de nuevo se observa que esta disminución llega a un valor límite y se mantiene relativamente constante. Este valor límite es de 0.12 y no cambia significativamente al aumentar la concentración del tratamiento. El análisis por conductimetría revela que para estas muestras existe un exceso de protones que no es utilizado, por lo tanto se confirma que la extracción total de litio no será alcanzada con las condiciones empleadas.

La relación O/Mn varía en el intervalo de 1.83 a 2.29, no se observa una tendencia específica, los datos muestran una desviación estándar de 0.148. Valores superiores a dos indican mayor contenido de oxígeno que el esperado. El compuesto inicial posee el mayor valor de ésta relación por lo que se confirma que la síntesis en estado sólido llevada a cabo produjo una espinela rica en oxígeno. Tal como lo indica la fórmula

general para espinelas de éste tipo  $\text{Li} [\text{Mn}^{3+}_{(1-\epsilon)}\text{Mn}^{4+}_{(1+\epsilon)}]\text{O}_{(4+0.5\epsilon)}$  y que también concuerda con el valor de la valencia promedio del manganeso que es mayor a 3.5+.

El porcentaje de litio disminuye al aumentar la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ , este hecho confirma la conclusión a que se llegó con el análisis de rayos X pues se hace evidente que, en el tratamiento de la espinela de partida con ácido clorhídrico, se lleva a cabo la extracción de iones litio. La tendencia es de nuevo, una disminución paulatina del contenido de litio hasta alcanzar el límite de extracción donde el contenido se mantiene constante sin importar el aumento de la concentración del tratamiento,  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ . Figura 2.19.

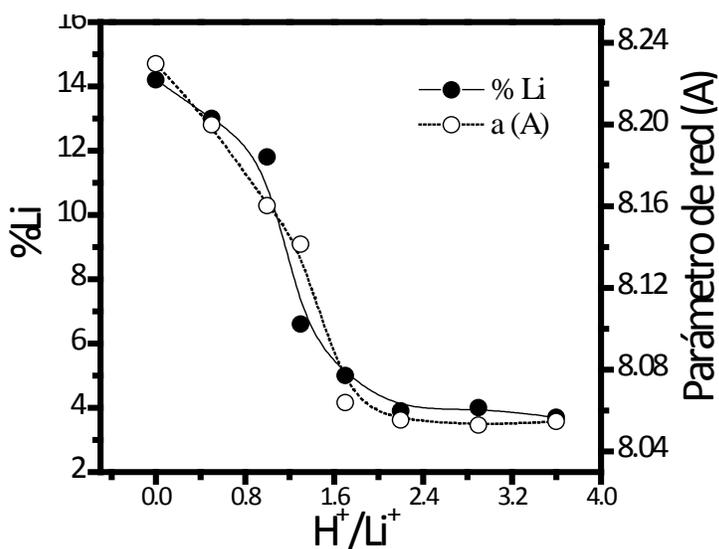


Figura 2.19 Comparación entre parámetros de red y porcentaje de litio de las muestras H0.5 a H3.6 y de la espinela inicial que corresponde al punto 0.0. El parámetro de red y el porcentaje de litio muestran la misma tendencia al aumentar la relación  $\text{H}^+/\text{Li}^+$ .

Las tendencias difieren entre sí en el área cercana al punto H1.3, donde el parámetro de red rebasa visiblemente la tendencia de contenido de litio, debe considerarse que para esta muestra se obtuvo una mezcla de fases. No obstante, la coincidencia en las tendencias es un indicador de la buena calidad de ambos análisis. Otra manera de confirmar la veracidad del análisis del contenido atómico es calculando la fórmula mínima de los compuestos obtenidos, se debe tomar en cuenta el contenido de carbono, el algoritmo de cálculos puede consultarse en el anexo 1. Una parte del contenido total de oxígeno puede estar asociado al contenido de carbono, las fórmulas se pueden ajustar de acuerdo al valor del contenido de manganeso y de su valencia promedio. Adicionalmente, la fórmula fue ajustada a cuatro átomos de oxígeno para su posterior comparación. Por otro lado, de acuerdo a la cantidad de protones que reaccionaron,  $n_{\text{H}}$ , y tomando como base la estequiometría de la reacción anterior se puede calcular la

fórmula mínima de las fases obtenidas. Con ello es posible obtener la valencia promedio del manganeso, Tabla 2.8.

**Tabla 2.8 Fórmulas mínimas obtenidas en base al porcentaje atómico y ajustadas a la valencia del manganeso. La muestra 1.3 es una mezcla de fases.**

Muestra	Fórmula mínima IBA ajuste con valencia Mn	Fórmula mínima $n_H$ consumido
inicial	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	-----
H0.5	$\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.94}\text{Mn}_{1.92}\text{O}_{4.02}$
H1.0	$\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_{4.26}$
H1.3	$\text{Li}_{0.46}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.44}\text{Mn}_{1.99}\text{O}_{4.27}$
H1.7	$\text{Li}_{0.34}\text{Mn}_{2.01}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.34}\text{Mn}_{1.97}\text{O}_{4.36}$
H2.2	$\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{2.02}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.25}\text{Mn}_{2.12}\text{O}_{3.86}$
H2.9	$\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.23}\text{Mn}_{2.05}\text{O}_{4.13}$
H3.6	$\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	$\text{Li}_{0.23}\text{Mn}_{2.05}\text{O}_{4.15}$

Se observa que las fórmulas determinadas en base los análisis de contenido atómico y de enlace valencia guardan una muy buena correlación con las obtenidas en base al cálculo de protones consumidos, sin embargo se considera que las fórmulas mínimas obtenidas por el análisis de valencias del manganeso y del contenido atómico presentan una menor incertidumbre y por ello se acercan más a la fórmula real.

De acuerdo con los resultados obtenidos, existe una relación lineal entre el parámetro de red y el contenido de litio para las fases tipo espinela con fórmula general  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Las fases reportadas en la literatura muestran una tendencia similar, se presenta la gráfica para una formulación equivalente  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , Figura 2.20.

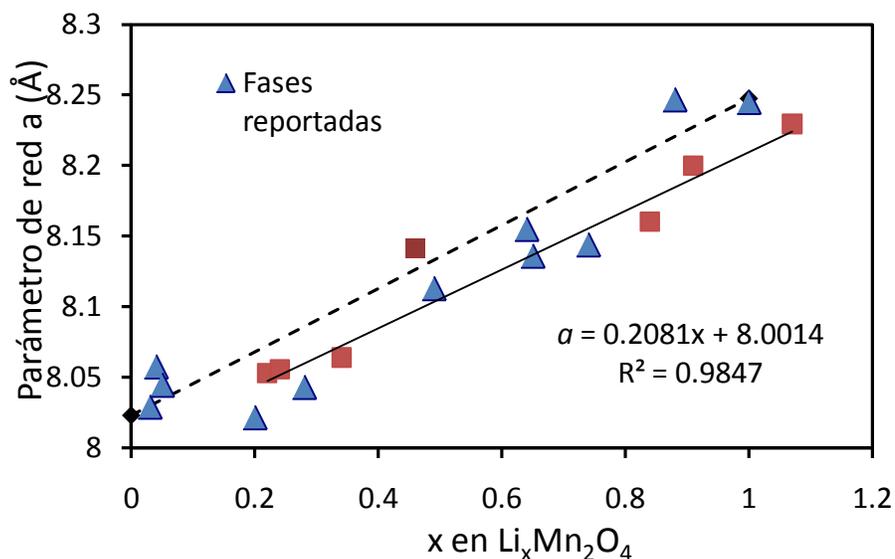


Figura 2.20 Parámetro de red en función del contenido de litio. Comparación entre fases reportadas y la serie obtenida en este trabajo.

La ecuación de la recta obtenida presenta una buena correlación de ajuste lineal. La ordenada al origen indica que un valor del parámetro  $a$  igual a  $8.0014\text{Å}$  se obtendría para el compuesto sin litio, sin embargo este valor está por debajo del valor reportado para la fase  $\lambda\text{-MnO}_2$  que es de  $8.023\text{Å}$ . Por otro lado, para un valor de  $x$  igual a uno, el parámetro de red correspondiente será de  $8.2095$  que indica la obtención de una espinela rica en oxígeno. En la figura anterior, la línea punteada representa la posición ideal de extracción de litio de la espinela estequiométrica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , debido a la versatilidad del tipo de compuesto, se puede obtener una amplia cantidad de fases diferentes. Los reportes encontrados en la literatura muestran fases que presentan más cercanía a la línea experimental obtenida en este trabajo que a la línea teórica, por ello se puede considerar es uso de la ecuación obtenida para calcular el contenido de litio de espinelas del tipo  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ . El sistema Li-Mn-O puede verse como una solución sólida entre los siguientes tres óxidos:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnO}_2$ . La relación 1:1:2 dará como resultado la espinela estequiométrica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , la relación 1:0:4 corresponde a la fase  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$  y finalmente la relación 0:0:1 corresponde a  $\lambda\text{-MnO}_2$ . La mezcla de distintas proporciones da lugar a la gran cantidad de fases mencionada anteriormente. Las fases obtenidas en este trabajo representan una pequeña porción del diagrama de fases del sistema Li-Mn-O [35,36], Figura 2.21.

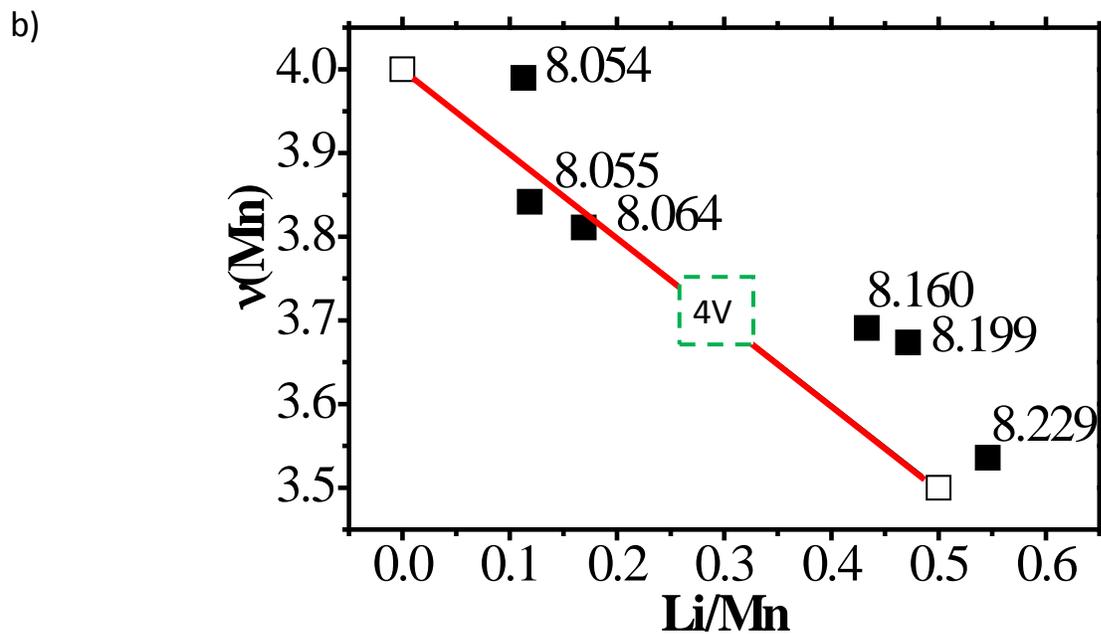
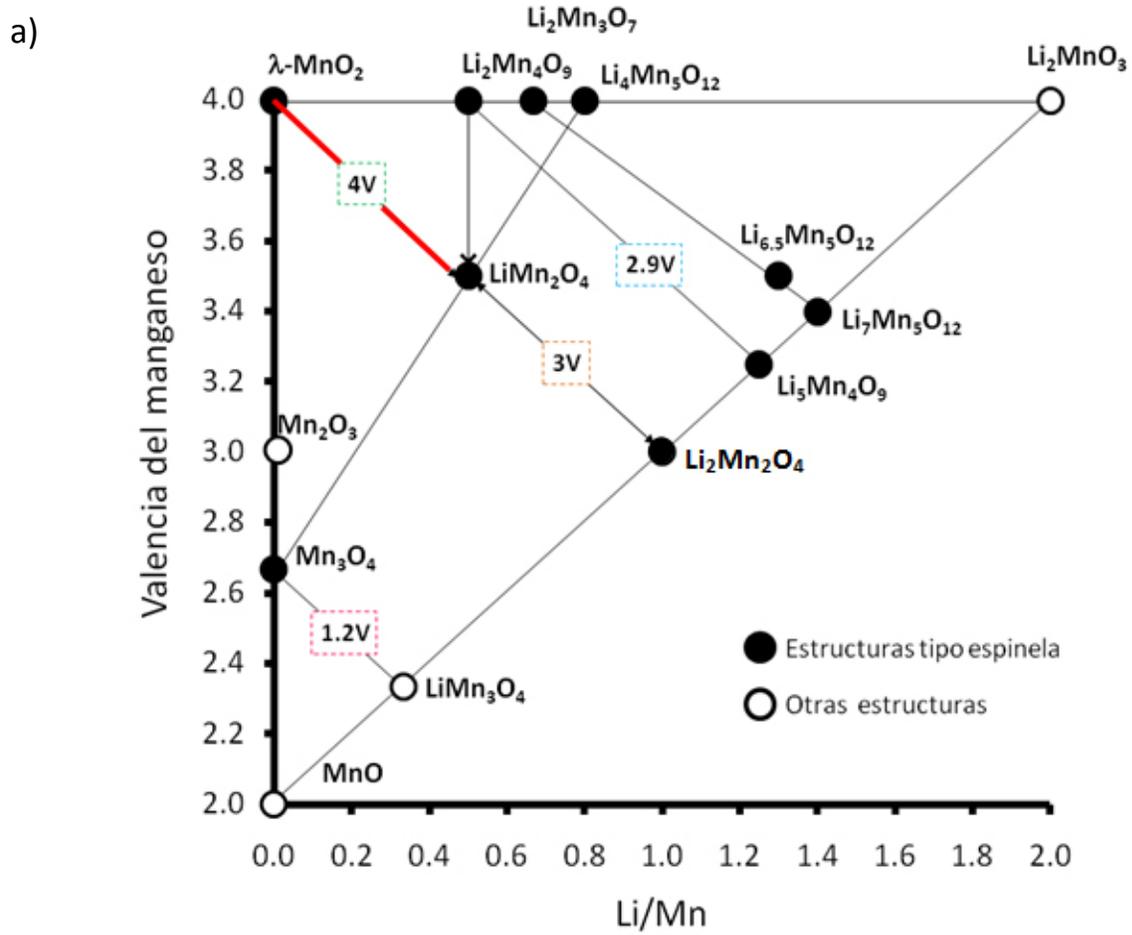


Figura 2.21 a) Diagrama de fases del sistema Li-Mn-O, b) acercamiento a la zona de las fases obtenidas en este trabajo.

El sistema Li-Mn-O es rico en fases que han sido utilizadas en el campo de las baterías tanto recargables como no recargables, sin embargo no todos los componentes exhiben las mismas características electroquímicas, por ejemplo el  $\text{LiMnO}_2$  es inestable a temperatura ambiente y se descompone en  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , este último sin propiedades electroquímicas a temperatura ambiente. Para que la fase pueda ser utilizada en baterías recargables se debe poder extraer o insertar iones  $\text{Li}^+$  y electrones de ella, esto implica que deba contener iones  $\text{Mn}^{3+}$  o vacancias donde insertar el  $\text{Li}^+$ . Dicho de otra manera, la fase debe formar parte de una diagonal con pendiente negativa del diagrama anterior. Las fases obtenidas en este trabajo caen dentro del área de trabajo de mayor voltaje dentro del diagrama, 4V, y es por ello que el interés aplicativo se concentra en mejorar las fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ . La importancia de reconocer las propiedades estructurales de los compuestos radica en la comprensión de otras propiedades de interés aplicativo. Otras propiedades físicas ayudarán también a comprender las características del compuesto para un uso específico. En este caso se realizó el análisis de la microestructura de los compuestos obtenidos, se presenta a continuación.

### *Morfología y tamaño de partícula*

La microestructura de la espinela inicial está conformada por partículas con formas de polígonos regulares con bordes definidos, en algunos casos se observan octaedros. Para el caso de los compuestos tratados se observa una morfología similar a la del compuesto inicial, Figura 2.22

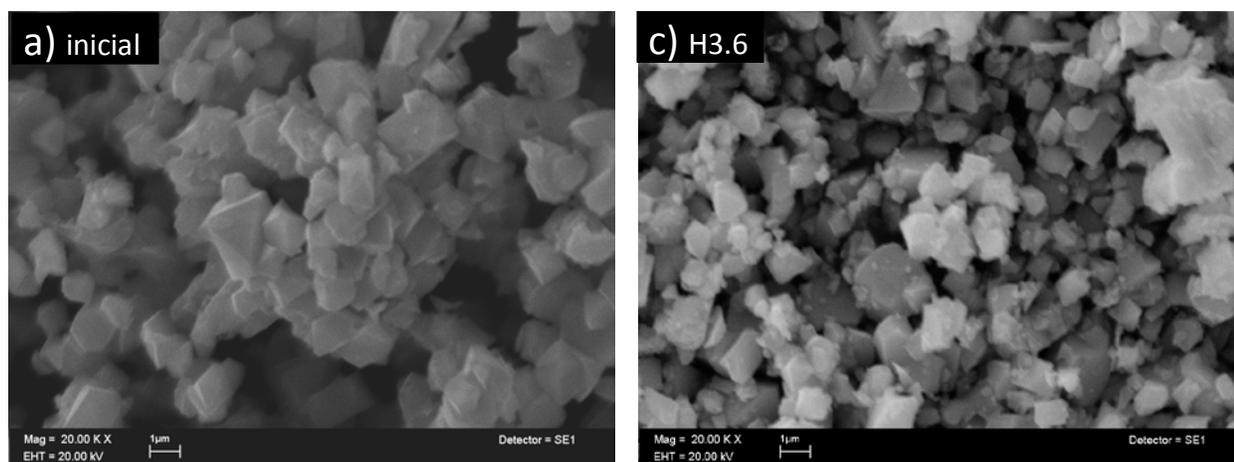


Figura 2.22 Comparación de la morfología de partículas entre a) espinela inicial, b) muestra tratada con la solución ácida de concentración mayor H3.6. Escala  $\leftrightarrow 1\mu\text{m}$ .

Aunque la morfología es similar para todas las muestras, se observan partículas ligeramente más pequeñas y con bordes menos definidos conforme se incrementa la concentración del tratamiento ácido.

El tamaño promedio de partícula fue calculado haciendo la estadística con 100 partículas por muestra. El tamaño de partícula de las muestras tratadas es menor que el de la muestra inicial. Para las muestras H0.5 a H1.7 se observa una disminución en el tamaño promedio no mayor a  $0.15 \mu\text{m}$  respecto del tamaño promedio de la espinela inicial, quedando este valor alrededor de  $1.7 \mu\text{m}$ . En el caso de la muestra H2.2 la disminución se acentúa, el promedio del tamaño es de  $1.4 \mu\text{m}$ . En la muestra H3.6 se observa la mayor disminución en el tamaño promedio de partícula, Figura 2.23.

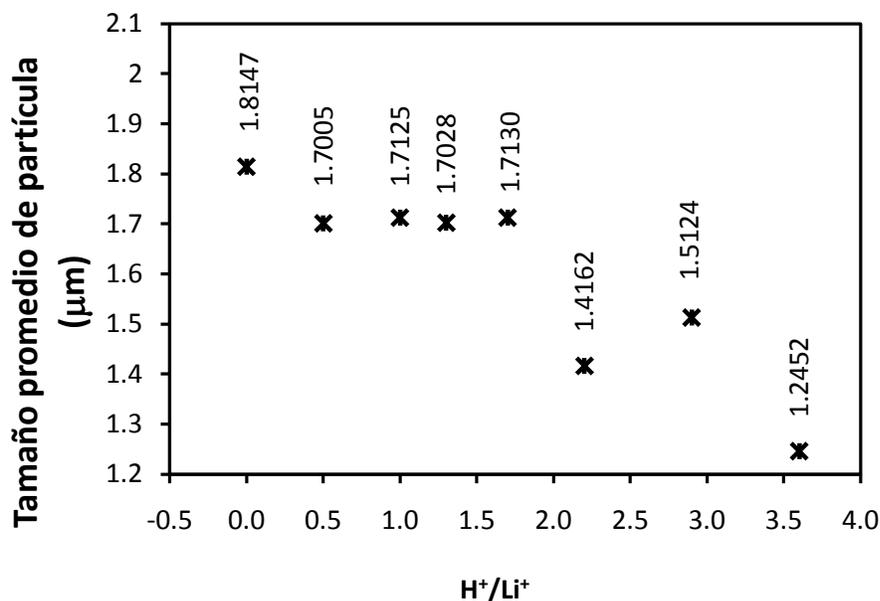


Figura 2.23 Evolución del tamaño promedio de partícula.

La disminución del tamaño promedio es una consecuencia más del proceso de extracción de litio. Debe tenerse en cuenta que el proceso de extracción de oxígeno y manganeso involucrado en la extracción de litio se realiza primeramente en la superficie del cristal. Por todo ello, el proceso de extracción de litio favorece un proceso de ruptura y deterioro de partículas a nivel microscópico, consecuentemente se obtienen partículas de menor tamaño que sufrieron una disolución superficial, o bien, pueden ser fragmentos de otras partículas más grandes con cuya corrosión se lograron fragmentar. Al aumentar la extracción aumentará la corrosión de las partículas obtenidas.

### Reacción propuesta

El aumento en la valencia promedio del manganeso para las fases obtenidas vía leextracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  en medio ácido, es un indicador de que el mecanismo de extracción involucra la dismutación del  $\text{Mn}^{3+}$ . Tomando como base las reacciones de extracción encontradas en la literatura [23] y los resultados del análisis de la extracción parcial de litio realizado en este trabajo, se propone la siguiente reacción para la extracción parcial de litio de la espinela rica en oxígeno que fue sintetizada, Figura 2.24.

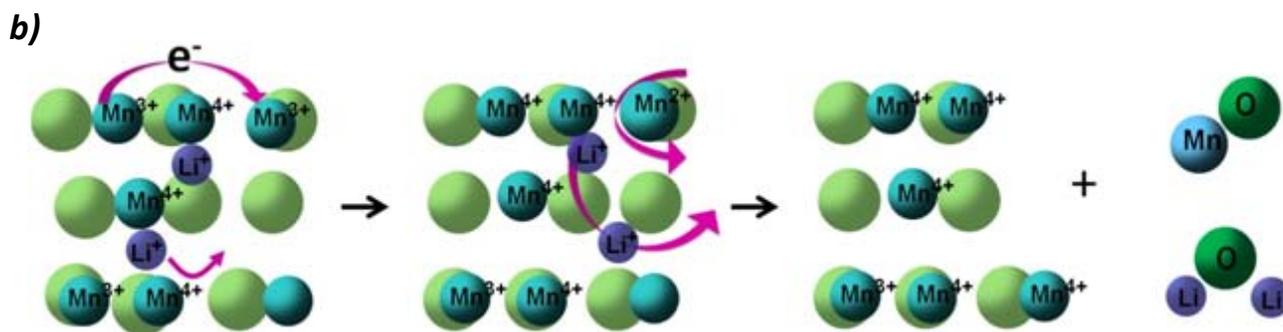
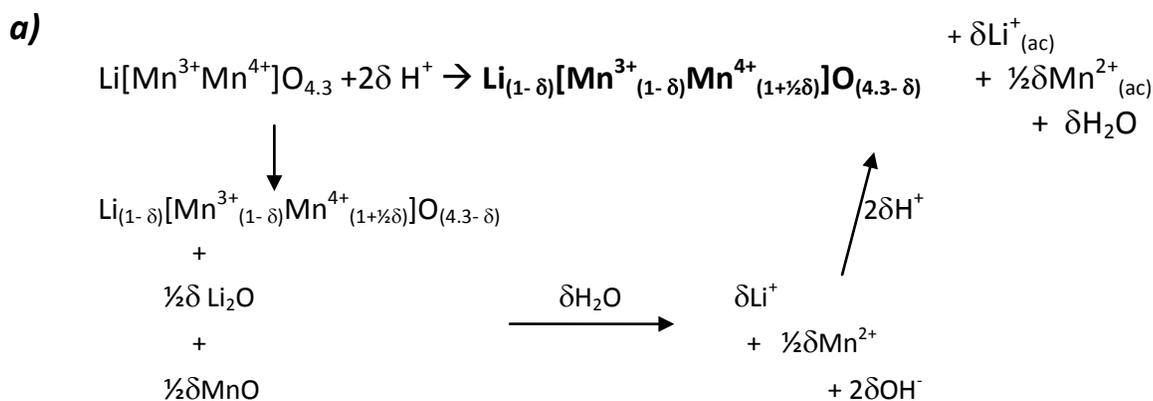
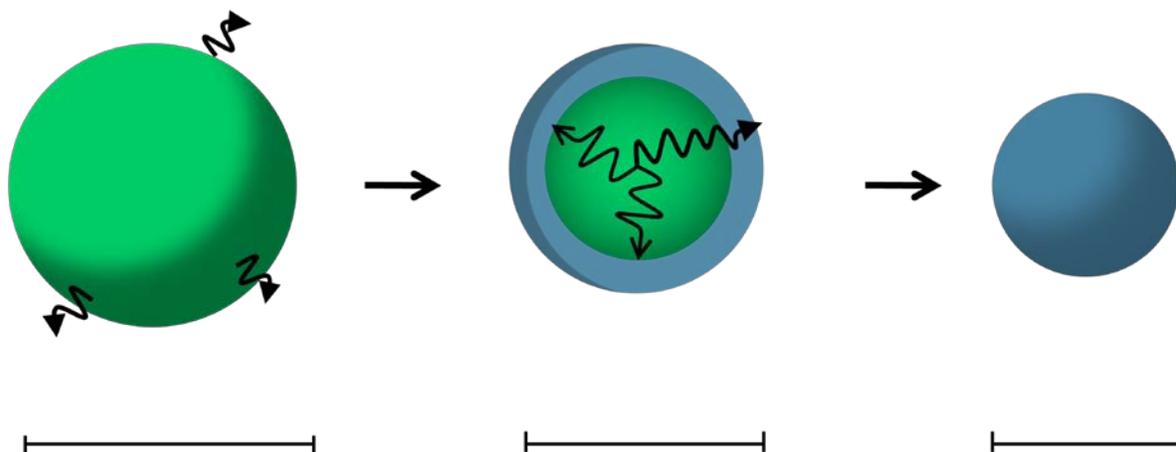


Figura 2.24. Esquema del mecanismo de extracción de litio. a) Reacción y estequiometría. b) Dismutación del ión  $\text{Mn}^{3+}$  y la difusión del ión  $\text{Li}^+$  seguidas de la extracción de los óxidos  $\text{MnO}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Se requerirá la solvatación tanto de los óxidos metálicos como de las sales formadas por la neutralización de los hidróxidos metálicos, por ende la cantidad de disolvente es también un factor limitante de la extracción de litio. Para obtener la fase  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  será necesario cubrir la cantidad necesaria de protones y de agua. Otro factor limitante será la fuerza ácida de la solución ya que al aumentar la extracción se

requiere que la solución contenga suficientes protones para propiciar la difusión de los iones en el interior de la estructura.

Finalmente, con la aplicación de dicho proceso se generan partículas más pequeñas, con distintos contenidos de litio que puede variar incluso dentro de una misma partícula y con superficies modificadas todo esto resultado de la disolución de los óxido de litio y manganeso, Figura 2.25.



**Figura 2.25. Esquema del mecanismo de extracción a nivel microscópico. En la primera fase se realiza una extracción superficial de los óxidos  $\text{MnO}$  y  $\text{Li}_2\text{O}$ . Posteriormente comienza una difusión de litio y manganeso desde el bulto hasta alcanzar la superficie donde serán extraídos una vez más en forma de óxido. El resultado final es la obtención de partículas más pequeñas.**

La extracción inicial resulta en partículas con diferentes contenidos de litio en el bulto y en la superficie, dependiendo del grado de extracción estas secciones pueden ser lo suficientemente distintas como para considerara que se tiene una mezcla de fases. En la superficie se tiene mayoritariamente una fase del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con valores de  $x$  cercanos a uno, es decir que se conserva principalmente la estructura anfitrión  $\text{O-Mn}$ . Al continuar la extracción comenzará el proceso de difusión de iones litio y manganeso hacia la superficie y se continúa con el proceso de dismutación del manganeso. Se requerirá mayor difusión del litio que de manganeso puesto que la superficie es rica en manganeso. Una vez ahí los iones serán extraídos en forma de óxidos, de esta manera se obtienen partículas más pequeñas y con menor contenido de litio.

## 2.4 Conclusiones

Se sintetizó el óxido de litio y manganeso con estructura tipo espinela cúbica  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por reacción en estado sólido a  $900^\circ\text{C}$  entre carbonatos de litio y manganeso.

El compuesto sintetizado, al entrar en contacto con una solución de ácido clorhídrico experimenta una reacción química en la que se observa un consumo de protones a medida que avanza el tiempo. El consumo de protones está asociado a la extracción de los óxidos de litio y manganeso del compuesto inicial, estos óxidos se disociarán en el medio acuoso formando especies básicas en forma de hidróxidos metálicos, finalmente éstos últimos serán neutralizados por los protones ácidos de la solución.

Se identificaron dos procesos de extracción, el primero que ocurre de forma rápida en la superficie de la partícula y el segundo que involucra la difusión de los iones de litio desde el bulto hacia la superficie.

Se comprueba la formación de seis fases tipo espinela cúbica, y una mezcla de fases, a partir del tratamiento en soluciones de ácido clorhídrico del compuesto sintetizado. La estructura principal, que corresponde a la red O-Mn, se conserva después del tratamiento en medio ácido.

Se observa una reducción gradual en la magnitud del parámetro de red  $a$  al aumentar la concentración del tratamiento ácido, esta disminución se atenúa al llegar a un límite en el cual alcanza un valor constante pese al aumento de la concentración. La reducción del parámetro de red se asocia a la extracción de los iones  $\text{Li}^+$  en forma de óxido.

La extracción de los iones  $\text{Li}^+$  está complementada con la desproporción de los iones  $\text{Mn}^{3+}$ , cada ión de litio extraído causa la desproporción de dos iones  $\text{Mn}^{3+}$ . La mitad de estos últimos será reducida a  $\text{Mn}^{2+}$  para su posterior extracción fuera de la estructura en forma de óxido de manganeso II. El resto de los iones  $\text{Mn}^{3+}$  se oxidará para producir la especie  $\text{Mn}^{4+}$  que permanece dentro de la estructura formando parte de la red principal O-Mn.

La desproporción del  $\text{Mn}^{3+}$  se demuestra, por un lado, con la pérdida de masa que se incrementa conforme la concentración del tratamiento ácido aumenta. De esta forma se comprueba la extracción y disolución de una parte del compuesto inicial hacia la solución acuosa. Así mismo, el análisis de enlace valencia para el manganeso confirma el aumento en el número de oxidación promedio del manganeso remanente que se encuentra dentro de la estructura.

A medida que se aumenta la concentración del tratamiento ácido, se obtienen fases con menor cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  que se espera presenten una menor incidencia a las distorsiones de fase por efecto Jahn-Teller.

Se confirma la síntesis de la espinela rica en oxígeno por reacción en estado sólido, primero con el valor del tamaño de red menor al esperado y posteriormente se corrobora con el análisis de bombardeo de iones.

Se encontró una relación lineal entre el parámetro de red y el contenido de litio de las fases obtenidas con el tratamiento ácido que puede ser de utilidad para predecir el contenido de litio en fases del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , o su análogo  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ , relacionando el parámetro de red obtenido por DRX sin necesidad de realizar un análisis de contenido atómico.

La buena correlación entre los parámetros refinados por el método de Rietveld y las evidencias encontradas por diferentes técnicas, nos lleva enfatizar el potencial de ésta técnica junto con su importancia en el análisis de estructuras cristalinas como una manera de profundizar en el análisis de difracción de rayos X.

El proceso de extracción de litio de espinelas del tipo  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por métodos químicos da lugar a la obtención de fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , donde  $x$  va de cero a uno, que conservan la estructura tipo espinela, muestran una menor cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$ , exhiben un parámetro de red menor a  $8.2409\text{\AA}$  que disminuye conforme  $x$  se acerca a cero, presentan una pérdida de masa porcentual que depende proporcionalmente del valor de  $x$  y poseen superficies fracturadas con menor tamaño promedio de partícula.

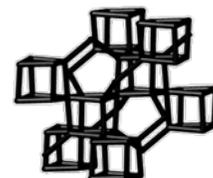
## Referencias

- [1] Wickham D. J., Croft W.J., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 7 (1958) 351-360.
- [2] Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [3] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Química Inorgánica, principios de estructura y reactividad*, Alfaomega, Oxford University Press de México, 2005, páginas 424, 477-479.
- [4] Yamada A., Tanaka M., Tanaka K., Sekai K., *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 73.
- [5] Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, 414 (2001) 359-367.
- [6] Li C., Zhang H.P., Fu L.J., Liu H., Wu Y.P., Rahm E., Holze R., Wu H.Q., *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 3872.
- [7] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 644.
- [8] Akimoto J., Takahashi Y., Kijima N., Gotoh Y., *Solid State Ionics*, 172 (2004) 491.
- [9] Ogata A., Shimizu T., Komaba S., *Journal of Power Sources*, 174 (2007) 756.
- [10] Ha H.W., et al., *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3236–3241.
- [11] Hirose S., et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 506 (2010) 883–887.
- [12] Yang X. Q., Sun X., Lee S. J., McBreen J., Mukerjee S., Daroux M. L., Xing X. K., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2(4) (1999) 157.
- [13] Berg H., Thomas J. O., *Solid State Ionics*, 126 (1999) 227-234.
- [14] Feng Q., Miyai Y., Kanoh H., Ooi K., *Langmuir*, 8 (1992) 1861.
- [15] Molenda J., Ojczyk W., Marzec M., Marzec J., Przewoz'nik J., Dziembaj R., Molenda M., *Solid State Ionics*, 157 (2003) 73.
- [16] Tang X. C., Jiang C. K., Pan C. Y., Huang B. J., He Y. I., *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 1100–1109.
- [17] Tsolakidou A., Buxeda i Garrigós J., Kilikoglou V., *Analytica Chimica Acta*, 474 (2002) 177–188.
- [18] Barba M. F., Callejas P., Arzabe J. O., Villora J. M., *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 2893–2896
- [19] Winterhalter F., Medri B., Ruffini A., Bellosi A., *Applied Surface Science*, 225 (2004) 100–115.
- [20] Cannillo B., Esposito L., Rambaldi E., Sola A., Tucci A., *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 1561–1569.
- [21] Rossouw M. H., Thackeray M. M., *Materials Research Bulletin*, 26 (1991) 463.
- [22] Shao-Horn, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) 16-23.
- [23] Hunter C., *Solid State Chemistry*, 39 (1981) 142.
- [24] Amundsen B., Jones D. J., Rozière J., *Chemistry of Materials*, 7 (1995) 2151.

- [25] Venkatraman S., Manthiram A., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4244.
- [26] Tackeray M.M., Jonhson P. J., Picciotto L. A., *Materials Researching Bulletin*, 19 (1984) 179.
- [27] Saïdi M. Y., Barker J., Koksbank R., *Electrochimica Acta*, 41 (1996) 199-204.
- [28] Chang R., *Chemistry*, McGrawHill, México, 1997.
- [29] Shannon R. D., *Acta Crystallographica*, A32 (1976) 751.
- [30] Andrade E., Romero A., Ibarra-Palos A., Cruz J., Rocha M.F., Solis C., G. de Lucio O., Zavala E.P., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.*, 269 (2011) 440-443.
- [31] Rodríguez Carbajal J., *Physica B*, 192 (1993) 55.
- [32] Wei Y., Bum K., Chen G., Park C. W., *Materials Characterization*, 59 (2008) 1996.
- [33] Rosouw M. H., De Kock A., De Piccioto L.A., *Materials Research Bulletin*, 25 (1990) 173.
- [34] Bresse N. E. y O'Keeffe M, *Acta Crystallographica*, B47 (1991) 192.
- [35] Piszora P., *Journal of Alloys and Compounds*, 401 (2005) 34.
- [36] Lu C.-Z., Fey G.T.-K., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 756.
- [37] Seung-Taek Myung, Hoon-Taek Chung, Shinichi Komaba, Naoaki Kumagai, Hal-Bon Gu, *J. Power Sources*, 90 (2000) 103.
- [38] Borg R. J., Dienes G. J., *The Physical Chemistry of Solids*, Academic Press Inc. USA 1992, pp 448 -456.
- [39] Strobel P., Le Cras F., Anne M., *Journal of Solid State Chemistry*, 124 (1996) 83.
- [40] Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P., Raman Investigation of Cathode Materials for Lithium Batteries, en *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, editado por K. Ozawa, WILEY-VCH, Tokio, 2009, p. 103-119



## Capítulo 3



# Uso de las fases tipo $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ como electrodos positivos en baterías recargables de ión litio.

---

## 3.1 Generalidades sobre baterías

Una batería es un dispositivo que permite que la energía liberada en una reacción electroquímica sea convertida directamente en electricidad. En este tipo de sistemas la energía química almacenada en sus materiales activos se convierte en energía eléctrica por medio de reacciones de óxido reducción. Una batería está compuesta básicamente por un electrodo positivo, un electrodo negativo y un electrolito que se encuentra entre ambos electrodos. Los electrodos no deben tocarse entre sí y son aislados físicamente por un separador, algunas veces el electrolito sirve como separador o se encuentra inmerso dentro del mismo. Cuando ambos electrodos son unidos por una conexión externa se efectuará una reacción electroquímica. Los electrodos, también llamados masas activas, son sujetos a la realización de esta reacción espontánea que involucra la transferencia de iones de un electrodo a otro generando así una corriente eléctrica que fluye hacia la misma dirección. Si la reacción efectuada es reversible, se podrá llevar a cabo el proceso inverso, en tal caso la batería tendrá que ser abastecida de energía eléctrica por medio de un circuito externo. Estas transformaciones son conocidas como procesos de descarga y de carga,

Figura 3.1

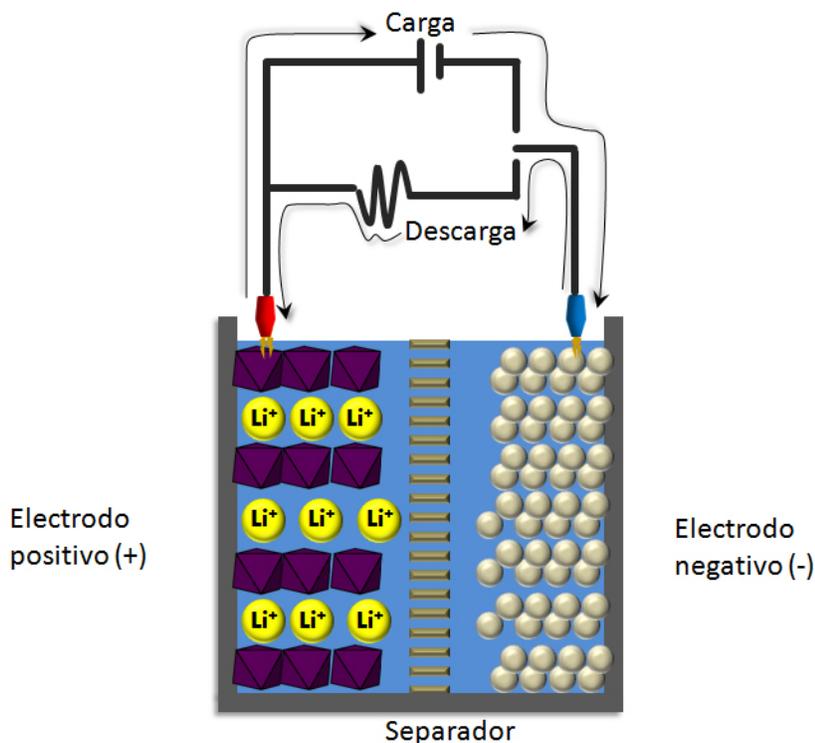


Figura 3.1. Esquema del funcionamiento básico de una batería recargable, procesos de carga y de descarga.

Después de la fase de carga, la batería posee energía almacenada en forma de energía química y se dice que está cargada. Posteriormente, en la fase de descarga la energía química es convertida a energía eléctrica por medio de una reacción espontánea, la batería queda descargada y lista para volverse a cargar. La vida útil de la batería se mide en función de estos ciclos de carga y descarga. Durante los procesos de carga y descarga ocurren reacciones electroquímicas en la superficie de los electrodos. En la descarga, la batería se comporta como una celda galvánica:

Electrodo positivo, cátodo:



Electrodo negativo, ánodo:



Por ello el electrodo negativo es también conocido como ánodo y el electrodo positivo como cátodo, sin embargo en este trabajo las masas activas se manejarán como positivas o negativas. Por otro lado, durante la carga la batería se comporta con una celda electrolítica, las reacciones anteriores se efectuarán en sentido contrario. Cada una de las reacciones anteriores posee un potencial que puede calcularse con base en la ley de Nerst:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{Ox}{Red} \quad (3.3)$$

Como sistema completo, la batería está caracterizada por su peso, volumen, contenido máximo de energía y voltaje nominal. La característica más importante al describir baterías es este último, que se conoce también como fuerza electromotriz, FEM, o bien como voltaje de circuito abierto; puede calcularse fácilmente a partir de los parámetros termodinámicos pertenecientes a las reacciones de los electrodos:

$$U = \Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{equ. cátodo}} - E_{\text{equ. ánodo}} = E_{\text{equ. positivo}} - E_{\text{equ. negativo}} \quad (3.4)$$

Un segundo parámetro de importancia es la capacidad específica, cuyo valor teórico puede calcularse como:

$$C = \frac{n \cdot \mathcal{F}}{M} \quad (3.5)$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos en la reacción y  $M$  es la masa molecular de los componentes del electrodo. Se expresa usualmente en unidades de Ah / Kg en donde  $\mathcal{F} = 26.8 \text{ A}$ .

Finalmente, la energía específica se refiere a la energía que puede extraerse de una cantidad de sustancia determinado, se obtiene al multiplicar la capacidad específica por el voltaje de la celda, sus unidades son Wh/Kg.

$$\rho_s = C \cdot U (V) \quad (3.6)$$

En la práctica se obtienen valores menores a los esperados, esto se debe a limitaciones cinéticas (de transporte) o a la realización de reacciones parásitas dentro de la celda. En una batería la curva característica de la corriente en función del voltaje es un dato clave que da información sobre la corriente disponible a un voltaje dado.

La voltamperometría cíclica es una técnica de análisis que involucra la imposición de una perturbación de potencial triangular a una velocidad dada. El potencial se aplica gradualmente hasta llegar a un máximo, luego, en sentido contrario, regresa al potencial inicial. La respuesta de la corriente al potencial aplicado resulta en una curva de intensidad de corriente en función del potencial o del tiempo. Se utiliza para diversos fines, primeramente para determinar los potenciales de las reacciones de oxidación y reducción o también para identificar las distintas fases que aparecen durante la carga y la descarga de una masa activa. La integración de la corriente contra el tiempo proporciona la capacidad de la masa activa en unidades de mAh. Es importante destacar que con este tipo de estudios se logra analizar sólo un electrodo.

Valores de corriente positivos indican una corriente de oxidación, de forma análoga las corrientes negativas indican la realización de una reacción de reducción. El análisis de la curva nos dará información acerca del tipo de mecanismo de difusión. La difusión en sólidos es posible gracias a defectos en la red aún cuando la concentración de éstos sea generalmente muy baja. Las vacancias y átomos intersticiales son ejemplos de defectos puntuales. El proceso más simple de difusión es el movimiento de un átomo intersticial de un sitio hacia otro sin involucrar ningún intercambio con algún átomo de la estructura principal o anfitriona. Otro mecanismo de difusión está dado por el movimiento de un átomo hacia una vacancia, este es un ejemplo de difusión por sustitución donde el sitio lleno se intercambia por la vacancia. En los compuestos de inserción se lleva a cabo principalmente la difusión de átomos intersticiales, Figura 3.2.

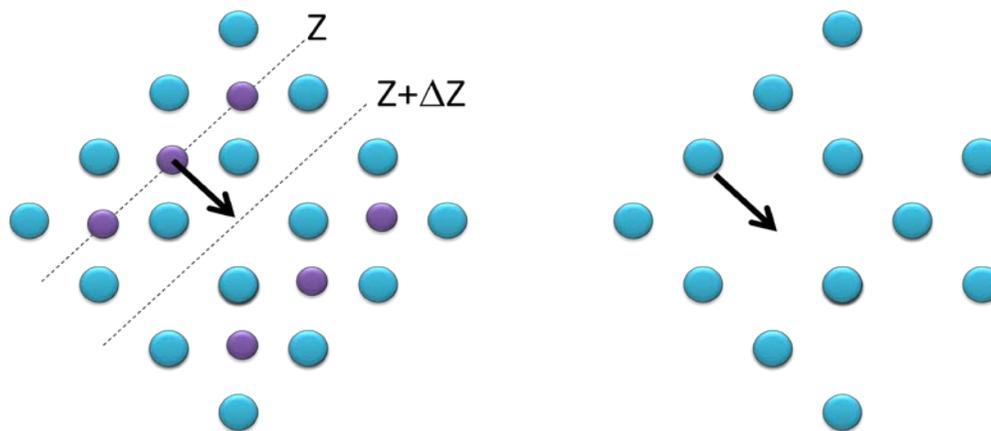


Figura 3.2 Mecanismo de difusión por movimiento de átomos intersticiales y por vacancias.

Cuando la interacción entre la estructura principal y la especie intercalada es baja, la movilidad de la especie intercalada será alta y el proceso de difusión produce la ocupación estadística de sitios equivalentes, es decir que se trata de un mecanismo monofásico que corresponde a una cinética de segundo orden. Por otro lado cuando la interacción entre la estructura y el ión es fuerte, se generarán dos regiones con diferente concentración de iones, una de ellas contendrá mayor cantidad de vacancias, se considera que existen dos fases diferentes por lo que el mecanismo será bifásico, en este caso se tendrá una reacción de primer orden.

Para un mecanismo monofásico, la curva de intensidad en función del potencial poseerá una pendiente continua hasta alcanzar un pico máximo con forma simétrica. Por el contrario cuando el mecanismo sea bifásico la curva presenta una pendiente cercana a cero hasta que comienza a crecer una señal definida, no simétrica e intensa. Estas condiciones no son siempre ciertas en la práctica, para distinguir claramente estas tendencias se requiere que el sistema se encuentre cerca del equilibrio.

## 3.2 Protocolo experimental

### *Preparación del electrodo positivo $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$*

Los compuestos de inserción utilizados como electrodos positivos poseen generalmente una baja conductividad electrónica que es contrarrestada con la utilización de aditivos. En este caso se utilizó carbón en polvo con tamaño de partícula menor a  $150\mu\text{m}$  (Aldrich 99.99%) como aditivo conductor, además se utilizó una suspensión acuosa de politetrafluoroetileno, PTFE, al 60% (Aldrich) como agente adhesivo. Los compuestos tipo espinela  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , cuya obtención se detalla en el capítulo anterior, se utilizaron como masas activas,

La preparación de los electrodos positivos consistió en hacer una mezcla del material de inserción con el carbono y el PTFE en proporciones del 72%, 14% y 14% respectivamente. Los materiales fueron mezclados utilizando pequeñas cantidades de etanol, de este proceso se obtuvo una pasta homogénea y manipulable. Posteriormente se procedió a moldear la pasta en forma laminar utilizando un rodillo de acrílico sobre rieles de altura específica dispuestos sobre una base homogénea y lisa, se usaron rieles de 0.4, 0.2 y 0.1 mm de altura consecutivamente, de esta forma se obtuvo una lámina de 0.1mm de espesor. La lámina se dejó secar a temperatura ambiente durante 18 horas para eliminar el etanol. Finalmente con la lámina seca se cortaron electrodos circulares de 1cm de diámetro con ayuda de un sacabocados con área de corte de la misma forma y dimensiones, Figura 3.3.

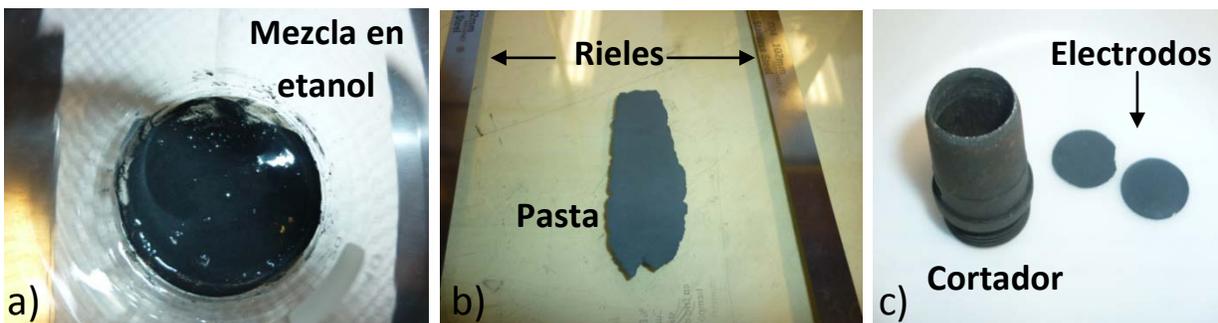
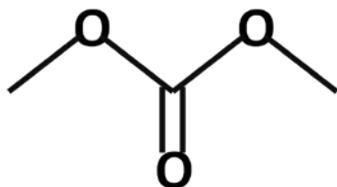


Figura 3.3 Preparación de electrodos positivos. a) Mezcla del material activo con grafito en etanol, b) formación de láminas delgadas y c) corte de las láminas en forma circular.

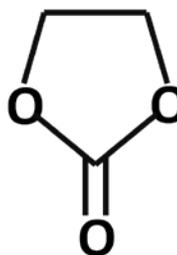
## *Electrodo negativo, electrodo de referencia y electrolito*

Se utilizó litio metálico como electrodo negativo y a la vez como electrodo de referencia. Se construyó a partir de una lámina de litio metálico que fue cortada en forma circular de 1cm de diámetro. De esta manera ambos electrodos poseen las mismas dimensiones. Este electrodo fue elegido por conveniencia ya que suministra una buena fuente de iones litio, sirve como material de referencia y presenta una capacidad más alta que la capacidad específica teórica del electrodo positivo. Esto último nos asegura que las pruebas sobre el electrodo positivo no estarán limitadas por la capacidad del electrodo negativo. El electrolito es una solución 1M de  $\text{LiPF}_6$  en solución 1:2 de dimetilcarbonato y etilencarbonato (1:2 DMC-EC), Figura 3.4.

*Dimetilcarbonato*



*Etilencarbonato*



**Figura 3.4** Fórmula estructural del dimetilcarbonato y del etilencarbonato. El electrolito es una mezcla 1:1 de estos disolventes los orgánicos

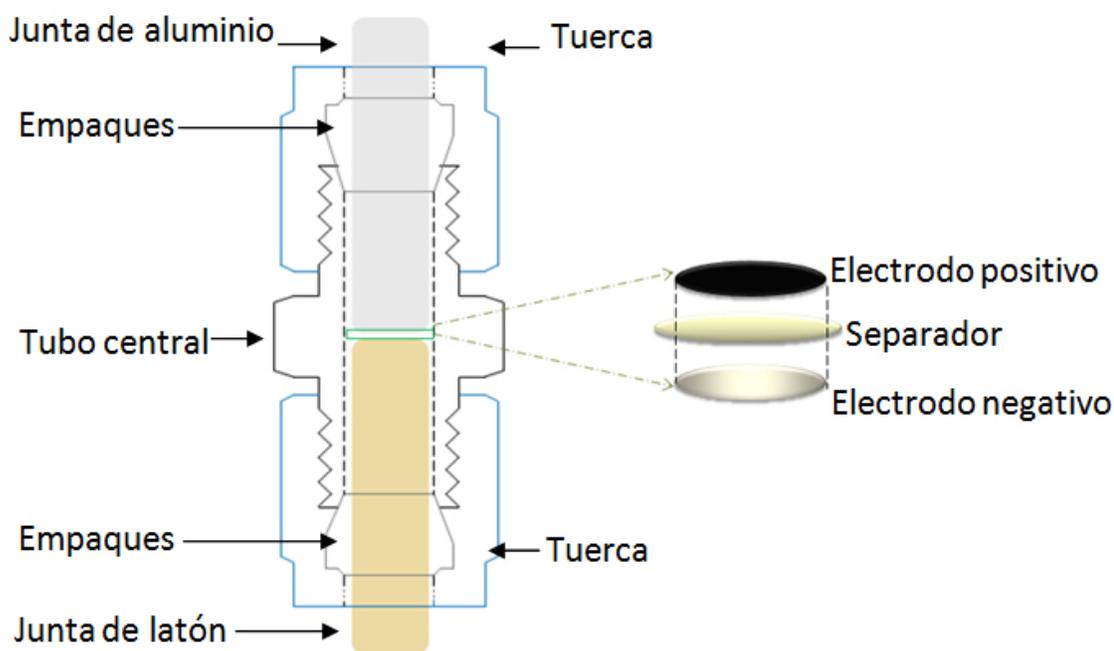
El manejo de litio metálico requiere especial cuidado pues presenta una alta reactividad con agua, oxígeno y nitrógeno presentes en el ambiente. Al ser un metal alcalino reaccionará con agua para formar hidróxido de litio, con oxígeno para formar óxido de litio, ambos sólidos de color blanco, finalmente también podrá reaccionar con nitrógeno formando nitruro de litio de color negro. Para evitar la descomposición tanto del electrodo negativo como del electrolito fue necesario trabajar estas sustancias bajo atmósfera de argón, para ello todos los materiales necesarios para ensamblar las baterías fueron dispuestos dentro de una caja de guantes que guarda dicho tipo de atmósfera.

## *Ensamblaje de baterías*

Se ensamblaron 8 baterías a partir de los ocho electrodos positivos que fueron preparados con los compuestos tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  como masas activas. Se utilizó litio metálico como electrodo de conteo y como electrodo de referencia a la vez y  $\text{LiPF}_6$  como electrolito:



Se construyeron celdas tipo *Swagelok* en electrodos circulares de área superficial geométrica de  $0.250 \text{ cm}^2$ , es decir de 1 cm de diámetro. Los electrodos son separados entre sí por una pieza circular de microfibras de vidrio con diámetro de 1.2cm que contiene al electrolito. Las celdas fueron dispuestas dentro de uniones para tubos, *Swagelok*, cerrados herméticamente. El tubo central de la unión contiene a la batería, además se utilizaron juntas metálicas para sellar la batería por ambos lados evitando así el intercambio de materia con el exterior, Figura 3.5.



**Figura 3.5** Esquema de la celda. La pieza central es un tubo en cuyo interior se coloca la batería.

Las uniones Swagelok se utilizan comercialmente como unión entre tubos de perfluoroalcoxi, PFA, material del que están construidas. Se usaron uniones de una pulgada que corresponden a un diámetro interior del tubo central de 1.2cm. Para cerrar la cavidad herméticamente las juntas metálicas utilizadas también poseen un diámetro de 1.2cm. Se usaron cilindros de aluminio y de latón para los electrodos positivo y negativo respectivamente. En cada junta metálica se colocaron dos empaques, uno alargado y con forma de cono truncado para ajustar dimensiones y el otro pequeño con forma de aro para empujar y darle fuerza a la unión. Finalmente las celdas fueron selladas con una tuerca a cada lado, Figura 3.6.



Figura 3.6 a) Uniones swagelok de una pulgada y b) batería final.

El ensamblaje de las baterías se llevó a cabo dentro de una caja de guantes con atmósfera de argón, todos los materiales necesarios para armar el sistema completo fueron introducidos dentro de la caja previo tratamiento térmico a 100°C durante al menos seis horas.

### Caracterización electroquímica

Las baterías ensambladas fueron probadas en un multipotenciostato VMP3 utilizando la técnica de los tres electrodos, el circuito se muestra a continuación, Figura 3.7.

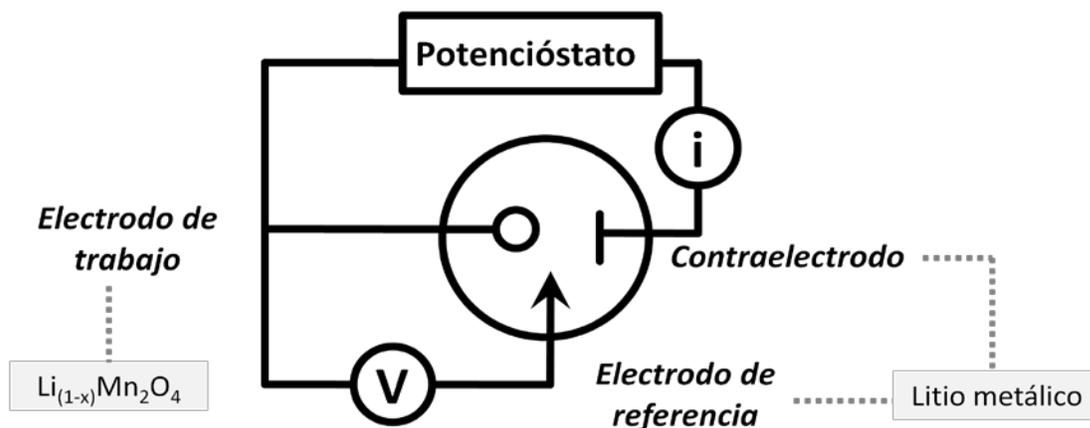


Figura 3.7 Técnica de los tres electrodos aplicada a la caracterización de electrodos positivos del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Se hicieron estudios de voltamperometría cíclica con una velocidad de barrido de 0.2mV/s en una ventana de potencial de 2.9 a 4.8 V. De esta forma se pudieron obtener las capacidades específicas de los materiales. Así mismo, se llevaron a cabo 50 ciclos de carga y descarga para evaluar la evolución de la capacidad a medida que se aumenta el número de ciclos.

### 3.3 Resultados: estudio electroquímico

El potencial de circuito abierto, el potencial de oxidación y el potencial de reducción para los ocho acumuladores se muestra a continuación, Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Potenciales de inicio, oxidación y reducción.

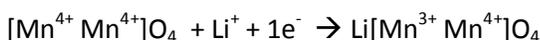
muestra	inicial	H0.5	H1.0	H1,3	H1.7	H2.2	H2.9	H3.6
$E_{ca}$	3.872	3.893	3.821	4.031	4.031	4.063	4.052	4.062
$E_{ox}$	4.325	4.355	4.404	4.388	4.284	4.426	4.326	4.430
$E_{red}$	3.862	3.837	3.781	3.661	3.734	-----	3.774	3.701

El potencial de circuito abierto, o potencial inicial, de los acumuladores ensamblados va de 3.821V a 4.062V y aumenta al disminuir la cantidad de litio en las fases  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ .

Las baterías ensambladas muestran un comportamiento electroquímico estándar al realizar el barrido de potencial por voltamperometría cíclica. El análisis comenzó con un barrido ascendente del potencial, por ello el primer proceso llevado a cabo es un proceso de carga donde se extraen iones  $\text{Li}^+$  y electrones de la masa activa, al llegar a 4.8V se invertirá la dirección del barrido de potencial y comenzará la descarga, en la figura 3.8 se muestran los resultados obtenidos para el segundo ciclo de carga-descarga. Se observa un aumento de la corriente conforme se va de un potencial menor a uno mayor, este aumento alcanza un valor máximo después del cual comienza a disminuir. La corriente continúa disminuyendo y al revertir la dirección del potencial aplicado alcanza valores negativos. Posteriormente la corriente alcanza un valor mínimo después del cual comienza a subir hasta que el potencial alcanza el límite impuesto y el proceso se repite.

Al aumentar el potencial aumenta la corriente y también el grado de extracción y se obtienen de manera electroquímica las fases intermedias  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , esto es consistente con el hecho de que las fases con menor contenido inicial de iones  $\text{Li}^+$  presenten mayores potenciales de circuito abierto,  $E_{ca}$ , que las fases con mayor concentración de iones  $\text{Li}^+$ .

De manera análoga, el pico mínimo de corriente nos indica el potencial de la reacción de reducción,  $E_{red}$ , donde la batería entra en proceso de descarga y los iones  $\text{Li}^+$  son re-insertados dentro de la estructura principal. Los valores de estos potenciales son similares para todas las muestras ya que en principio se trata de la misma reacción:



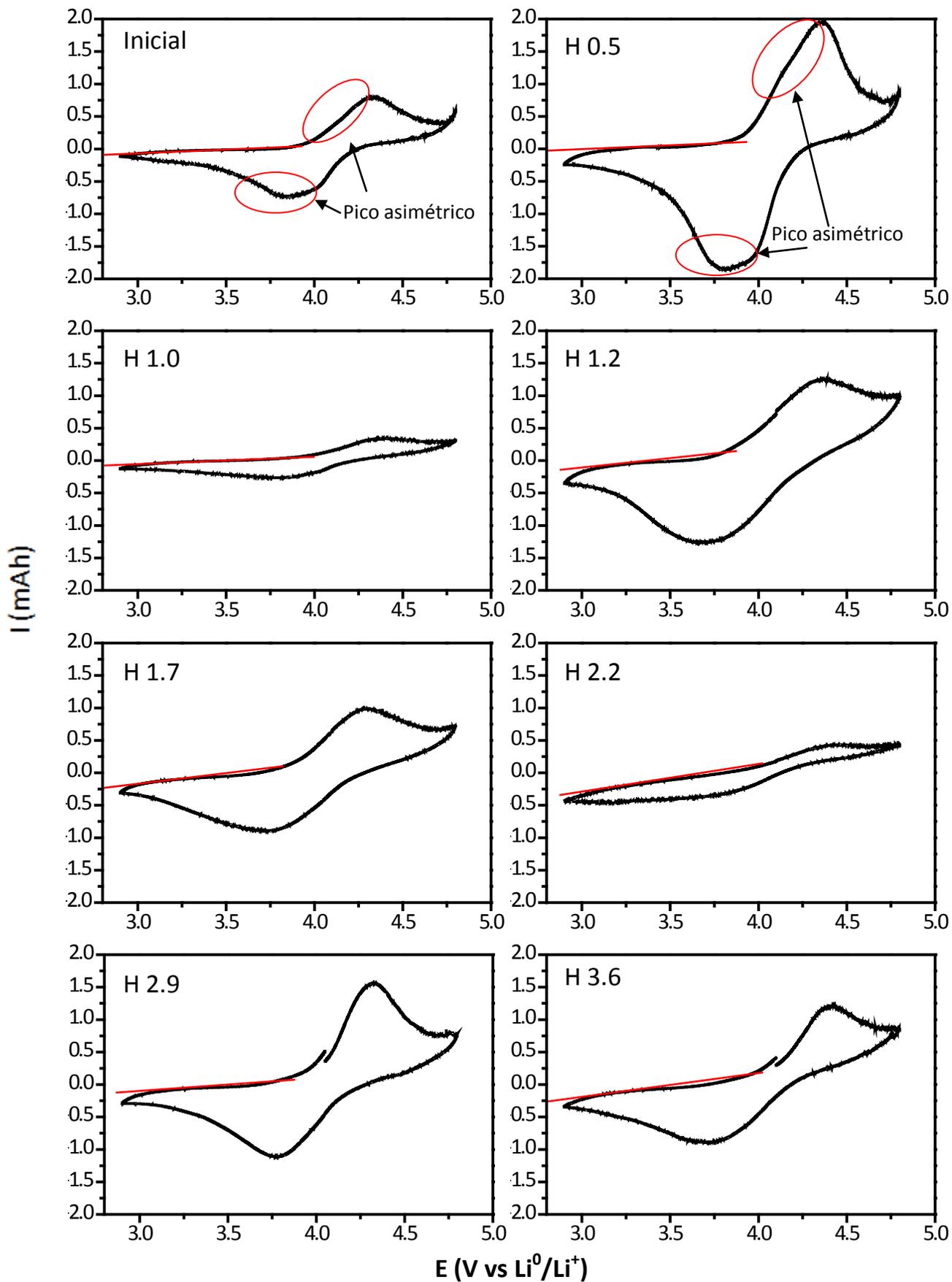


Figura 3.8 Voltamperometrías cíclicas. Respuesta de la corriente al potencial aplicado durante el segundo ciclo de carga-descarga.

Primeramente, este comportamiento cíclico nos indica que la batería funciona, es decir que se están llevando a cabo las reacciones tanto de oxidación como de reducción en ambos electrodos. El pico máximo de corriente se refiere al potencial de oxidación,  $E_{\text{ox}}$ , corresponde al periodo de carga donde se realiza la extracción de los iones  $\text{Li}^+$ :



Las baterías H1.0 y H2.2 exhiben una respuesta pobre de la corriente al potencial aplicado en comparación con las muestras restantes, no es posible determinar con exactitud los potenciales de oxidación y reducción del electrodo. Esto se debe a que la velocidad del barrido de potencial no es suficientemente lenta para que el material alcance el equilibrio deseado, es decir que los procesos de difusión iónica no están llevando a cabo de forma óptima. Cuando la difusión iónica es rápida, la respuesta del material al aumento de potencial es más visible. En este caso, se considera que el método de obtención de las muestras generó zonas con distinta concentración de iones, la superficie de la partícula posee la menor concentración de litio mientras que en el interior de ella se conservó una mayor concentración. Debido a los iones litio deben difundirse primero hacia la superficie, luego atravesar la interfase electrodo-electrolito para finalmente llegar al electrolito. La fase que requiere mayor atención es la difusión inicial del bulto hacia la superficie.

Para la batería H0.5, la curva describe una pendiente cercana a cero para potenciales menores a 4V, posteriormente se alcanza a notar la contribución de dos señales en el máximo de oxidación que corresponden a los potenciales de oxidación de dos fases con distinta concentración de litio, lo mismo sucede en el pico de reducción o pico mínimo. Las fases serán muy parecidas ente sí ya que la estructura principal del electrodo positivo, la red  $\text{MnO}_6$ , se conserva con la extracción e inserción electroquímica de iones litio. Para las muestras restantes no es evidente la aparición de las dos señales, para que las curvas puedan ser analizadas es necesario que el barrido de potencial sea suficientemente lento para que el material se encuentre cerca del equilibrio.

Con esta técnica no es posible identificar la causa del bajo rendimiento de la batería ya que puede deberse, en principio, a una alta impedancia de la batería. La impedancia es la resistencia interna, cuando ésta es elevada se requiere una corriente elevada. Esto no es una consecuencia del tipo de material activo del electrodo sino de la configuración total de la celda y por ello su análisis queda fuera del alcance de la técnica utilizada en este trabajo.

Ya que la capacidad se refiere a la cantidad de corriente por tiempo, se espera que estas baterías, H1.0 y H2.2, presenten una baja capacidad. También es notorio que las señales de oxidación y reducción de las celdas H0.5, H1.3 y H2.9 abarcan un área mayor que las señales de las demás celdas. A continuación se muestra el análisis cuantitativo de los valores de capacidad de las celdas.

### Capacidad específica

La integración de la corriente en función del tiempo para el segundo ciclo de carga y descarga de los acumuladores ensamblados no muestra una tendencia específica, es decir que no se encontró una relación entre las fases deficientes de litio del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con la capacidad, Figura 3.9.

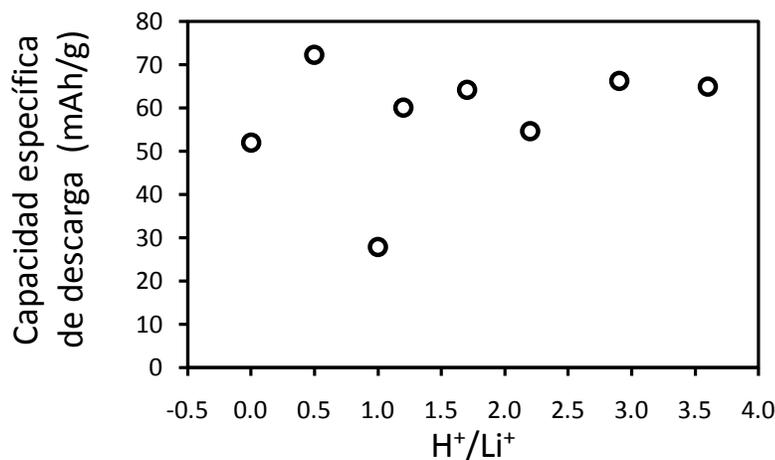


Figura 3.9 Capacidades de carga y descarga para el primer ciclo de las baterías ensambladas.

La capacidad de la batería de referencia (inicial) es superada por la primera batería H0.5, posteriormente la capacidad decrece en la baterías H1.0 a H2.2 y finalmente retorna a valores mayores en los ensayos H2.9 y H3.6. También se observa un ligero aumento de la capacidad para la batería H1,3.

La batería H1.0 presenta la capacidad inicial más baja, sin embargo, como se mencionó antes, esto no implica que el material activo sea el que limite el valor de la capacidad, la obtención de un valor tan bajo puede ser el resultado de un ensamblaje inadecuado que no permite la movilidad de los iones de manera rápida. También es posible que para iniciar el proceso de difusión de litio hacia la superficie se requiera de una velocidad más lenta, esto es debido a que la parte superficial cubre la zona donde se encuentra el litio. Para la batería H1.3 se observa un aumento de la capacidad, esto indica que las fases encontradas dentro de esta muestra permiten una mejor distribución del litio, es decir una distribución más homogénea.

Finalmente para las dos últimas baterías, como se vio en el capítulo anterior, el proceso de difusión del litio desde el bulto hacia la superficie ya había sido iniciado, así la distribución del litio debe ser homogénea desde el inicio con lo que se obtuvieron valores mayores en la capacidad.

### *Pérdida de capacidad al aumentar los ciclos de carga y descarga*

La capacidad específica de los primeros 50 ciclos de descarga para los ocho acumuladores se presentan en la Figura 3.10. Se observa una disminución de la capacidad a medida que aumenta el número de ciclo. El porcentaje de pérdida capacitiva puede verse como una medida de eficiencia de la celda, se muestra a continuación, Tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Pérdida porcentual de la capacidad, Capacidades iniciales y finales a cincuenta ciclos.**

muestra	inicial	H0.5	H1.0	H1,3	H1.7	H2.2	H2.9	H3.6
<b>% pérdida</b>	3.76	6.22	15.53	28.22	49.27	80.10	16.20	31.46
<b>C<sub>inicial</sub></b>	51.93	72.21	27.89	60.1	64.16	54.61	66.24	64.91
<b>C<sub>final</sub></b>	49.98	67.72	23.56	43.14	32.55	10.87	55.51	44.49

La serie sinterizada no muestra una tendencia específica en el porcentaje de pérdida capacitiva, el hecho de que la muestra inicial presente la mayor eficiencia en cuanto a conservación de la capacidad nos puede llevar a creer que la distorsión de Janh-Teller es un proceso favorable para la batería, sin embargo existen otros factores que afectan el comportamiento de la batería y no es posible determinar si la disminución de sitios de distorsión, iones  $\text{Mn}^{3+}$ , es determinante.

Para el compuesto estequiométrico  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  no se observa una pérdida de capacidad significativa a medida que se avanza en el número de ciclos de carga y descarga. Sin embargo, esta característica se ve limitada por la capacidad relativamente baja que presenta y al ciclo 50 otras fases exhiben una mayor capacidad, es decir que una capacidad alta está comprometida con pérdidas capacitivas altas a través de los ciclos de carga y descarga, para obtener mejoras será necesario balancear estas dos características.

Así, se puede observar claramente que las muestra H0.5 es la que presenta mayores ventajas presentando la mayor capacidad aunada al menor porcentaje de pérdida. Esta muestra corresponde a la fase  $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ , es decir a una fase del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con  $x = 0.09$ , que sufrió un ataque ácido superficial.

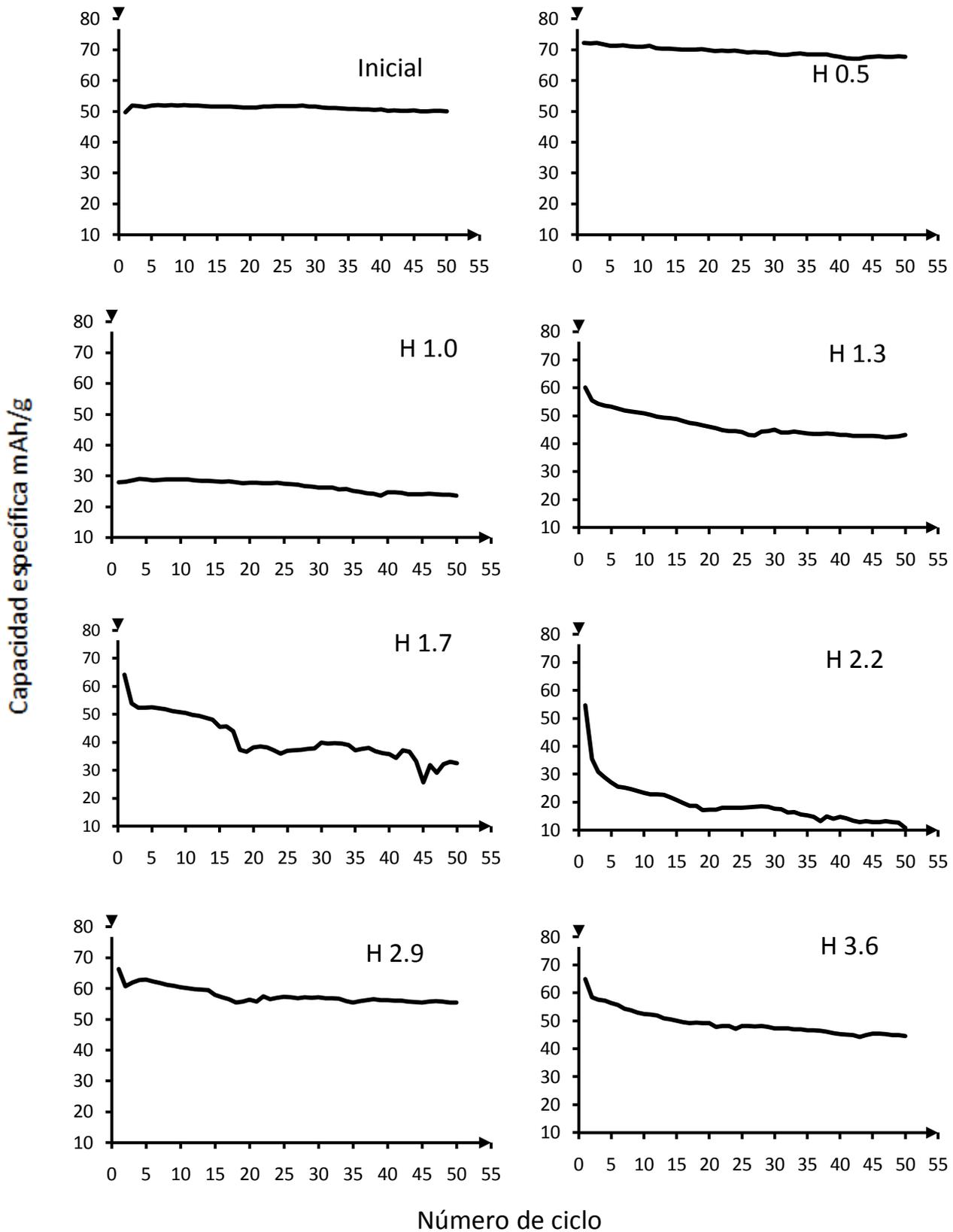


Figura 3.10. Capacidades de descarga en función del número de ciclo, se presentan resultados hasta el ciclo 50.

## Comparación con materiales de referencia

El óxido de litio y cobalto,  $\text{LiCoO}_2$  con estructura tipo ferrita sódica alfa, es el material que se utiliza en la mayoría de las baterías recargables comerciales, exhibe un alto voltaje de descarga y una alta capacidad específica que llega a alcanzar los 130mAh/g. Con el objetivo de mejorar las propiedades del electrodo positivo se manejan también materiales como el  $\text{LiNiO}_2$  y el  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  que alcanzan capacidades hasta de 120 mAh/g. Para fines de comparación, los compuestos  $\text{LiCoO}_2$  y el  $\text{LiNiO}_2$  fueron sintetizados y se sometieron a las mismas pruebas electroquímicas que los compuestos tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  diseñados en este trabajo. A continuación se muestran las capacidades encontradas, Tabla 3.2.

**Tabla 3.2 Capacidades específicas experimentales del primer ciclo de descarga**

Muestra	Fórmula	Capacidad específica mAh/g	Compuestos de referencia	Capacidad específica mAh/g
Inicial	$\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$	49.76		
H0.5	$\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$	72.21		
H1.0	$\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	27.89		
H1.3	$\text{Li}_{0.46}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4$	60.10	$\text{LiCoO}_2$	58.21
H1.7	$\text{Li}_{0.34}\text{Mn}_{2.01}\text{O}_4$	64.16	$\text{LiNiO}_2$	43.27
H2.2	$\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{2.02}\text{O}_4$	54.61		
H2.9	$\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$	66.24		
H3.6	$\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$	64.91		

Es evidente que las capacidades experimentales de descarga se encuentran muy por debajo de los valores reportados en la literatura, no solo para las fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  sino también para los compuestos de referencia  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  y  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , esto señala que los bajos valores obtenidos serán producto de la combinación de todos los elementos que conforman la batería, es decir por la técnica de ensamblado.

La celda completa es generalmente aislada en un contenedor sellado que únicamente intercambia energía eléctrica y calor con el exterior. Para evitar la contaminación del sistema con agua es necesario asegurar que todos los componentes del sistema se encuentren libres de humedad. Además de secar el separador y el electrodo positivo, se deben secar también los disolventes con los que se prepara el electrolito.

Después de los primeros ciclos de carga y descarga se observan en los voltamperogramas señales de oxidación a diferentes voltajes, esto demuestra la aparición de reacciones parásitas vinculadas con un posible contenido de agua dentro del sistema, Figura 3.10.

Las señales son típicas de la oxidación del electrolito, ésta puede ser inducida por la introducción de moléculas de agua dentro de la batería. Este último hecho podría provocar también la oxidación del electrodo negativo o bien por la disolución del manganeso dentro del mismo. En este caso se observan varias reacciones de oxidación que son difíciles de identificar directamente, sin embargo se conoce que el sistema  $\text{Li}^0 \mid \text{LiPF}_6$  en 1:2 DMC-EC  $\mid \text{LiMn}_2\text{O}_4$  presenta oxidaciones de los disolventes orgánicos de los que está compuesto el electrolito.

Las reacciones parásitas aparecen después de los primeros 50 ciclos de carga y descarga, esto prueba que la celda es una construcción hermética, figura 3.11.

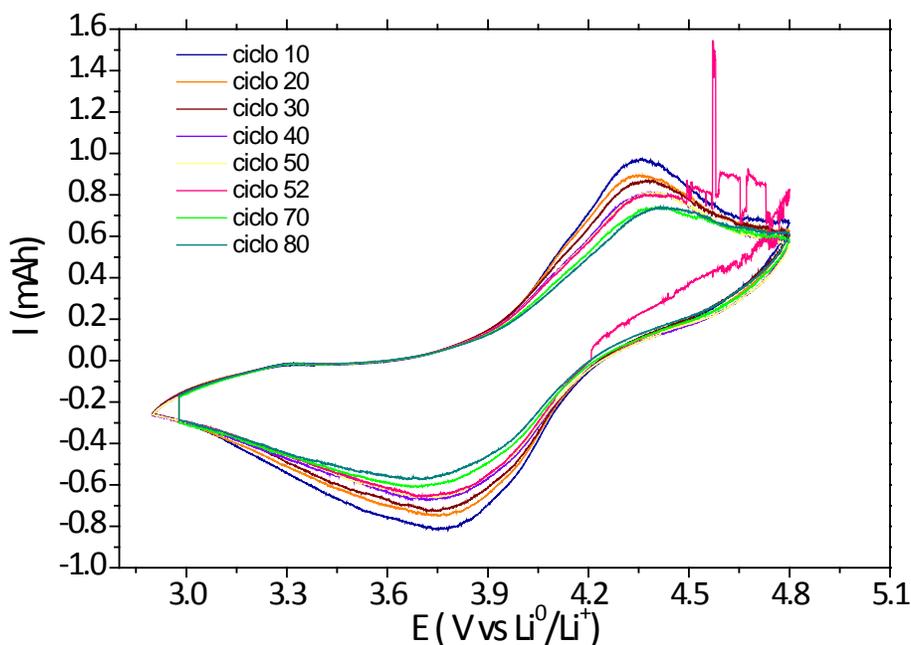


Figura 3.11 Curva intensidad potencial obtenida por voltamperometría cíclica del acumulador H3.6. La masa activa del electrodo positivo corresponde al compuesto  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ , el ciclo 52 presenta diversas reacciones de oxidación.

Para el trabajo rutinario, los electrolitos de soporte y los solventes de la más alta calidad comercial pueden utilizarse sin purificación previa [10]. Sin embargo, algunas veces no es suficiente para asegurar que el electrolito se encuentre completamente libre de impurezas. En este caso no se llevó a cabo ninguna purificación previa de los disolventes, esto pudo ser la causa del deterioro observado.

## 3.4 Conclusiones

Se ensamblaron ocho baterías de ión litio que presentaron reacciones de oxidación y reducción, por ello dichos acumuladores pueden clasificarse como baterías secundarias o recargables. Los voltajes trabajados alcanzaron un potencial máximo de 4.062 V. Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica para analizar las propiedades de una serie de compuestos del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  al ser utilizados como electrodo positivo de la batería. Estas fases resultaron de la modificación del compuesto  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  descrita en el capítulo anterior. Se observó un ligero aumento de la capacidad de dichas fases en comparación con la capacidad del compuesto no modificado. Sin embargo, a medida que se aumentó el número de ciclos de carga y descarga se obtuvieron menores retenciones de la capacidad. El aumento más evidente de la capacidad fue favorecido por un contenido relativamente alto de iones  $\text{Li}^+$  y una valencia inicial del manganeso de 3.67+ que corresponden al compuesto  $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$ .

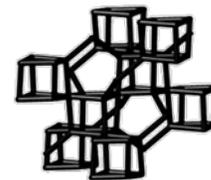
Se obtuvieron capacidades mucho más bajas que las capacidades esperadas con el uso de materiales de inserción en el electrodo positivo, este hecho se atribuye a la técnica de ensamblado ya que los compuestos usados como referencia también presentaron capacidades más bajas con respecto a los valores reportados en la literatura.

A primera vista, el proceso electroquímico que conduce la batería parece simple, aparentemente consiste en el intercambio reversible de iones de litio entre dos electrodos. Sin embargo en la práctica el curso de los procesos clave se ve influido no solamente por las características estructurales del electrodo sino por el estado físico del sistema completo. Por ello es crucial controlar cada detalle del proceso de ensamblaje.

## Referencias

1. Hamann C. H., Hamnett A., Vielstich W., *Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
2. Romero-Núñez A., *Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, UNAM, México* 2008.
3. Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P., Raman Investigation of Cathode Materials for Lithium Batteries, en: *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, editado por: Ozawa K., WILEY-VCH, Tokio, 2009, p 103-119.
4. Fauvarque J.F., Simon P., *Principles of Electrochemistry and Electrochemical Methods*, en *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, editado por Béguin F., Frackowiak E., CRC Press, USA, 2010, p 1-22.
5. Yang X. Q., Sun X., Lee S. J., McBreen J., Mukerjee S., Daroux M. L., Xing X. K., *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2 (4) (1999) 157.
6. Wakihara M., *Materials Science and Engineering*, R33 (2001) 109.
7. Tarascon J. M., Armand M., *Nature*, 414 (2001) 359.
8. Tackeray M.M., Johnson P. J., Picciotto L. A., *Materials Researching Bulletin*, 19 (1984) 179.
9. <http://www.buchmann.ca/faq.asp>, consultado en septiembre 28, 2010.
10. Lund H., Hammerich O., *Organic Electrochemistry*, CRC Press, 1994.

# Conclusión General



El interés en mejorar las propiedades electroquímicas del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nos llevó a perseguir dos objetivos. El primero fue la obtención de fases del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  con menor cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$ , con ello se buscó minimizar la distorsión por efecto Jahn-Teller que presentan los iones  $\text{Mn}^{3+}$ . La distorsión implica una disminución de la simetría y un cambio de fase de la estructura principal que está conformada inicialmente por la red de octaedros Mn-O. Sin embargo, la disminución de la cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  implica una mayor cantidad de  $\text{Mn}^{4+}$  dentro de la estructura que, para fines aplicativos dentro de una batería recargable, resulta desfavorable. El aumento de iones  $\text{Mn}^{4+}$  implica a su vez un límite en la cantidad de litio suministrada por el electrodo positivo obteniéndose así una disminución en la capacidad de carga de la batería. Aunque se pudiera creer que una fase compuesta únicamente por iones  $\text{Mn}^{4+}$  es más deseable desde el punto de vista estructural, se debe tener en cuenta la necesidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  para realizar la extracción de litio requerida para completar el proceso de carga de la batería. Así pues, la estabilización por minimización de efectos de distorsión Jahn-Teller se debe balancear contra la conservación de los iones de litio, una reducción limitada de la cantidad de iones  $\text{Mn}^{3+}$  fue la opción que condujo al balance entre ambas características: menor distorsión y conservación de la capacidad de la celda.

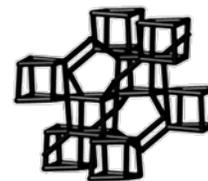
Como segundo objetivo se buscó aumentar el tamaño del área de contacto del material por disminución del tamaño de partícula. A mayor concentración del tratamiento ácido llevado a cabo para lograr este objetivo, se consiguieron partículas de menor tamaño y, simultáneamente, se redujo la cantidad de litio dentro de la estructura del material. No se obtuvieron tamaños significativamente menores.

La extracción de litio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  por métodos químicos en medio ácido combina ambos efectos: la disminución de los sitios Jahn-Teller y la disminución del tamaño de partícula. Con la aplicación de este proceso se logró aumentar ligeramente la capacidad de las celdas construidas con compuestos del tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ , no obstante, la retención de la capacidad presentó disminuciones más marcadas. Las características electroquímicas de los materiales dependen tanto de la estructura cristalina del material activo del electrodo positivo como de la microestructura del mismo.

Con una extracción moderada del litio se obtuvo una mejoría global de las características electroquímicas de la batería en relación con las muestras estándar preparadas bajo las mismas condiciones experimentales, esto comprende la obtención de un voltaje relativamente alto y una baja pérdida de capacidad a medida que se aumenta el número de ciclos.

El estudio de la espinela  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  tuvo su origen y se vio acrecentado con finalidades de mejorar las propiedades de este compuesto dentro de una batería secundaria. No obstante, no sólo ha permitido el desarrollo de baterías de 4V con mejores características sino que gracias a las numerosas investigaciones realizadas en torno a dicho compuesto se han adquirido conocimientos nuevos que son útiles en química del estado sólido y cristalografía.

# Anexo I. Algoritmos de cálculo



## 1. Estequiometría de la reacción en estado sólido

1. Establecer la cantidad de masa del producto que se requiere sintetizar,  $m_c$  (g).
2. Determinar, con el peso molecular de dicho producto  $PM$ , la cantidad de mol requerido.

$$n_{requerido} = \frac{m_c (g)}{PM_C (g \cdot mol^{-1})}$$

3. De acuerdo con la reacción química establecida



Determinar la cantidad de mol requerido para cada uno de los reactivos:

$$n_A = (n_C \text{ requerido}) \left(\frac{a}{c}\right)$$

$$n_B = (n_C \text{ requerido}) \left(\frac{b}{c}\right)$$

4. Determinar, con el peso molecular de de cada reactivo  $PM$ , la cantidad de masa requerida:

$$m_A = \frac{PM_A (g \cdot mol^{-1})}{n_A (mol)}$$

$$m_B = \frac{PM_B (g \cdot mol^{-1})}{n_B (mol)}$$

5. Determinar, con la pureza de cada reactivo, la masa real que se va a utilizar:

$$m_{A \text{ real}} = (m_A) \left(\frac{\text{pureza}_A \%}{100}\right)$$

$$m_{B \text{ real}} = (m_B) \left(\frac{\text{pureza}_B \%}{100}\right)$$

## 2. Deducción de fórmulas mínimas a partir de porcentajes atómicos

6. Cálculo de la cantidad total de materia, en mol.

Se parte de los porcentajes  $x$  de cada átomo  $i$  y de su respectiva masa atómica  $M$ .

$$n_{total} = \sum_i x_i \cdot M_i$$

7. Ponderación del porcentaje molecular.

$$\% mol_i = \left( \frac{x_i M_i}{n_{total}} \right) \cdot 100$$

8. Cálculo de la cantidad de mol del átomo por molécula.

$$n_i = \frac{\% mol_i}{M_i}$$

9. Rearreglo homogéneo de cantidad de mol por átomo.

Este paso se requiere para homogenizar las fórmulas a la forma  $LiMn_2O_4$ .

$$\bar{n}_i = \frac{n_i}{f_{mínimo}}$$

El factor mínimo se ajusta de tal forma que la cantidad mínima del átomo con menor porcentaje dentro de la molécula sea igual a uno, en este caso, el litio.

$$f_{mínimo} = \frac{\% mol_{Li}}{M_{Li}}, \quad \bar{n}_{Li} = 1$$

10. Ordenar cada átomo con su respectivo subíndice.

**Tabla A,1. Ejemplo para espinela inicial**

Átomo	n total [mol]	Contenido porcentual [%m/m]	Peso molecular [g/mol]	$x_i \cdot M_i$	Ponderación molecular	Cantidad de mol	Reajuste
Li	2487.085	14.200	6.940	98.548	3.962	0.571	1.03
Mn		26.100	54.940	1433.934	57.655	1.049	1.89
O		59.700	15.990	954.603	38.382	2.400	4.33
C		0.000	12.010	0.000	0.000	0.000	0.00

### 3. Deducción de fórmulas mínimas a partir de la reacción de extracción parcial de litio.

1. Cantidad de espinela inicial en mol.

Se parte de la cantidad inicial del compuesto,  $m$ , en gramos y del peso molecular,  $PM$ .

$$n_{\text{espinela}} = \frac{m}{PM}$$

2. Cantidad de protones consumidos.

$$n_H = \frac{C_{\text{inicial}} - C_{\text{final}}}{V}$$

3. Determinación del coeficiente  $\delta$

$$\delta = \frac{n_H}{2}$$

4. Sustitución de  $\delta$  en fórmula general:



5. Verificación de reactivo limitante:  $2n_H$  no puede ser mayor que  $n_{\text{espinela}}$ .

$$n_{\text{espinela}} \geq 2n_H$$

6. Determinación de valencia promedio del manganeso

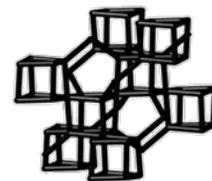
$$\bar{v}_{Mn} = \frac{3 \cdot (1 - \delta) + 4 \cdot \left(1 + \frac{1}{2}\delta\right)}{(1 - \delta) + \left(1 + \frac{1}{2}\delta\right)}$$

**Tabla A,2. Resultados obtenidos.**

Cantidad de espinela inicial (mol)	Cantidad de H <sup>+</sup> consumido, $n_H$ (mol)	Estequiometría calculada para el producto final	Valencia promedio del Mn
0.003992	0.0019	$\text{Li}_{0.76}[\text{Mn}^{3+}_{0.76}\text{Mn}^{4+}_{1.2}]\text{O}_{3.79}$	3.5961
0.003992	0.0038	$\text{Li}_{0.52}[\text{Mn}^{3+}_{0.52}\text{Mn}^{4+}_{1.32}]\text{O}_{3.56}$	3.7046
0.003962	0.0052	$\text{Li}_{0.34}[\text{Mn}^{3+}_{0.34}\text{Mn}^{4+}_{1.40}]\text{O}_{3.38}$	3.7952
0.003988	0.0064	$\text{Li}_{0.20}[\text{Mn}^{3+}_{0.20}\text{Mn}^{4+}_{1.48}]\text{O}_{3.24}$	3.8775
0.003984	0.0065	$\text{Li}_{0.19}[\text{Mn}^{3+}_{0.19}\text{Mn}^{4+}_{1.49}]\text{O}_{3.23}$	3.8820
0.003990	0.0068	$\text{Li}_{0.14}[\text{Mn}^{3+}_{0.14}\text{Mn}^{4+}_{1.5}]\text{O}_{3.18}$	3.9083
0.003975	0.0065	$\text{Li}_{0.18}[\text{Mn}^{3+}_{0.18}\text{Mn}^{4+}_{1.42}]\text{O}_{3.22}$	3.8883

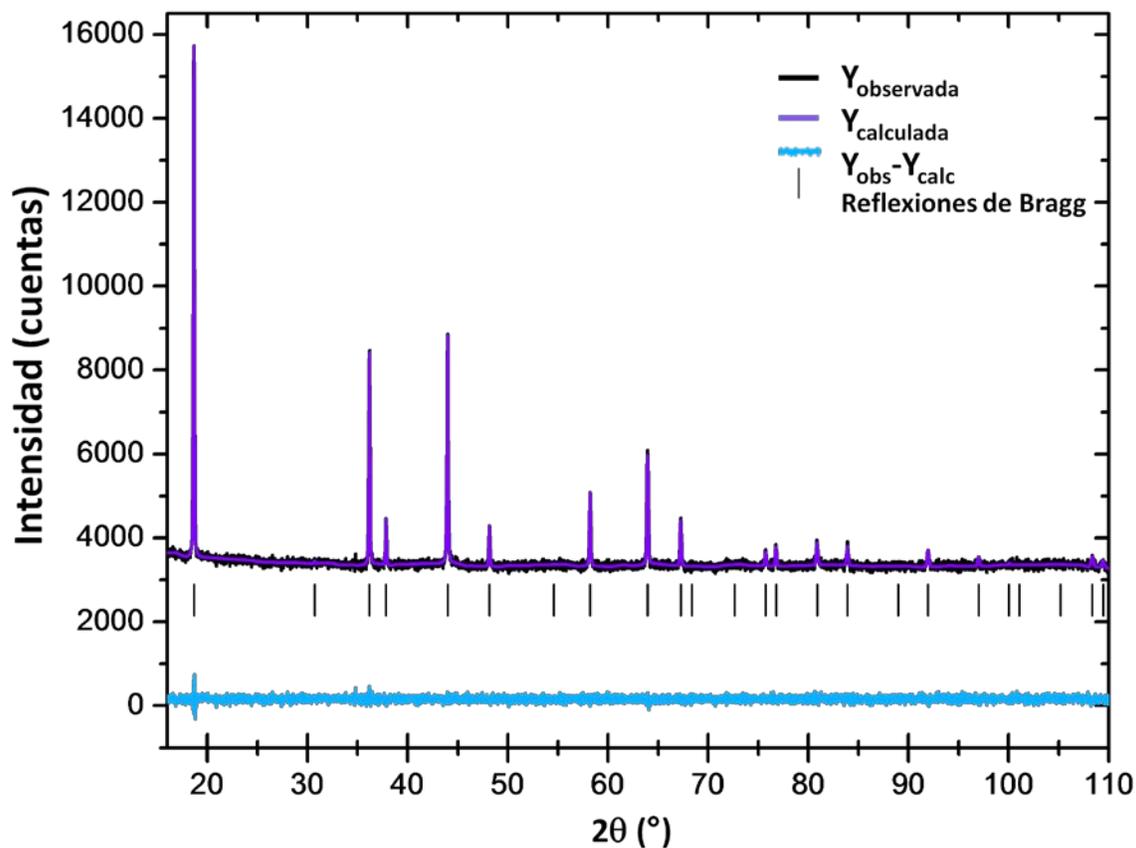


# Anexo II Refinamientos Rietveld



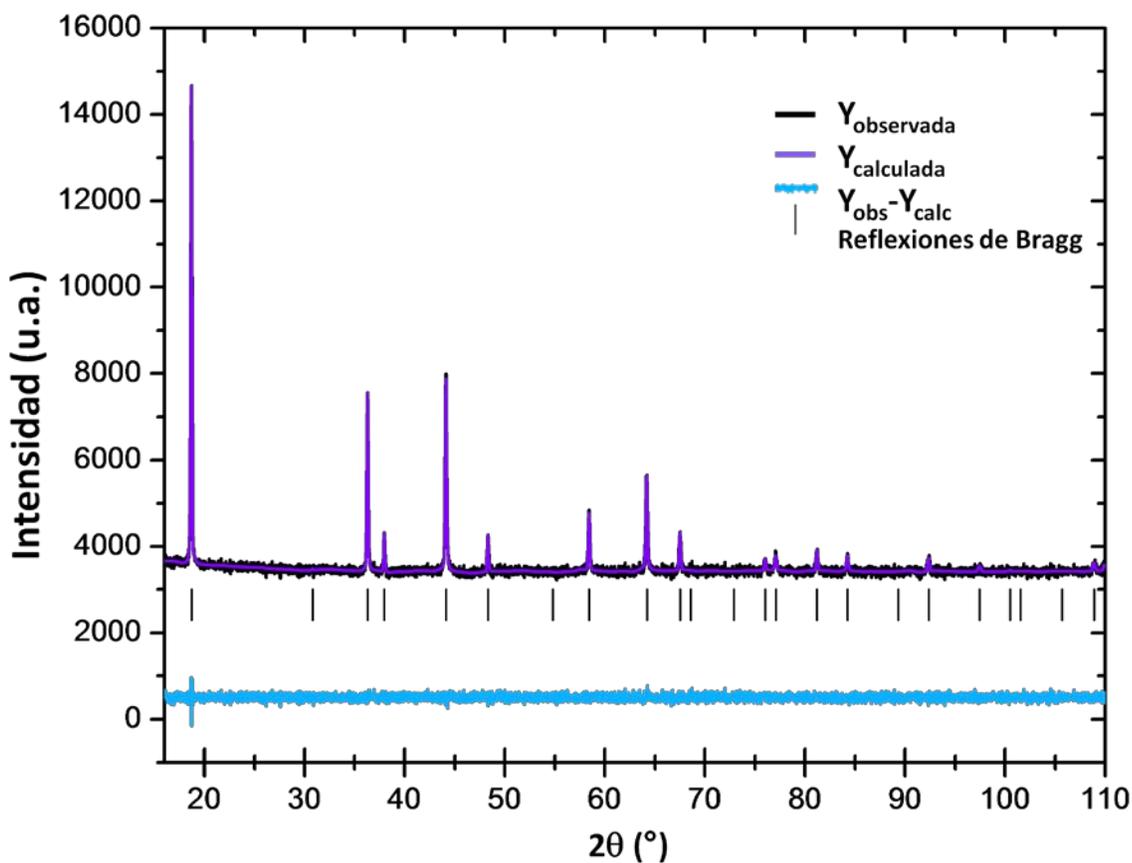
## 1. Espinela de partida, $\text{Li}_{1.07}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.0415 fijo	<b>Una fase</b> $R_{wp} = 17.4$ $\chi^2 = 0.98$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.321 (1)	0.0405 (3)	
O	32e	0.2625	0.2625	0.2625	0.6024 (2)	0.1666 fijo	



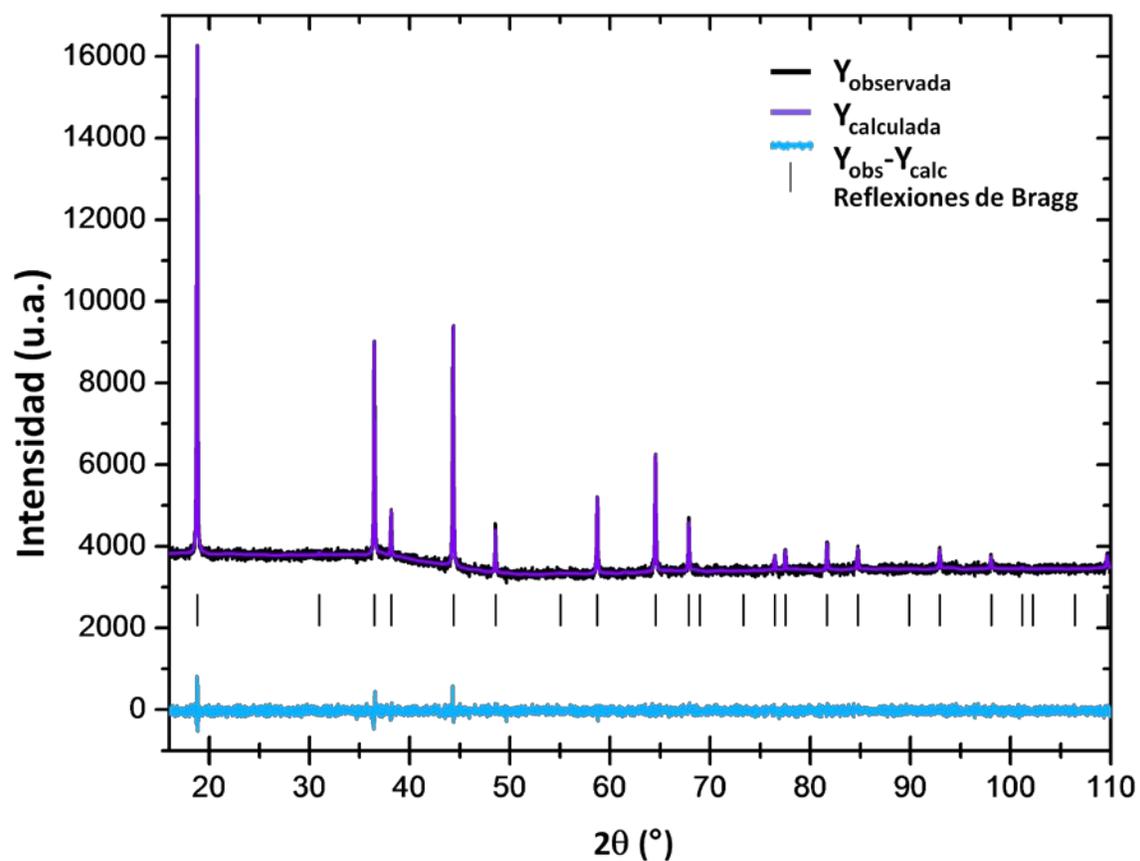
2. Muestra H0.5,  $\text{Li}_{0.91}\text{Mn}_{1.93}\text{O}_4$

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.0415 fijo	<b>Una fase</b> $R_{wp} = 21.0$ $\chi^2 = 1.04$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.832	0.041(2)	
O	32e	0.2631	0.2631	0.2631	0.26	0.1666 fijo	



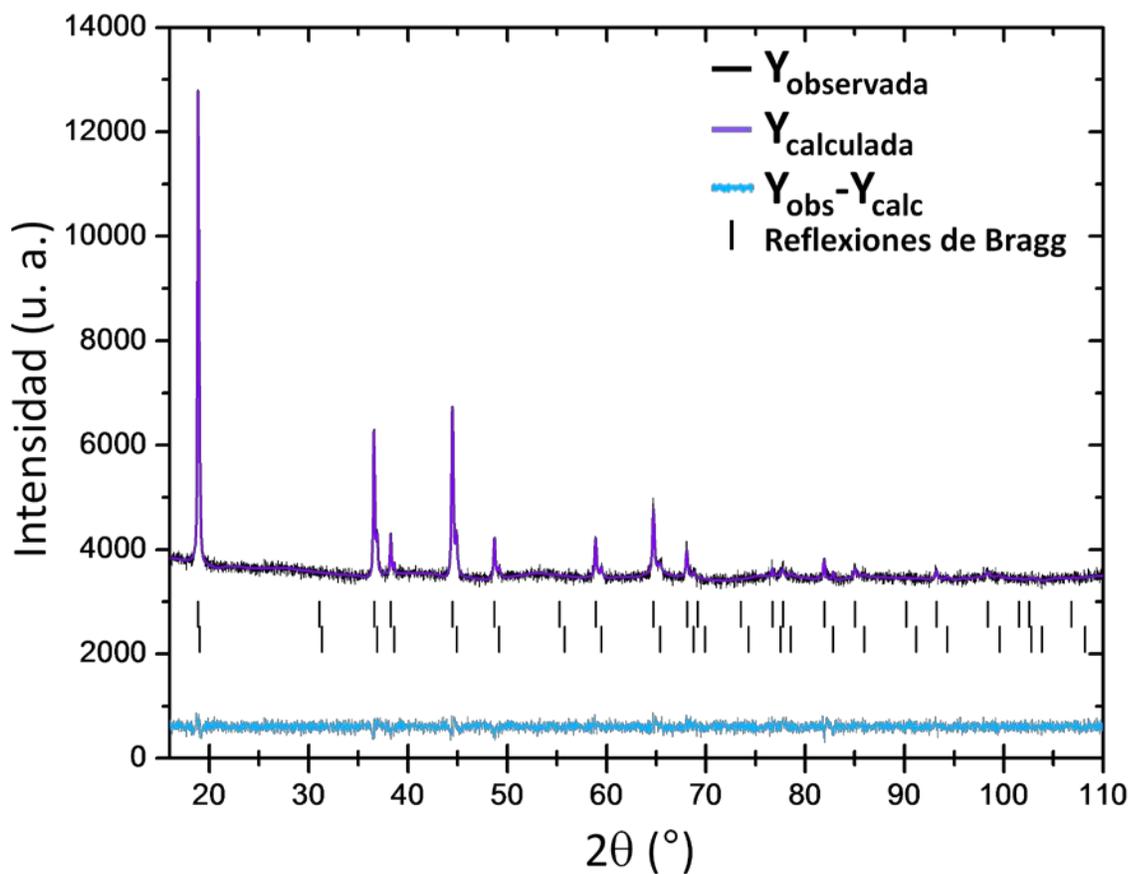
3. Muestra H1.0,  $\text{Li}_{0.84}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.0415 fijo	Una fase $R_{wp}=20.4$ $\chi^2=1.13$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.379(5)	0.0412 (2)	
O	32e	0.2625	0.2625	0.2625	0.407(2)	0.1666 fijo	



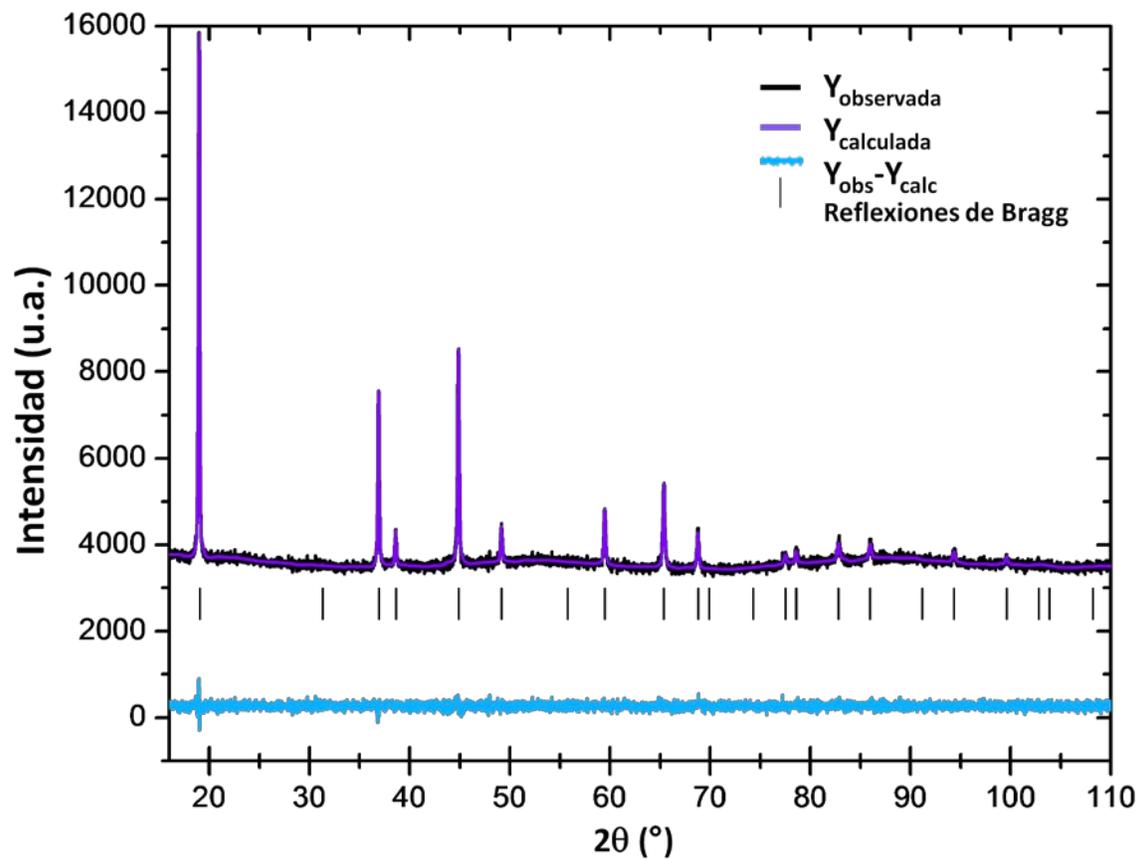
4. Muestra H1.3,  $\text{Li}_{0.46}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4$

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
<b>Primera fase <math>\text{Li}_{0.46}\text{Mn}_{2.04}\text{O}_4</math></b>							<b>dos fases</b> $R_{wp}=23.3$ $\chi^2=1.17$
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.005 fijo	
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	1.982 (1)	0.083 (2)	
O	32e	0.2566	0.2566	0.2566	0.886 (2)	0.154 (1)	
<b>Segunda fase <math>\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4</math></b>							$a = 8.0689$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	1.161 (1)	0.083 (2)	
O	32e	0.246	0.246	0.246	-----	0.155x	



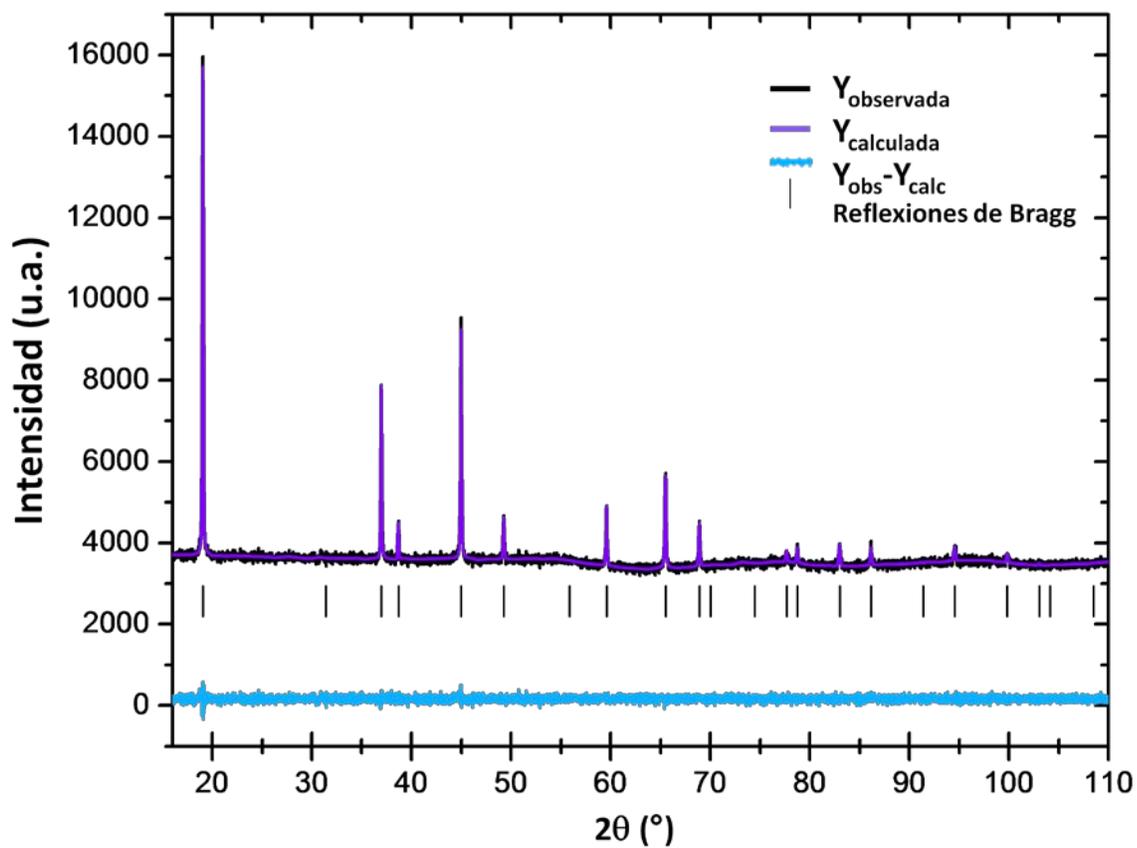
5. Muestra H1.7 ,  $\text{Li}_{0.34}\text{Mn}_{2.01}\text{O}_4$ 

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.025 fijo	Una fase $R_{wp}=19.7$ $\chi^2=1.15$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.3155 (6)	0.040 fijo	
O	32e	0.2625	0.2625	0.2625	0.537(2)	0.1666 fijo	



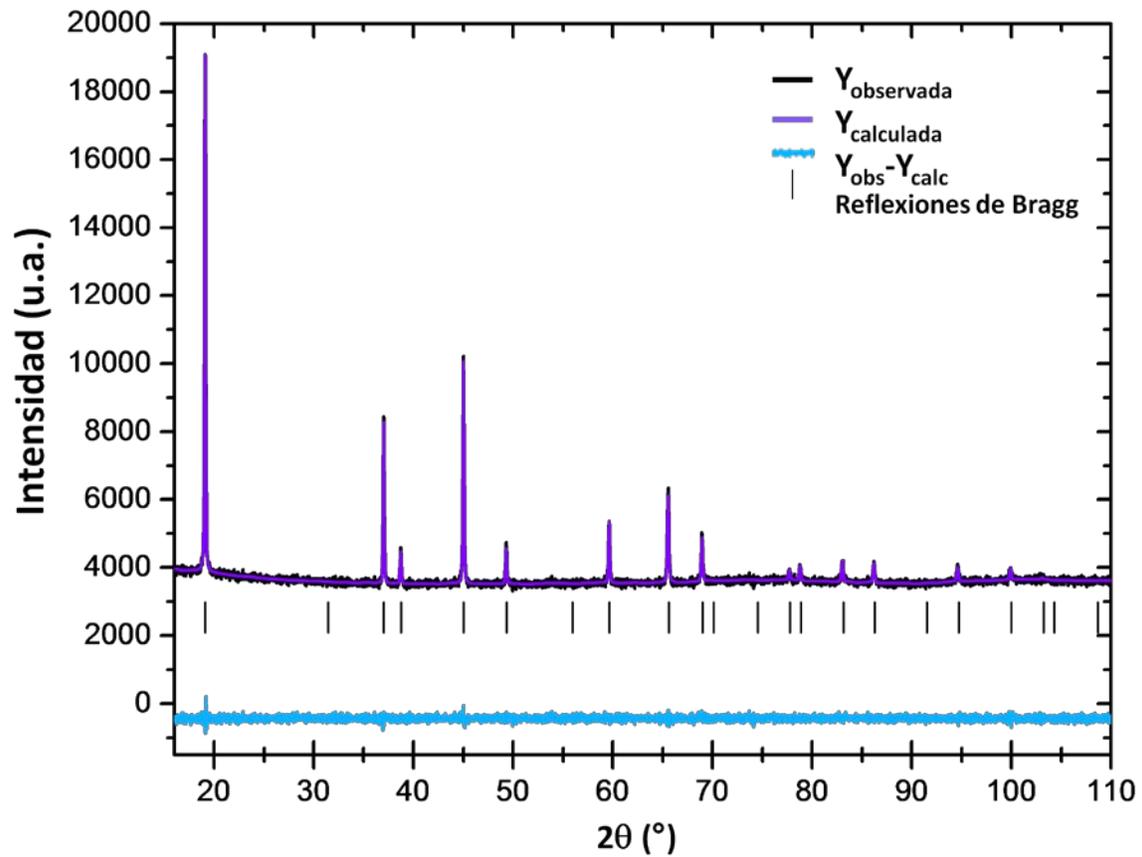
6. Muestra H2.2,  $\text{Li}_{0.24}\text{Mn}_{2.02}\text{O}_4$ 

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.001 fijo	Una fase $R_{wp}=17.0$ $\chi^2=1.05$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	0.32 (6)	0.0395 (1)	
O	32e	0.2622	0.2622	0.2622	0.47 (3)	0.1666 fijo	



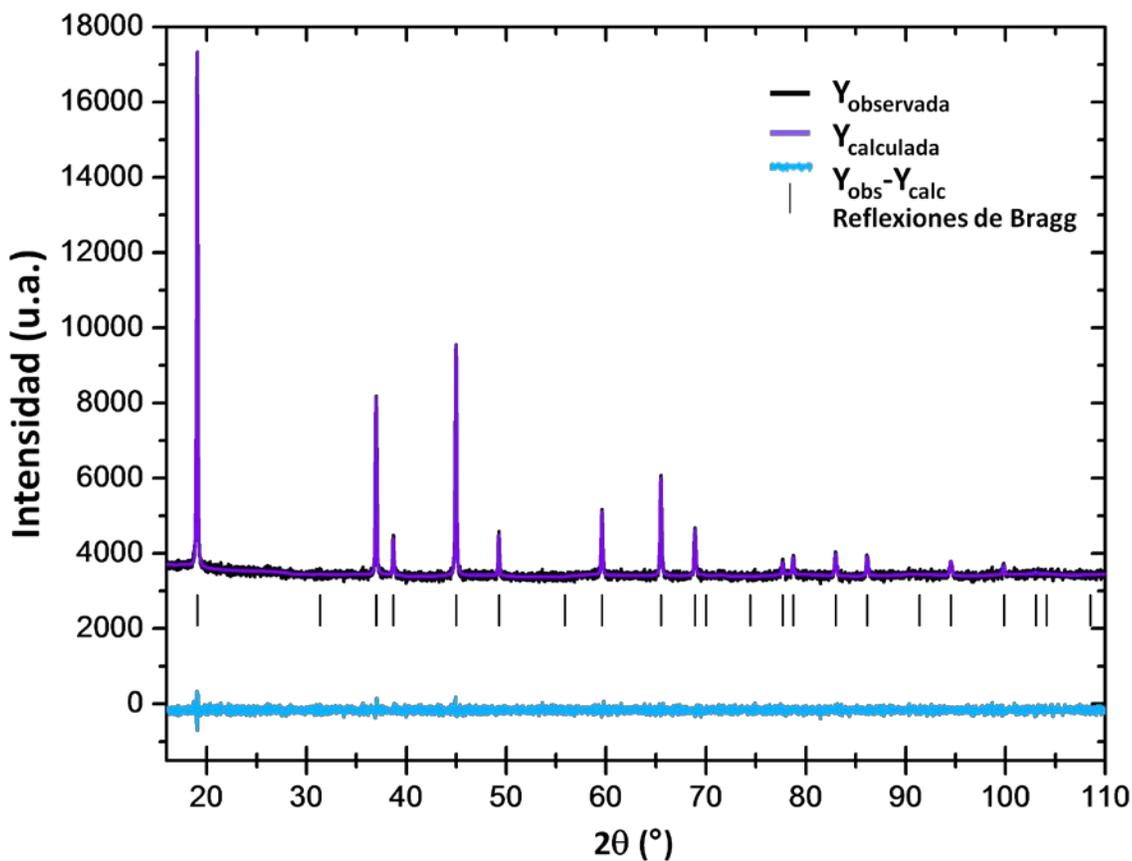
7. Muestra H2.9,  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.94}\text{O}_4$ 

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.001 fijo	<b>Una fase</b> $R_{wp}=17.5$ $\chi^2=1.02$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	-----	0.0407 (3)	
O	32e	0.2633	0.2633	0.2633	0.546 (3)	0.1666 fijo	

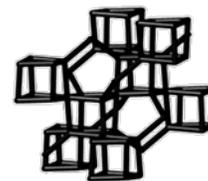


8. Muestra H3.6,  $\text{Li}_{0.22}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$

Átomo	Posición	x	y	z	B iso	Ocupación	Condiciones
Li	8a	0.125	0.125	0.125	-----	0.001 fijo	<b>Una fase</b> $R_{wp}=18.3$ $\chi^2=1.05$
Mn	16d	0.5	0.5	0.5	1.00 (2)	0.0385 (2)	
O	32e	0.2631	0.2631	0.2631	0.53 (8)	0.1666 fijo	



# Anexo III Trabajos presentados



Durante el desarrollo de la presente tesis se presentaron los siguientes trabajos:

1. XVI Escuela Internacional de Verano en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad de la Habana, Cuba, 6 - 17 julio 2009:  
Delitaci3n qu3mica del  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .  
**Araceli Romero-Nu3ñez, Alejandro Ibarra-Palos**
2. 10<sup>th</sup> European Conference on Accelerators in Applied Research and Technology, Atenas, Grecia, 13-17 septiembre 2010:  
Ion Beam Analysis of partial Lithium extraction of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by chemical delithiation.  
**E. Andrade<sup>a</sup>, A. Romero Nu3ñez<sup>b</sup>, A. Ibarra Palos<sup>b</sup>, J. Cruza, M.F. Rocha<sup>c</sup>, C. Solis<sup>a</sup>, O. G. de Lucio<sup>a</sup> and E.P. Zavala<sup>a</sup>**
3. XII Seminario Latinoamericano de An3lisis por T3cnicas de Rayos X, SARX 2010, Puebla, M3xico, 14-19 noviembre 2010:  
Chemical Delithiation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel.  
**Araceli Romero-Nu3ñez, Alejandro Ibarra-Palos**
4. 4th Meeting of the Mexican Section ECS, XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroqu3mica, Ciudad de M3xico, M3xico, 30 mayo- 3 junio 2011:  
Uso de fases tipo  $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$  como electrodos positivos para bater3as recargables de ion litio.  
**A. Romero Nu3ñez, A. Ibarra Palos**