



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUÍMICO

PRESENTA:

Enrique Torres Ramírez



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: María de las Mercedes Margarita Meijueiro**
Morosini.

VOCAL: **Profesor: Sofía Guillermina Burillo Amezcu.**

SECRETARIO: **Profesor: Alejandro Ibarra Palos.**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Margarita Chávez Martínez.**

2° SUPLENTE: **Profesor: Gustavo Tavizón Alvarado.**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: INSTITUTO DE
INVESTIGACIONES EN MATERIALES. DEPARTAMENTO DE MATERIALES
METÁLICOS Y CERÁMICOS. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ALEJANDRO IBARRA PALOS.

SUSTENTANTE:

ENRIQUE TORRES RAMÍREZ.

A mis padres y
hermano.

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por la oportunidad de crecer como persona.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México por el apoyo brindado.

Agradezco especialmente al Dr. Alejandro Ibarra Palos por su apoyo, comentarios y paciencia para realizar este proyecto.

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

A mi abuela, tíos y tías por su hospitalidad, paciencia y apoyo durante la carrera.

Contenido.	Página.
I. Introducción.	1
A. Objetivos.	3
B. Hipótesis.	3
II. Fundamentos teóricos.	4
A. Soluciones sólidas.	5
B. Estructuras cristalinas.	7
C. Compuestos cerámicos.	11
D. Cerámicos de litio.	12
E. Baterías recargables de litio.	12
F. Técnicas de caracterización.	16
a. Termogravimetría.	16
b. Rayos X.	17
a). Difracción de rayos X.	18
b). Método de polvos.	19
c). Método del estándar interno.	21
c. Microscopía electrónica de barrido.	22

III. Metodología experimental.	24
A. Síntesis.	25
B. Caracterización por difracción de rayos X.	27
C. Determinación de los parámetros de celda.	29
D. Microscopía electrónica de barrido.	31
IV. Resultados y análisis.	33
A. Síntesis.	34
B. Análisis termogravimétrico.	37
C. Difracción de rayos X.	41
D. Determinación de los parámetros de celda.	46
E. Microscopía electrónica de barrido.	54
V. Conclusiones.	59
A. Perspectivas	61
VI. Bibliografía.	62
VII. Anexos.	66
A. Anexo I. Cálculos para preparar 2 gramos de los compuestos.	67
B. Anexo II. Tarjetas JCPDS contenidas en el software.	70

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, la ciencia y la tecnología se han enfocado en desarrollar equipos que facilitan las condiciones de vida, sobre todo en lo que se refiere al uso de dispositivos portátiles tales como computadoras, cámaras, videocámaras, teléfonos celulares y otros equipos de telecomunicación, los cuales requieren de energía para su funcionamiento por lo que recientemente se ha intensificado la investigación científica sobre materiales que almacenen energía.

Entre los artefactos que cumplen dicha función se encuentran las baterías recargables de ión litio, las cuales están compuestas de materiales cerámicos que brindan una mayor eficiencia sobre otras baterías, como lo son las alcalinas, las baterías recargables de Ni-Cd y las de plomo, entre otras. El estudio de estos materiales ha sido indispensable para el avance tecnológico en distintas áreas.

Entre los materiales cerámicos para el uso en baterías recargables de ión litio se encuentra el $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, que es uno de los candidatos más prometedores para reemplazar al que actualmente se comercializa como electrodo positivo en baterías recargables de ion litio que es el LiCoO_2 , debido a que presenta una menor toxicidad, es más ligero y presenta mayor capacidad reversible.

Con esta intención, en este trabajo se prepararon y caracterizaron los compuestos cerámicos $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ a cuatro diferentes concentraciones de Co^{3+} y Ni^{3+} .

A. OBJETIVOS.

Preparar las soluciones sólidas $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ a cuatro diferentes composiciones de Ni^{3+} y Co^{3+} ($x = 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.5) y sintetizar LiNiO_2 y LiCoO_2 , que se usarán como materiales de referencia de los primeros cuatro compuestos.

Caracterizar cada una de las soluciones sólidas y las de referencia por medio de difracción de rayos X por el método de polvos y por microscopía electrónica de barrido.

B. HIPÓTESIS.

Al corregir los difractogramas con el estándar interno se obtendrán nuevos parámetros de celda para cada solución sólida, los valores de éstos van a disminuir conforme se aumente la composición en x , ya que cuanto mayor sea ésta, habrá mayor inserción de iones cobalto en la red cristalina, cuyo radio iónico es más pequeño que el de níquel.

CAPÍTULO II.

FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

A. SOLUCIONES SÓLIDAS.

Una solución sólida se forma cuando, al adicionar átomos, iones o moléculas de soluto a un material disolvente, la estructura cristalina se mantiene y no se forma ninguna otra nueva estructura. Una solución sólida es homogénea en su composición; los átomos del soluto se dispersan libre y uniformemente dentro del sólido.

En las soluciones sólidas aparecen defectos puntuales, debido al soluto, de dos tipos: sustitucionales e intersticiales. En los sustitucionales, los átomos de soluto reemplazan o sustituyen a los átomos del disolvente y solo se aprecia solubilidad considerable si ambos tipos de átomos tienen radios atómicos y electronegatividades similares y si ambos elementos tienen la misma estructura cristalina y la misma valencia.

En las soluciones sólidas intersticiales, los átomos del soluto llenan los vacíos o los intersticios atómicos del disolvente. Las posiciones intersticiales son relativamente pequeñas en los materiales metálicos que tienen factores de empaquetamiento relativamente elevados. Por consiguiente los diámetros atómicos de las impurezas intersticiales deben ser considerablemente menores que los del disolvente. Normalmente, la concentración máxima de átomos de impureza intersticiales es baja. A veces, átomos muy pequeños de impurezas

exceden del número de lugares intersticiales, lo que provoca deformaciones de red en los átomos vecinos [1,2].

Ambos tipos de solución sólida afectan las propiedades del material ya que distorsionan la estructura cristalina, al modificar los parámetros de celda y porque perturban la homogeneidad física y eléctrica del material disolvente.

B. ESTRUCTURAS CRISTALINAS.

Los materiales sólidos se pueden clasificar según la regularidad con que se sitúan unos respecto de otros, los átomos, iones o moléculas, ya sea con un orden de corto alcance o con uno de largo alcance [2]. Los materiales amorfos, como los vidrios y muchos polímeros, sólo tienen orden de corto alcance; en los materiales cristalinos, incluyendo muchos materiales cerámicos, los átomos se disponen en una situación repetitiva o periódica a lo largo de muchas distancias atómicas; es decir, tienen tanto ordenes de largo alcance como de corto, tal que al solidificar el material, los átomos se sitúan según un patrón tridimensional repetitivo, en el cual cada átomo está enlazado con su vecino más próximo. La periodicidad a largo alcance en estos materiales se describe mediante la estructura cristalina.

Una estructura cristalina está caracterizada por los parámetros de red de la celda unitaria, que es la subdivisión más pequeña de la estructura cristalina que todavía describe la estructura general de la red. Otras características incluyen el número de puntos de red y de átomos por celda unitaria; el número de coordinación de los átomos en la celda unitaria y el factor de empaquetamiento de los átomos en la celda unitaria.

La celda unitaria se elige para representar la simetría de la estructura cristalina, de modo que la posición de los átomos, iones o moléculas en el cristal se puedan representar desplazando a distancias discretas la celda unitaria a lo largo de los

ejes. De este modo la celda unitaria es la unidad estructural fundamental y define la estructura cristalina mediante su geometría y por la posición de los átomos dentro de ella.

El arreglo de los materiales cristalinos esta representado por siete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, cubico, hexagonal, y romboédrica.

La red de líneas a través de los puntos de una red espacial (figura 2.1) se divide en celdas unitarias (Ver figura 2.2). Cada celda unitaria en una red espacial es idéntica en tamaño, forma y orientación a todas las demas celdas unitarias. Esto es la base angular de que el cristal es construido por la repetición en tres dimensiones. La celda unitaria de las catorce redes espaciales se muestra en la figura 2.2. Todas las estructuras cristalinas se basan en estos catorce arreglos [3].

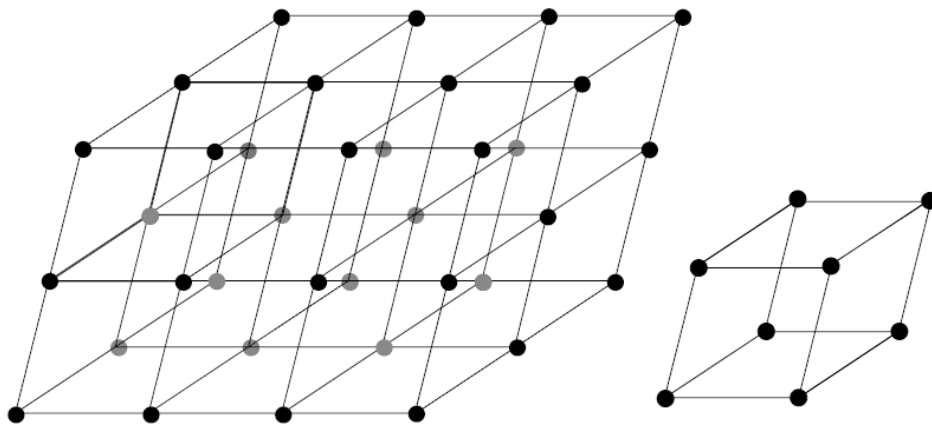


Figura 2.1. Red espacial.

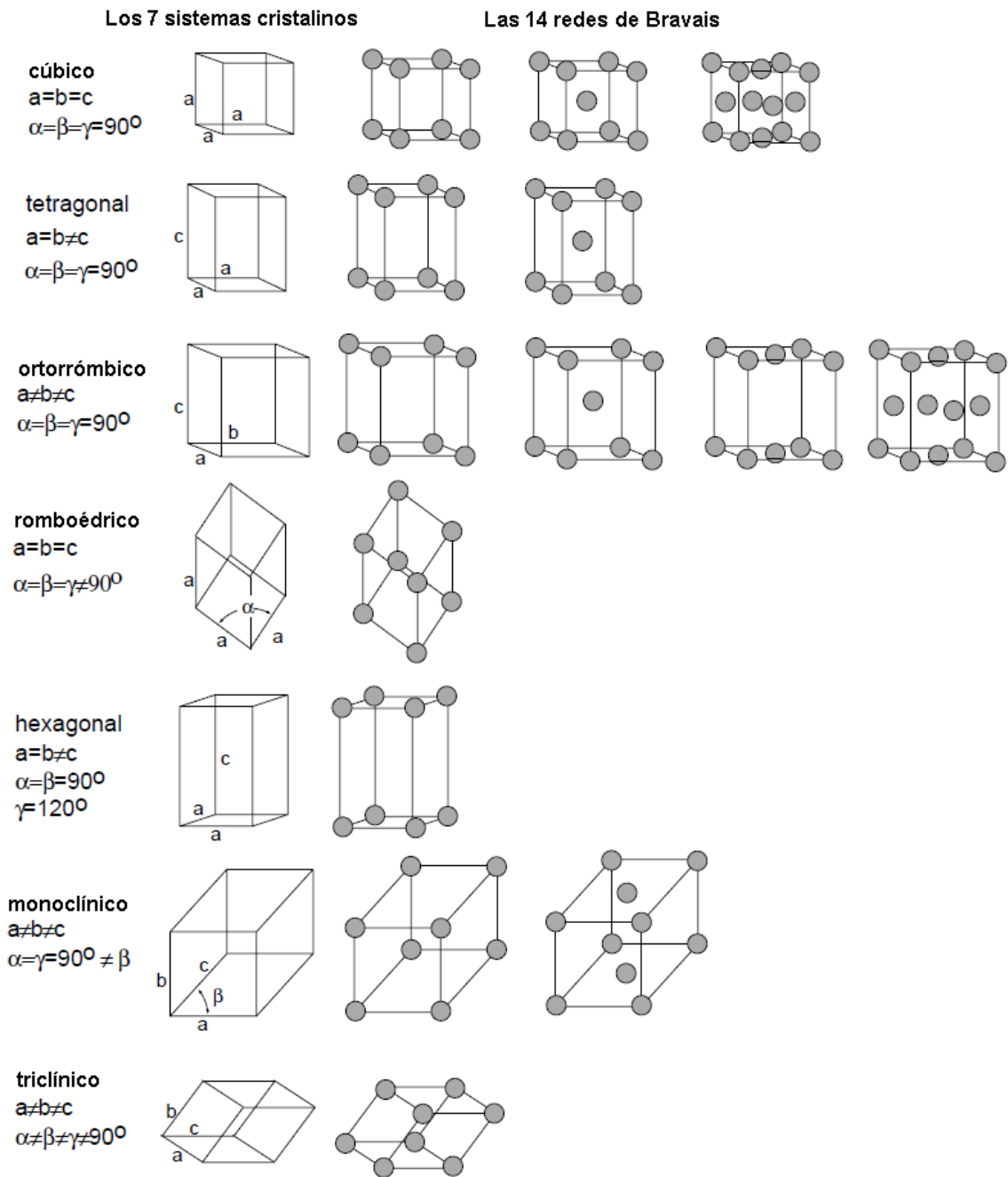


Figura 2.2. Los 7 sistemas cristalinos y las 14 redes de Bravais.

Es deseable tener un sistema de notación para especificar algún plano o dirección cristalográfica que hay dentro de un cristal o red espacial. Los índices de Miller se usan para este propósito. Estos índices se basan en la intersección del plano o cristal con los tres ejes cristalográficos, es decir, los tres ejes de la celda unitaria. Las intersecciones son medidas en términos de lo largo de la arista, borde o dimensiones de la celda unitaria que son la distancia unidad desde el origen a lo largo de los tres ejes. Se toma los recíprocos de los tres números y se reducen a los tres enteros más pequeños. Esta propiedad se conoce como la ley de los índices racionales. Las direcciones se representan escribiendo los tres números entre corchetes [3,17].

C. COMPUESTOS CERÁMICOS.

Los compuestos químicos constituidos por metales y no metales (óxidos, nitruros, carburos entre otros) pertenecen al grupo de las cerámicas. Los cerámicos se pueden dividir en dos tipos: tradicionales y avanzados. El primero de ellos incluye minerales de arcilla, cemento y vidrio. Por lo general se trata de materiales que son aislantes eléctricos y térmicos y que a elevada temperatura en ambientes agresivos son más resistentes que los metales y los polímeros. Los cerámicos son fuertes y duros, aunque también muy frágiles o quebradizos [1,4].

Los cerámicos avanzados son aquellos que se fabrican a partir de diversos materiales sintéticos con alto grado de pureza. De esta manera el estudio de los cerámicos se enfoca en la creación de materiales desarrollados para ser utilizados como capacitores, semiconductores, resistores, dispositivos piezoeléctricos, aislantes, matrices para compositos, herramientas cortantes y superconductores de alta temperatura entre otras aplicaciones. Las propiedades térmicas, magnéticas, ópticas, químicas, mecánicas y eléctricas de los cerámicos avanzados son reflejo de su estructura interna la cual es esencialmente cristalina.

D. CERÁMICOS DE LITIO.

Los cerámicos de litio son un conjunto muy amplio de materiales que se aplican en muy diferentes campos de la ciencia y de la tecnología. Tan sólo por mencionar algunos de estos campos: En la generación de vidrios refractarios; en sistemas eléctricos y electrónicos y en los últimos diez años como posibles materiales captadores de dióxido de carbono (CO₂).

Sin embargo, uno de los principales campos de la investigación de estos materiales esta relacionado con el almacenamiento de energía, siendo el estudio de materiales para baterías recargables el de mayor interés [5,6].

E. BATERÍAS RECARGABLES DE LITIO.

Actualmente las baterías recargables de litio o baterías secundarias son uno de los componentes clave para el funcionamiento de dispositivos portátiles tales como computadoras, cámaras, videocámaras, teléfonos celulares y otros equipos de telecomunicación. Entre las ventajas de este tipo de baterías es que son más ligeras y de menor tamaño, en comparación con las baterías primarias (que solo se pueden utilizar una vez) y otras baterías recargables como las de plomo, Ni-Cd y Ni-Metal-hidruro.

Una batería está compuesta de varias celdas electroquímicas que están conectadas en serie o en paralelo para proveer el voltaje y capacidad requerida. Cada celda consiste de un electrodo positivo y un electrodo negativo separadas por una solución electrolítica que contiene sales disociadas, que permite la transferencia iónica entre los dos electrodos [5,6]. Sin embargo, la palabra batería se utiliza hoy en día para referirse a las pilas, sin importar su clasificación (primarias o secundarias), ni el número de celdas electroquímicas que éstas contengan.

El principio general del funcionamiento de las baterías de litio está basado en la difusión de los iones de litio, del electrodo negativo al electrodo positivo. Para que esto se pueda realizar, el electrolito debe presentar buenas propiedades como conductor iónico, pero no debe de conducir los electrones ya que éstos se moverán a través de la conexión establecida, produciéndose la electricidad (figura 2.3).

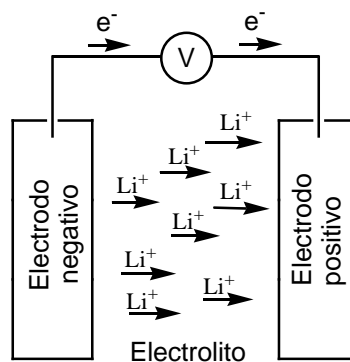


Figura 2.3. Esquema general de una batería de litio.

En el electrodo negativo de las baterías de litio secundarias, generalmente se usan materiales dentro de los cuales los iones de litio se puedan intercalar. Los electrodos negativos fabricados a base de carbón son los que presentan mejores cualidades. Un claro ejemplo es el grafito, que presenta una estructura laminar que permite que los iones de litio se intercalen dentro de su estructura.

En el electrodo positivo se usan materiales que contengan cerámicos de litio, que permiten la extracción y posterior reinserción del litio sin que estos materiales presenten cambios estructurales significativos. Por lo tanto, cuando una batería de litio se carga, los iones Li^+ son extraídos del material cerámico (electrodo positivo) y se intercalan en la estructura del electrodo negativo. Posteriormente, cuando la batería se descarga, el proceso que ocurre es la difusión de los iones Li^+ del electrodo negativo al positivo. En este momento los átomos de litio regresan a sus posiciones originales dentro de la estructura cristalina del cerámico de litio (figura 2.4).

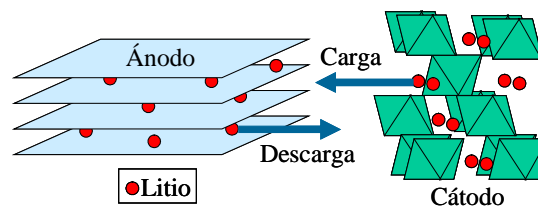


Figura 2.4. Representación de los procesos de carga y descarga de una batería de litio.

Los materiales más utilizados comercialmente como electrodo positivo son el óxido de litio y cobalto (LiCoO_2), el óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) y el óxido de litio y níquel, así como mezcla de ellos (por ejemplo $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$).

Finalmente, en el caso de los electrolitos existen diferentes tipos de materiales. Por un lado se estudian los líquidos orgánicos o iónicos, como soluciones de LiPF_6 en una mezcla de etilen- y dimetil- carbonato. Este tipo de soluciones son las que se emplean actualmente en baterías de litio. En la actualidad se realizan estudios sobre diferentes sólidos poliméricos y algunos cerámicos de litio.

Actualmente, en los tres campos existe una gran cantidad de estudios enfocados en la síntesis, caracterización y prueba de los diversos materiales para su posible uso como electrodo positivo, electrodo negativo y electrolito. [5,6]

F. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.**a. TERMOGRAVIMETRÍA.**

La termogravimetría es una técnica para medir la pérdida de masa de sustancias como una función de la temperatura o tiempo. Los resultados generalmente se presentan como un gráfico; un esquema del paso de reacción de descomposición. La muestra, generalmente unos cuantos miligramos, es calentada a una velocidad constante, típicamente en el intervalo 1 a 20 °C min⁻¹, y tiene un peso constante W_i hasta el inicio de la descomposición a la temperatura T_i . Bajo condiciones de calentamiento dinámico usualmente toma lugar sobre un intervalo de temperatura, T_i a T_f , y un segundo peso constante estabilizado es luego observado por encima de T_f , que corresponde al peso del residuo W_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia en peso ΔW son propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usados para cálculos cuantitativos de cambios de composición, etc. En contraste, la temperatura T_i y T_f depende de variables como la velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido (por ejemplo el tamaño de partícula) y la atmósfera sobre la muestra. El efecto de la atmósfera puede ser dramático, por ejemplo la descomposición de los carbonatos: en vacío, la descomposición no siempre comienza hasta por encima de 900 °C. T_i y T_f corresponde a las condiciones particulares del experimento, además, y no necesariamente, representa el equilibrio de temperaturas de descomposición [7].

b. RAYOS X.

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda corta y alta energía. Se usan para investigar la identificación de sólidos, especialmente en mezclas, en un amplio intervalo de ciencias desde la Geología hasta las forenses. Los rayos X fueron descubiertos en el año 1895 por el físico alemán Wilhelm Röntgen. Sin embargo, fue hasta el año 1913 cuando se utilizaron para determinar la localización de los átomos en el interior de los sólidos cristalinos.

Los rayos X se producen cuando una partícula cargada con suficiente energía cinética, se desacelera rápidamente, se emplean electrones como partículas cargadas. Un tubo de rayos X tiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos, se establece un voltaje alto entre los dos electrodos (20 – 50 KV) [8]. El voltaje se suministra como diferencia de potencial (alto voltaje) entre un filamento incandescente (por el que se hace pasar una corriente de bajo voltaje, unos 5 A a unos 12 V) y un metal puro (normalmente cobre o molibdeno), estableciéndose entre ambos una corriente de unos 30 mA de electrones libres. Desde el filamento incandescente (cargado negativamente) saltan electrones hacia el ánodo (cargado positivamente) provocando, en los átomos de este último, una reorganización electrónica en sus niveles de energía [8,9].

Este es un proceso en el que se genera mucho calor, por lo que los tubos de rayos X deben estar muy refrigerados.

a). DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Se puede obtener información sobre la estructura cristalina de un material utilizando difracción de rayos X. Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en el trayecto, sin embargo los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados, dando lugar al fenómeno llamado difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg: $\text{Sen } \theta = \lambda/2d_{hkl}$, donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz [8].

Cuando el material se prepara en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado

para satisfacer adecuadamente la ley de Bragg. Por tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo 2θ en relación con el haz incidente [8,9].

b). MÉTODO DE POLVOS.

La mayoría de las veces no se dispone de cristales adecuados para realizar un experimento de difracción de rayos X de monocristal, en este caso se utiliza el método de polvos. Es una técnica muy útil para el reconocimiento de especies sólidas y también para estudiar numerosos procesos que afectan a las fases sólidas.

Para realizar el difractograma de polvos hay que moler el material hasta obtener un polvo fino. La orientación de los microcristales debe ser aleatoria. El portamuestras se hace girar, a un ángulo, con el fin de que el haz monocromático incida sobre la muestra en un intervalo que permita registrar las reflexiones. Cuando un determinado plano reticular sea capaz de producir reflexiones que cumplan la condición de Bragg, se producirá un pico en el difractograma, correspondiente a un determinado valor del ángulo (2θ) [8,10].

En un difractograma de polvos se obtiene un listado de picos de difracción, junto con su intensidad, en función del ángulo 2θ (ángulo de incidencia más ángulo de reflexión).

Para cada sustancia hay una ficha en que se dispone, entre otros datos, del listado de picos de difracción. Esto sirve para comparar con el correspondiente a la muestra que se está estudiando.

c). MÉTODO DEL ESTÁNDAR INTERNO.

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

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

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

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

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

Con los valores de $\Delta 2\theta$ se traza la curva de corrección $\Delta 2\theta$ vs θ que es utilizada finalmente para interpolar los valores correctos de 2θ del material de interés [11].

c. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

El examen microscópico es una herramienta útil para el estudio de la textura, topografía y características superficiales de materiales; características de hasta diez micrómetros de tamaño y puede ser, debido a la profundidad del foco de los instrumentos del SEM. La imagen resultante tiene una calidad tridimensional definida [5].

El microscopio electrónico de barrido está compuesto de un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de vacío. El haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra de punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT).

El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

Naturaleza de la interacción: Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas son captadas por detectores diferentes.

Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

La superficie debe ser eléctricamente conductora, independientemente de que éste o no pulida y atacada. Son posibles aumentos de 10 a 50000 diámetros, con gran profundidad de campo. Un microscopio electrónico de barrido está equipado con accesorios con los que se puede conseguir el análisis químico elemental cualitativo y semicualitativo de áreas superficiales muy localizadas.

CAPÍTULO III.

METODOLOGÍA

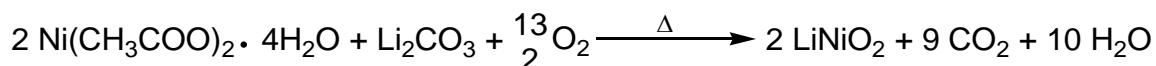
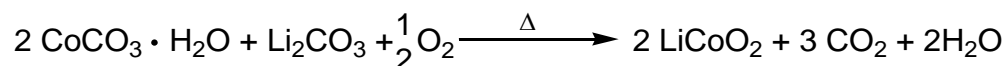
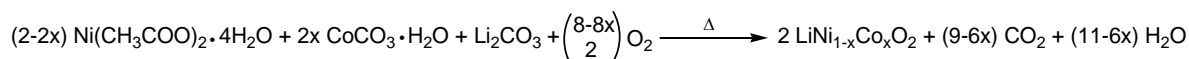
EXPERIMENTAL.

En este capítulo se hace hincapié al procedimiento experimental que se llevó a cabo. Se menciona el proceso de síntesis, la caracterización cristaloquímica y microestructural y por último la determinación de los parámetros de celda para cada solución sólida.

A. SÍNTESIS.

Se plantearon 3 reacciones para obtener seis soluciones sólidas. La primera reacción que se planteó fue para sintetizar 4 soluciones sólidas con fórmula general: $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, en donde $x = 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$. La segunda y tercera reacción fue para obtener los compuestos LiCoO_2 y LiNiO_2 , los cuales se utilizaron como materiales de referencia de los cuatro primeros compuestos.

Las reacciones planteadas correspondientes son:



Las materias primas que se usaron para la síntesis de las seis soluciones sólidas son el Li_2CO_3 (99%), $\text{CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%) y $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (98%). Éstos se pesaron en cantidades estequiométricas para preparar 2 gramos de cada compuesto.

Las cantidades teóricas de los reactivos que se deben pesar se muestran en la tabla 3.1, mientras que los cálculos se presentan en el anexo I.

Tabla 3.1. Masas teóricas de reactivos para preparar 2g de cada solución sólida.

Materia Prima	Cantidad de muestra					
	x = 0.125	x = 0.25	x = 0.375	x = 0.5	LiNiO ₂	LiCoO ₂
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	4.4418 g	3.8202 g	3.1727 g	2.5444 g	5.0960 g	-----
CoCO ₃ ·H ₂ O	0.3841 g	0.7007 g	1.0477 g	1.4003 g	-----	2.7979 g
Li ₂ CO ₃	0.7536g	0.7562 g	0.7536 g	0.7554 g	0.7566 g	0.7547 g

Hechos los cálculos se procedió a pesar cada materia prima y mezclarlas homogéneamente en un mortero de ágata.

Posteriormente, una parte de cada mezcla (mg) se separó para realizar pruebas termogravimétricas y al resto de la mezcla se le sometió a diferentes tratamientos térmicos en un horno eléctrico, figura 3.1, (de acuerdo a los análisis termogravimétricos) y tiempo de reacción. Estas temperaturas y tiempos de reacción fueron de 250 °C por 12 horas, 450 °C por 12 horas y 750 °C por 6

horas, con un rampa para los dos primeros tratamientos de 1 °C por minuto y para el tercero de 3 °C por minuto.



Figura 3.1. Horno eléctrico modelo Furnace 47900.

Para determinar la masa que quedó al final de los tres tratamientos térmicos, se realizó una diferencia de masas entre el crisol con la muestra después del tratamiento menos la masa del crisol vacío.

B. CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La caracterización de las seis soluciones diferentes se llevó a cabo por medio de la difracción de rayos X por el método de polvos (equipo Siemens D-5000), figura 3.2. La preparación de la muestra se hizo pulverizando la muestra en un mortero ágata hasta obtener un polvo fino, a éste se le colocó en un portamuestras de vidrio y fue compactada de manera que no se desprendiera. Posteriormente la muestra se caracterizó por difracción de rayos X, en un intervalo 2θ entre 15° y

70° con las condiciones empleadas de 34KV, 25mA, un tamaño de paso de 0.020° y tiempo de conteo 1.2 s.

En algunos difractogramas de los compuestos se observaron señales de impurezas en la síntesis de las soluciones sólidas, como lo es el carbonato de litio, a éstas muestras se les dieron los tratamientos térmicos necesarios para obtener la fase pura, ya sea manteniendo la misma temperatura o aumentando ésta, tomando en cuenta que no hay que elevarla demasiado debido a que el litio sublima a altas temperaturas (850°C – 900°C).



Figura 3.2. Equipo de difracción de rayos X, Siemens D-5000.

C. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA.

Un vez que se caracterizaron las soluciones sólidas y éstas se encontraron puras, se procedió a determinar los parámetros de celda de cada una de las seis soluciones sólidas, para ello, se tuvo que preparar seis muestras, cada una correspondiente a cada compuesto, las cuales contenían un 20% en masa de KCl (estándar interno) secado a 120 °C durante 4 horas en una mufla. Los componentes se mezclaron en un mortero de ágata hasta que se homogeneizaron, luego se montaron en un portamuestras de vidrio y se compactó el polvo, ya por último se midieron por difracción de rayos X (en el equipo Siemens-D5000) en un intervalo 2θ entre 15° y 90°, con las condiciones empleadas de 34KV, 25mA, un tamaño de paso de 0.020° y tiempo de conteo 12 segundos.

Para la corrección de los difractogramas, se hizo coincidir los picos correspondientes al KCl con las líneas patrón contenidas en las tarjetas JCPDS. Finalizado este paso se procedió a realizar los refinamientos de celda para cada muestra sintetizada, que en todos los casos se refinaron los parámetros a y c .

El refinamiento de los parámetros de celda de las seis soluciones sólidas se llevó a cabo con la ayuda de un programa de cómputo llamado CELREF V3.

El programa funciona introduciendo los valores de los ángulos de Bragg de las reflexiones experimentales. Para ello es posible utilizar la herramienta de medición directa del difractograma con que cuenta éste.

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

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

Finalmente se realiza el refinamiento, los parámetros involucrados son ajustados hasta que la diferencia entre el diagrama teórico y el experimental sea mínima [7].

D. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo en un equipo Leica - Cambridge StereoScan440. Para la preparación de la muestra, una pequeña cinta adhesiva de carbón se adhirió al portamuestras (figura 3.3) y luego se colocó una pequeña cantidad de muestra en la cinta a la que se fijó.



Figura 3.3. Portamuestras para microscopía electrónica de barrido.

Para poder llevar a cabo la medición fue necesario dar un recubrimiento de oro a cada muestra, con el fin de que éstas presentaran buena conducción eléctrica para obtener imágenes claras.

El recubrimiento se llevó a cabo en un equipo de ionización modelo JFC1100.

El recubrimiento se basa en la ionización de átomos de oro en vacío y alto voltaje, la fuente es una pastilla de oro de alta pureza. Las muestras fueron colocadas dentro de la cámara de vacío alrededor de la pastilla de oro. El tiempo de exposición de las muestras fue alrededor de dos minutos.

Después de preparar las muestras, se observaron en el microscopio electrónico de barrido a diferentes aumentos 2, 5, 10, 25 y 50 K X.

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y ANÁLISIS.

En este capítulo se analizarán los resultados que se obtuvieron. Primero se habla del proceso de síntesis para cada solución sólida, mostrando las cantidades de producto que se obtuvo para cada una de ellas después de los tratamientos térmicos. Posteriormente se muestran las gráficas del análisis termogravimétrico para las cuatro soluciones sólidas a diferentes concentraciones. Luego se hace referencia a la caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos junto con la determinación de los parámetros de celda y por último se presenta las imágenes observadas por microscopía electrónica de barrido de todos los compuestos sintetizados.

A. SÍNTESIS.

Primeramente se muestra en la tabla 4.1 la cantidad de reactivos que se utilizó para preparar cada una de las seis soluciones sólidas.

Tabla 4.1. Cantidad de masa de reactivos tomados para preparar 2 g de cada solución sólida.

Materia Prima	Muestras				Muestras de referencia	
	x = 0,125	x = 0,25	x = 0,375	x = 0,5	LiNiO ₂	LiCoO ₂
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	4.4418 g	3.8207 g	3.1731 g	2.5446 g	5.0998 g	-----
CoCO ₃ ·H ₂ O	0.3481 g	0.7007 g	1.0477 g	1.4004 g	-----	2.7990 g
Li ₂ CO ₃	0.7536 g	0.7565 g	0.7536 g	0.7555 g	0.7584 g	0.7589 g

Después de pesar se mezcló y se dieron los diferentes tratamientos térmicos a las soluciones sólidas. Cabe señalar que para la muestra $x = 0.125$ necesitó de tres tratamientos térmicos para la obtención de la fase a la temperatura de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas, ya que los difractogramas mostraban la presencia de carbonatos en el compuesto.

Para las muestras $x = 0.375$ y 0.5 se les tuvo que dar otros dos tratamientos térmicos extras a la temperatura de síntesis que fue de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 horas para lograr obtener estos compuestos puros que al igual que en el caso anterior, no se eliminaba por completo a los carbonatos. Para el compuesto LiNiO_2 se le dió cuatro tratamientos térmicos a 750°C durante 12 horas pero no se logró obtenerlo puro ya que el difractograma señalaba la presencia de carbonatos, por lo que se necesitó dar un quinto tratamiento térmico aumentando la temperatura y tiempo de reacción a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 18 horas. Y Para el caso del LiCoO_2 se agregó un exceso del 5% de Li_2CO_3 (0.0387g), indispensable para evitar la formación de Co_3O_4 ya que con el difractograma obtenido se observaron las señales correspondientes a esta impureza, este compuesto se sintetizó a 750°C durante 8 horas

Después de terminar todos los tratamientos térmicos, se obtuvieron las seis soluciones sólidas planteadas al inicio de este proyecto, todos ellos poseen la misma característica en cuanto a coloración, todos son polvos negros (figura 4.1).

La masa final para cada solución sólida se muestra en la tabla 4.2.



Figura 4.1. Polvos de las seis soluciones sólidas.

Tabla 4.2. Cantidad de masa obtenida para cada solución sólida después de los tratamientos térmicos.

Muestra	Masa de las soluciones sólidas	Rendimiento
$x = 0,125$	1.3715 g	68.58 %
$x = 0,25$	1.8966 g	96.07 %
$x = 0,375$	1.8324 g	91.62 %
$x = 0,5$	1.9090 g	95.50 %
LiNiO_2	1.7961 g	89.76 %
LiCoO_2	1.9410 g	97.21 %

Como se puede observar, en todas la muestras se obtienen una cantidad cercana a los dos gramos, es decir presentan un buen rendimiento, a excepción de la muestra $x = 0.125$ en la que hay menor cantidad de ésta debido a que hubo una mala manipulación de éste al momento de pulverizarlo después de cada uno de los tratamientos térmicos.

B. ANALISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.

Los termogramas obtenidos para cada mezcla de reacción se presentan en las figuras 4.2 – 4.5, mostrándolo en orden ascendente de acuerdo a la concentración.

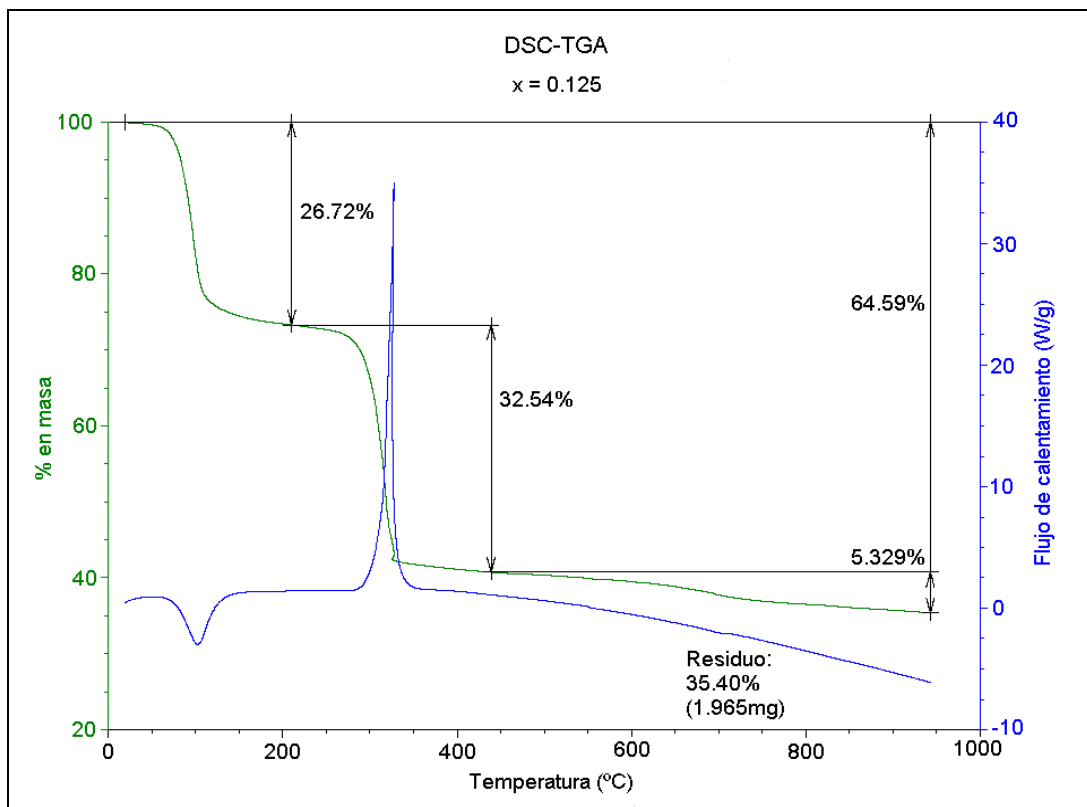


Figura 4.2. Termograma para la muestra x = 0.125.

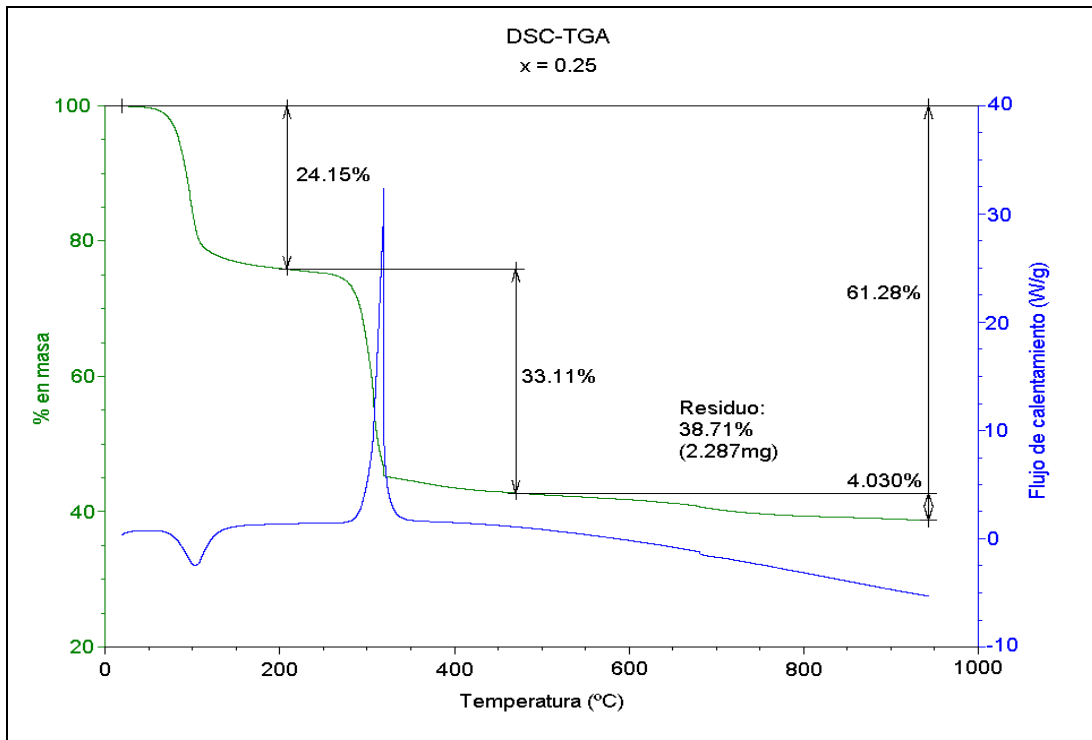


Figura 4.3 Termograma para la muestra x = 0.25.

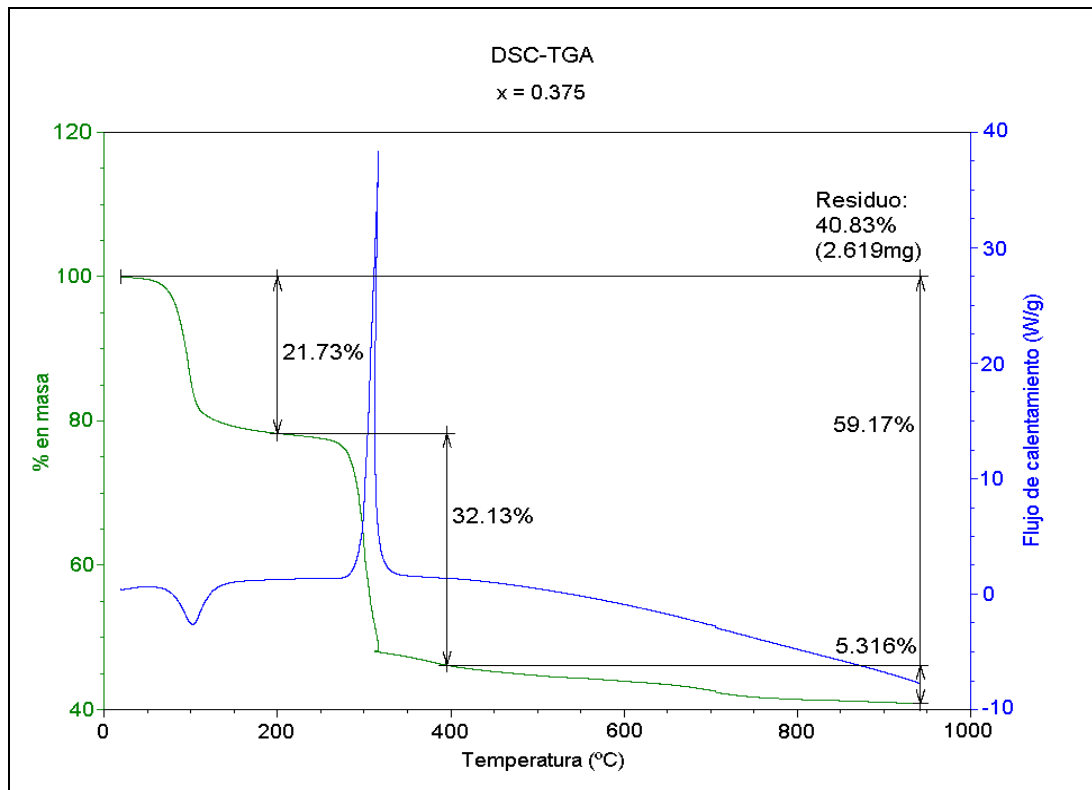


Figura 4.4 Termograma para la muestra x = 0.375.

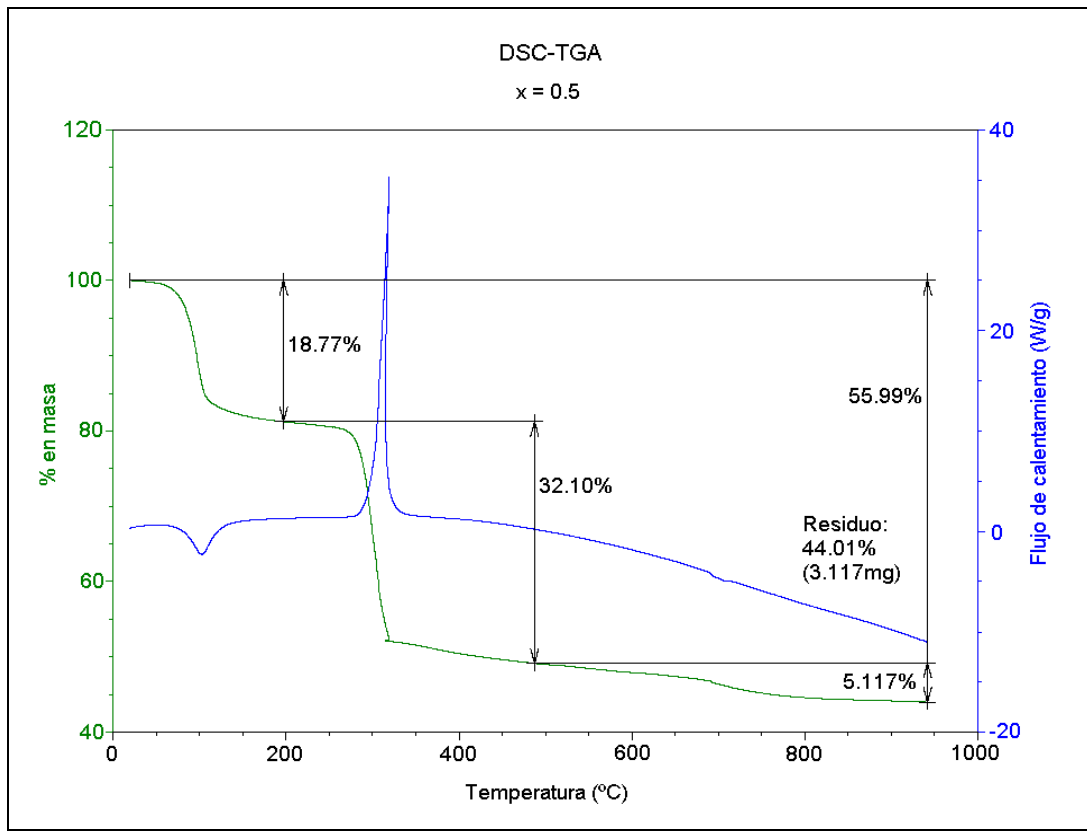


Figura 4.5. Termograma para la muestra x = 0.5.

Para los cuatro termogramas se observa que a los 100 °C aproximadamente hay pérdida de masa, esto es debido al desprendimiento del agua y a la descomposición de los acetatos en CO_2 siendo este un proceso endotérmico. Otra pérdida de materia ocurre alrededor de los 300 °C que corresponde a un proceso exotérmico y este se debe a la descomposición de los carbonatos en CO_2 . Por último a los 700 °C aproximadamente ocurre una última pérdida de materia, esto es debido posiblemente al poco carbonato de litio que aún no reaccionaba.

Estos termogramas nos permiten tomar la decisión para dar los tratamientos térmicos adecuados a las mezclas de reacción y obtener las soluciones sólidas deseadas. Las temperaturas a las que se sometieron las mezclas de reacción, como se indicó en la metodología, fueron de 250 °C, 450 °C y 750 °C, esto aunado a que se debe tener un control adecuado de la temperatura para prevenir el desprendimiento violento de CO₂, y con ello evitar de que haya pérdida de materia por algún derrame que pudiera ocurrir en el crisol en caso de realizar un calentamiento brusco.

C. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los resultados de difracción de rayos X para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ a cuatro diferentes concentraciones se presentan en la figura 4.6, en donde la solución con $x = 0.125$ se presenta en la parte inferior siguiéndole la de $x = 0.25$, 0.375 y $x = 0.5$ que se encuentra en la parte superior.

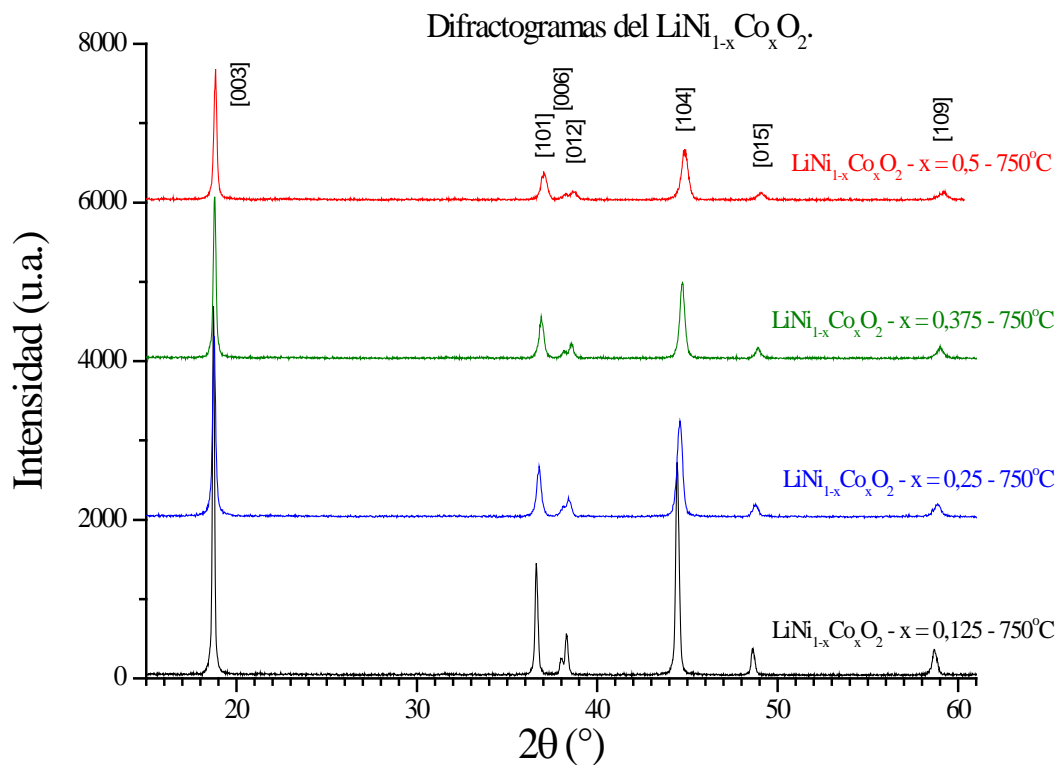


Figura 4.6. Difractogramas de los 4 diferentes compuestos de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

Los cuatro difractogramas para las soluciones sólidas $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, (figura 4.6), con $x = 0.125, 0.25, 0.375$ y 0.5 , indican la formación de la fase que se desea, ya que los picos obtenidos coinciden con las líneas patrón indicadas en la tarjeta JCPDS 01-087-1564 (anexo II) contenidas en el software del difractómetro ya que este cuenta con acceso a la base de datos Joint Committee for powder Diffraction Standards (JCPDS) del International Centre for Diffraction Data (ICDD).

En lo que respecta a la pureza de las soluciones sólidas se observa que éstos ya no presentan señales de alguna impureza, es decir, no se observan picos correspondientes a otras fases, como lo pueden ser los carbonatos ó algún óxido metálico.

Si se hace un acercamiento a los picos más intensos de las soluciones sólidas (figura 4.7), se observa el desplazamiento de estos picos hacia la derecha, esto nos indica la disminución en los parámetros de celda a medida que se aumenta la concentración de x ó la concentración de cobalto, revelando de esta forma la inserción de átomos de Co en la red cristalina.

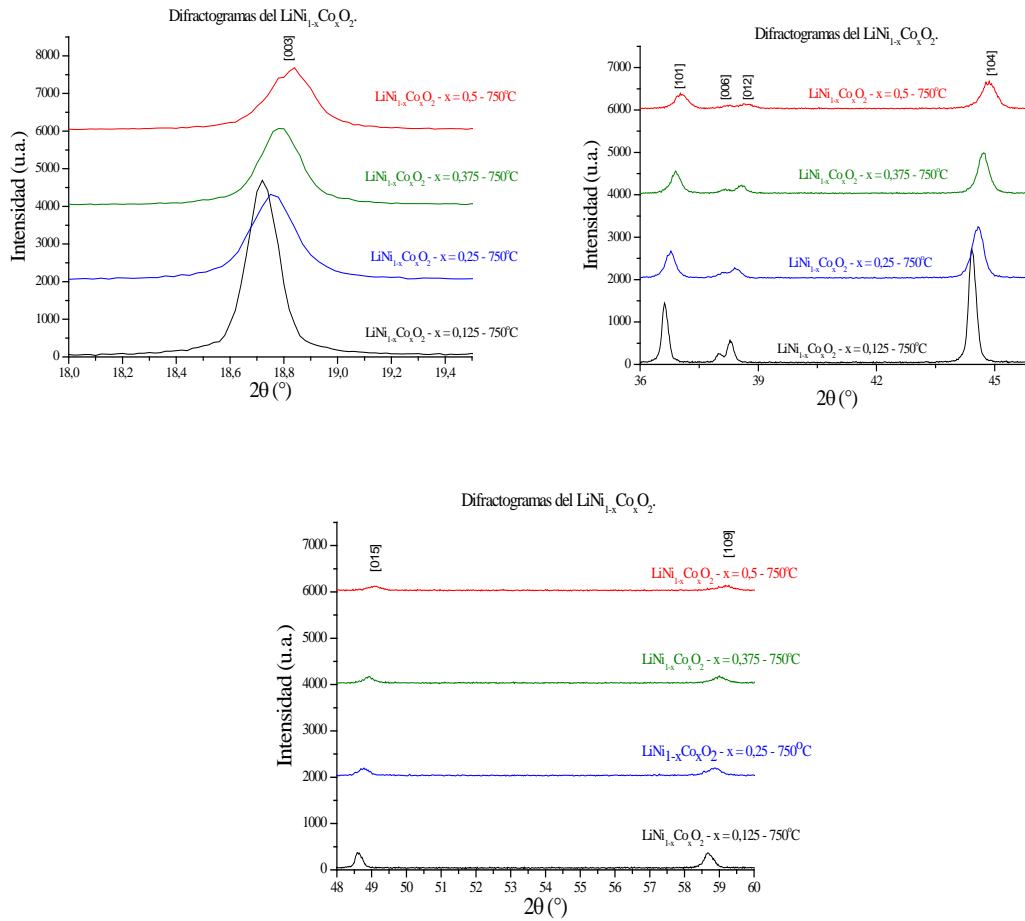
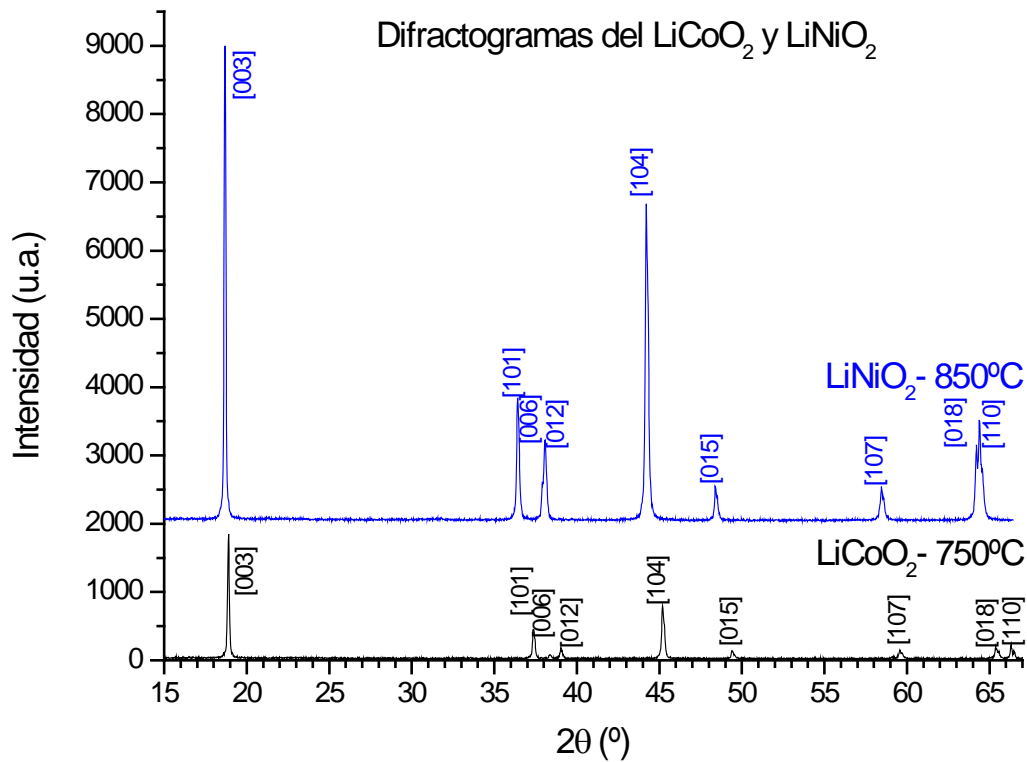


Figura 4.7. Acercamiento de los picos más intensos de los difractogramas de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

Por otra parte, en la figura 4.8 se muestran los difractogramas para los compuestos de referencia, donde x vale 1 y 0, LiNiO_2 y LiCoO_2 . De igual manera que en los difractogramas anteriores se observa la formación de la fase deseada ya que los picos obtenidos concuerdan con los ángulos que vienen reportados en las tarjetas JCPDS 00-009-0063 y 00-0450-0653 respectivamente, que se encuentran en el software del difractómetro (anexo II). A su vez estos difractogramas revelan la ausencia de impurezas o reactivos, por lo que se encuentran puros.

Figura 4.8. Difractogramas del LiNiO_2 y LiCoO_2 .

Hay que hacer notar que para la síntesis del LiNiO_2 , se sometió a varios tratamientos térmicos a 750 °C pero los difractogramas revelaban la presencia de carbonatos, por lo que se tuvo que aumentar la temperatura de síntesis a 850 °C, de esta manera se logró eliminar esta impureza y se obtuvo el compuesto deseado sin otras fases.

En cambio para la obtención del LiCoO_2 , no se lograba obtener el compuesto puro, debido a la formación de la fase Co_3O_4 . Para resolver este problema, se tuvo que agregar un exceso del 5% en mol de Li_2CO_3 , de esta forma se logró evitar la formación de este óxido de cobalto y obtener la solución sólida pura, ya que esta materia prima se encontraba hidratada y esto no fue tomado en cuenta en la elaboración de los cálculos al determinar la cantidad de masa de éste reactivo.

D. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CELDA.

Después de realizar las pruebas para determinar la cantidad de KCl que deben llevar las muestras, se decidió que el porcentaje en masa del estándar interno fuera del 20% ya que los picos del KCl fueron los óptimos con respecto a los picos de las soluciones sólidas y llevar a cabo la corrección de los difractogramas. Para realizar estas pruebas se tomó a la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.125$.

Durante estos ensayos se observó en los difractogramas señales correspondientes al Li_2CO_3 (figura 4.9), suceso que fue extraño ya que no se sabía sobre este acontecimiento de la descomposición de las muestras, pero al investigar sobre este tema en artículos relacionados, se logró entender que este tipo de soluciones sólidas se descomponen al estar en contacto con el CO_2 del aire o al ser sometidas a una corriente de éste [13,14]. Este suceso se debe a la inestabilidad del Ni^{3+} que se reduce muy fácilmente a Ni^{2+} .

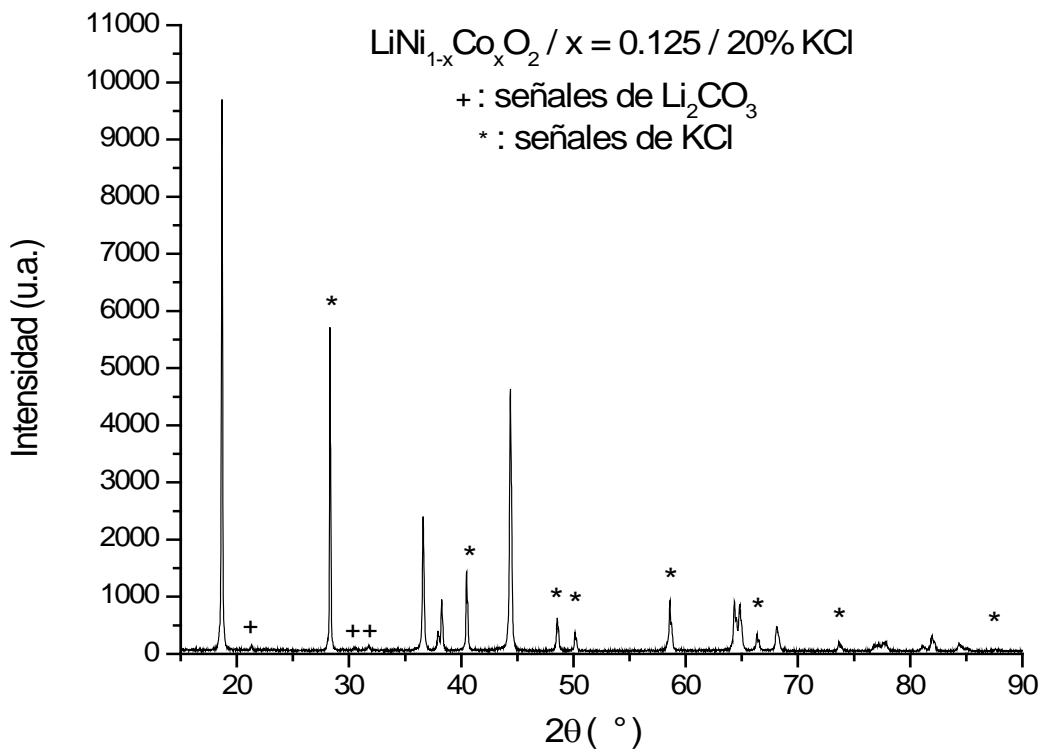


Figura 4.9. Difractograma del LiNi_{1-x}Co_xO₂, x = 0.125 con 20% KCl. Los * muestran las señales de KCl y los + indican la señales del Li₂CO₃.

Para que las muestras estuvieran nuevamente puras fue necesario darles a todas ellas un nuevo tratamiento térmico a las temperaturas correspondientes a las que fueron sintetizados, es decir, para las soluciones sólidas LiNi_{1-x}Co_xO₂ y LiCoO₂ a la temperatura de 750 °C y para el LiNiO₂ a 850 °C para que no se provoque alguna modificación en las partículas ó parámetros.

Una vez obtenidos los difractogramas con el estándar interno, se procedió a corregirlos con ayuda del software del difractómetro. Ya corregidos se procedió a realizar el refinamiento de los picos corregidos para cada una de las soluciones sólidas con ayuda de un programa llamado CELREF V3, siguiendo las indicaciones de la metodología. En la figura 4.10 y 4.11 se muestran los difractogramas ya corregidos para todas las muestras.

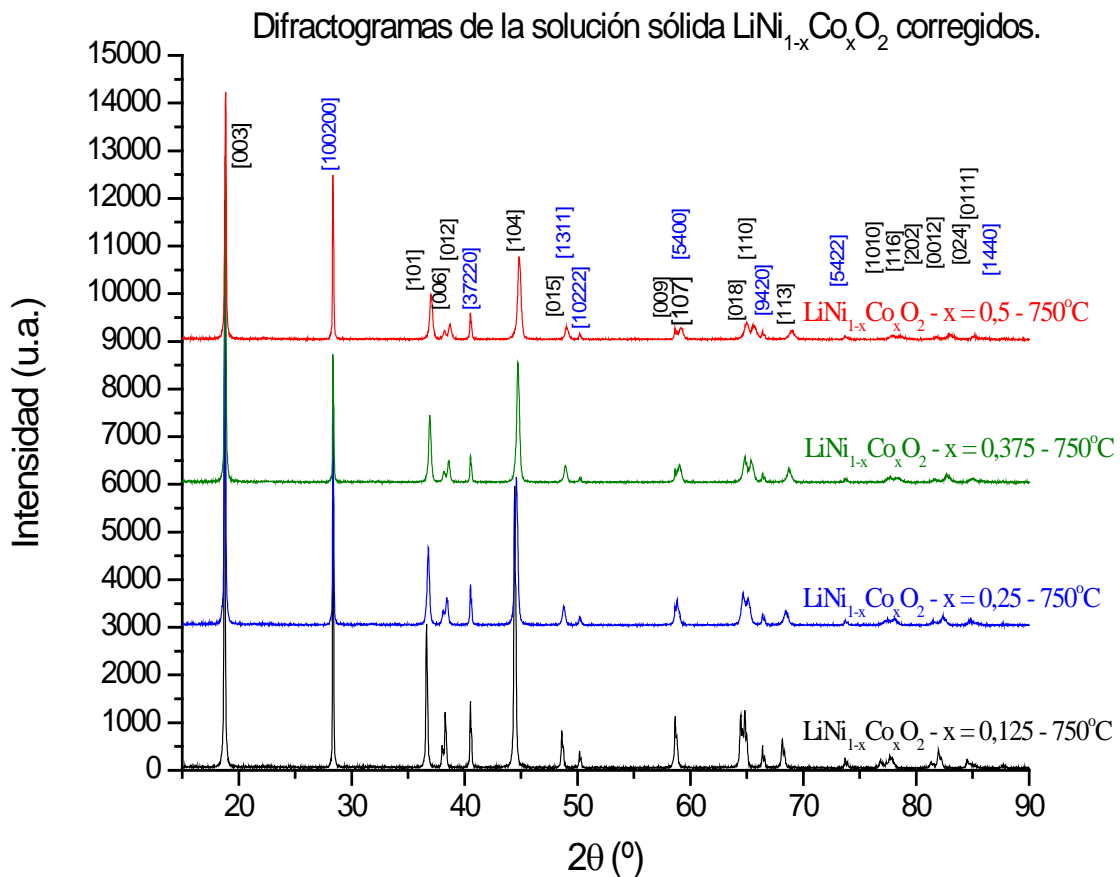


Figura 4.10. Difractogramas de la solución sólida corregidos con el estándar interno KCl.

Los índices de Miller marcados con azul representan a las señales del KCl.

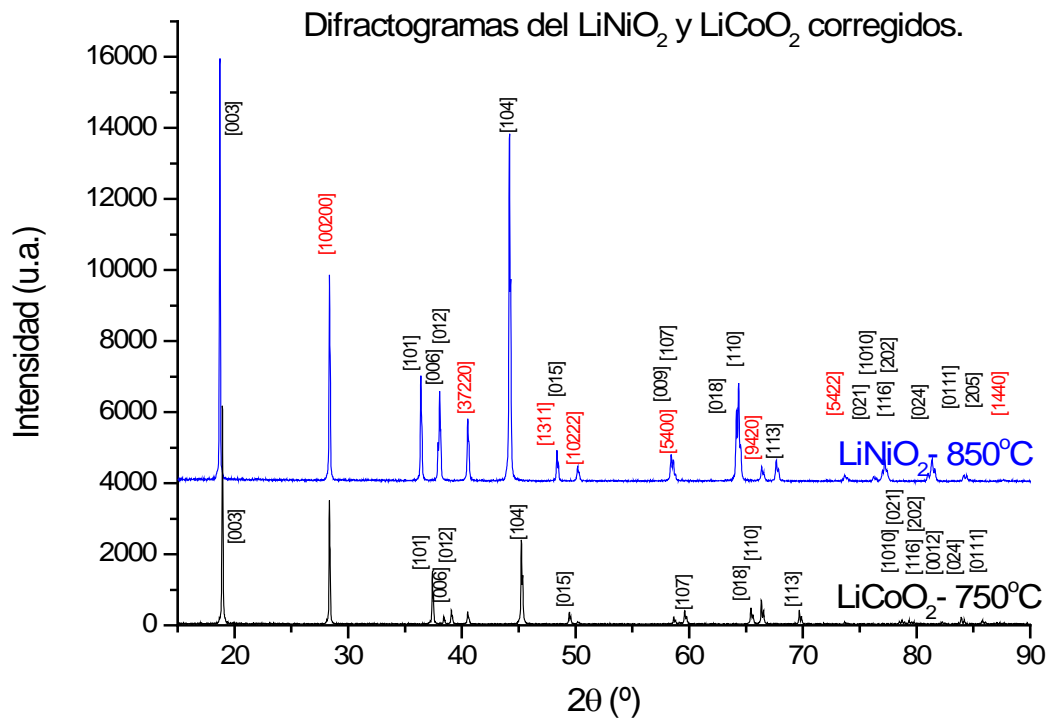


Figura 4.11. Difractogramas de las soluciones sólidas LiNiO_2 y LiCoO_2 corregidas con KCl.

Los índices de Miller marcados de color rojo representan las señales del KCl.

El resultado del refinamiento de los parámetros a y c se presentan en la tabla 4.3 y 4.4, y junto con ellos se mencionan los parámetros iniciales. Los números entre paréntesis en los parámetros finales indican el intervalo de error que puede existir.

Tabla 4.3. Parámetros de celdas refinadas para las cuatro soluciones sólidas $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

Muestra de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	Parámetros iniciales		Parámetros finales	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
$x = 0.125$	2.8594	14.155	2.8761 (4)	14.2030 (1)
$x = 0.25$	2.8594	14.155	2.865 (1)	14.1759 (2)
$x = 0.375$	2.8594	14.155	2.859 (3)	14.1508 (5)
$x = 0.5$	2.8594	14.155	2.846 (1)	14.1384 (2)

Tabla 4.4. Parámetros de celda refinados para las soluciones sólidas LiNiO_2 y LiCoO_2 .

Muestra	Parámetros iniciales		Parámetros finales	
	a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
LiNiO_2	2,8780	14,1900	2,8928 (1)	14,2405 (3)
LiCoO_2	2,8150	14,0493	2,8174 (5)	14,0646 (1)

Para observar mejor la tendencia de los parámetros a y c con respecto a la concentración x , se presentan las gráficas de éstos (figuras 4.12 y 4.13).

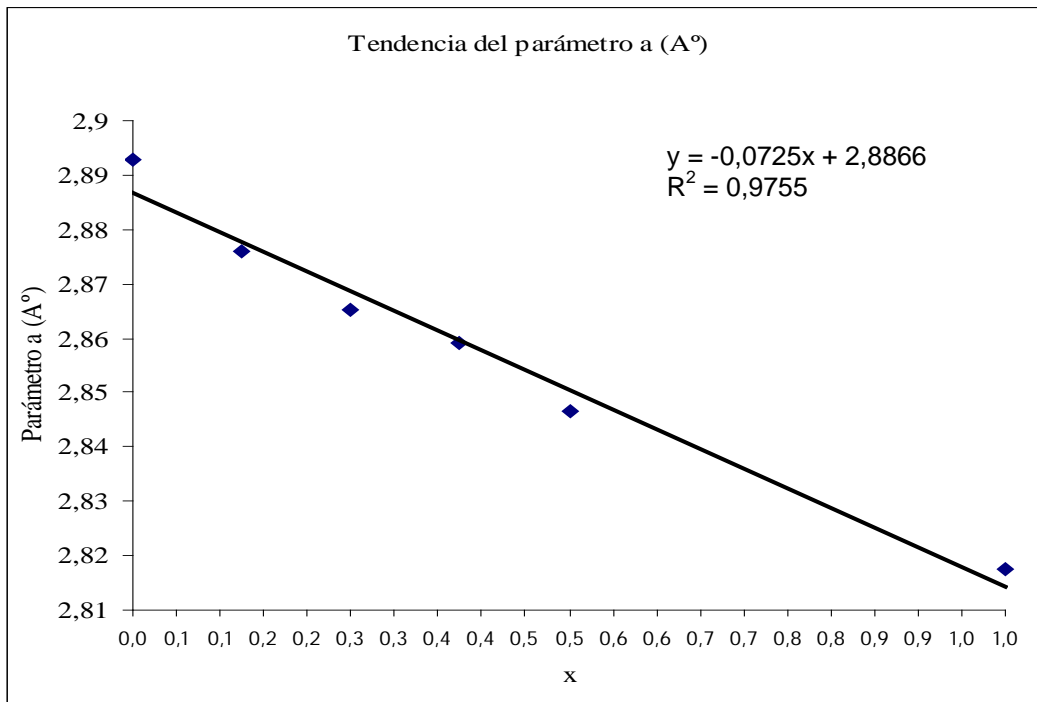


Figura 4.12. Variación del parámetro a con respecto a x.

En la figura 4.12 se muestra la tendencia del parámetro a con respecto a los cambios de concentración, se observa que el parámetro disminuye conforme aumenta la concentración x , es decir, la concentración de cobalto.

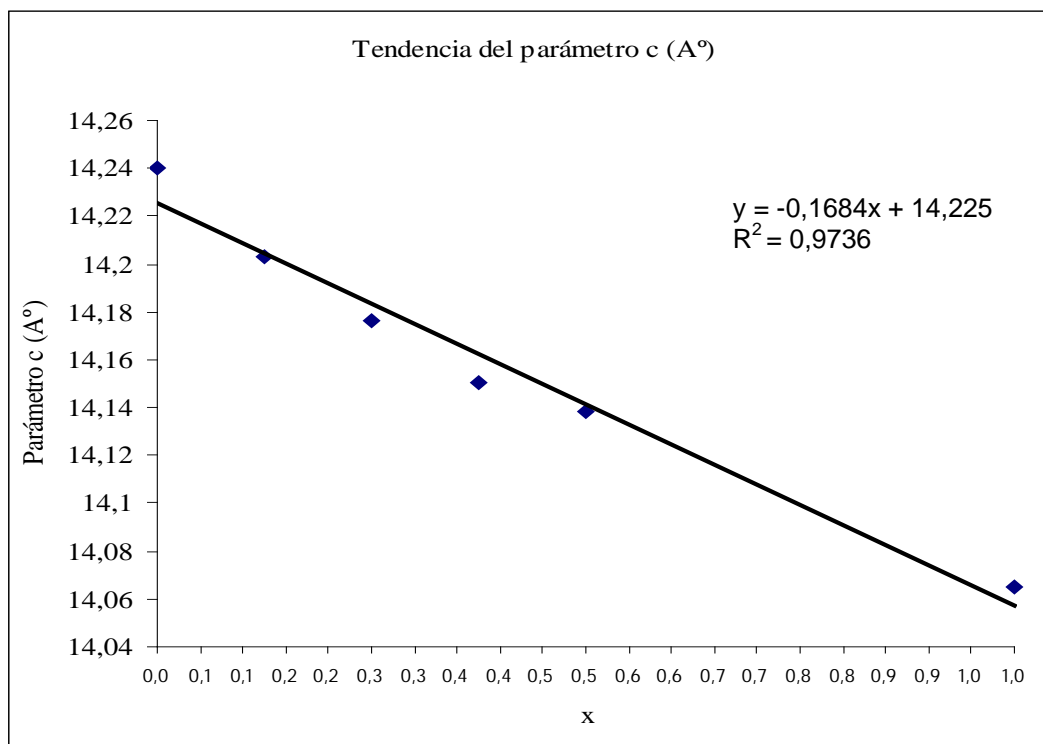


Figura 4.13. Variación del parámetro c con respecto a x.

En la figura 4.13 se observa la tendencia del parámetro c respecto a la concentración y al igual que en el caso anterior a medida que aumenta la concentración el parámetro tiende a disminuir.

La línea recta que se muestra en las dos gráficas de la tendencia de los parámetros a y c representa la regresión lineal de los puntos obtenidos. Estos comportamientos de tendencia lineal se deben a las diferencias entre los radios iónicos de Ni^{3+} y Co^{3+} , en el que el primero de ellos posee un radio mayor que el del cobalto, 0.56 Å y 0.53 Å respectivamente [15,16]. Las distancias disminuyen

dentro de la red ya que la distancia metal oxígeno disminuyen debido a la sustitución de átomos de níquel por cobalto.

La estructura posible para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, se muestra en la figura 4.14. En esta se muestran capas sucesivas de iones Li^+ , O^{2-} y Ni^{3+} , Co^{3+} . La celda y los correspondientes parámetros a y c se indican en la figura. Las esferas azules representan los iones Co^{3+} y Ni^{3+} , las esferas verdes representan los iones Li^+ y las esferas rojas representan los O^{2-} .

El $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ tiene una estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$, con una celda romboédrica en la que los iones Li^+ , Ni^{3+} y Co^{3+} ocupan los sitios octaédricos de un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxígeno.

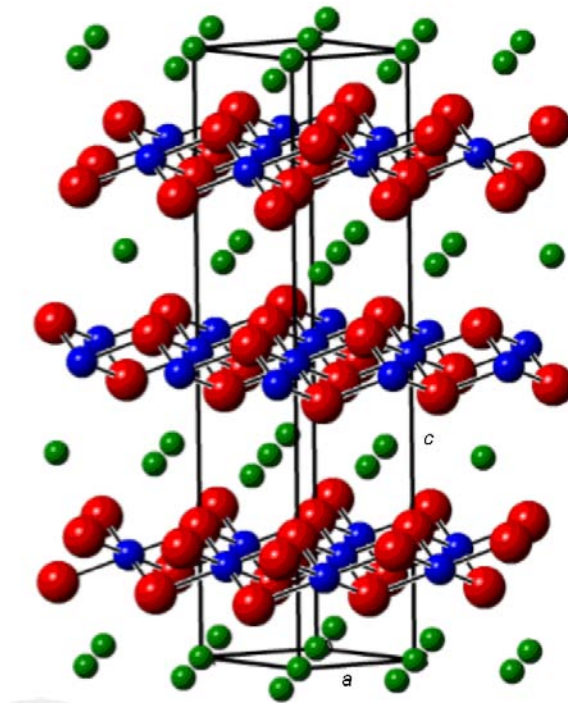


Figura 4.14. Estructura del $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$.

E. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

Una vez finalizada la caracterización por difracción de rayos X, se continuó la caracterización por microscopía electrónica de barrido. Para lo cual como se dijo en la metodología se les dió un recubrimiento con una capa fina de oro, a todas las muestras, una vez fijadas en el portamuestras con cinta adhesiva de carbón; para que se pudieran observar las imágenes más claras.

Las imágenes obtenidas para cada solución sólida se tomaron de un microscopio modelo Leica-Cambridge StereoScan440 y éstas se muestran en las figuras 4.15 – 4.20.

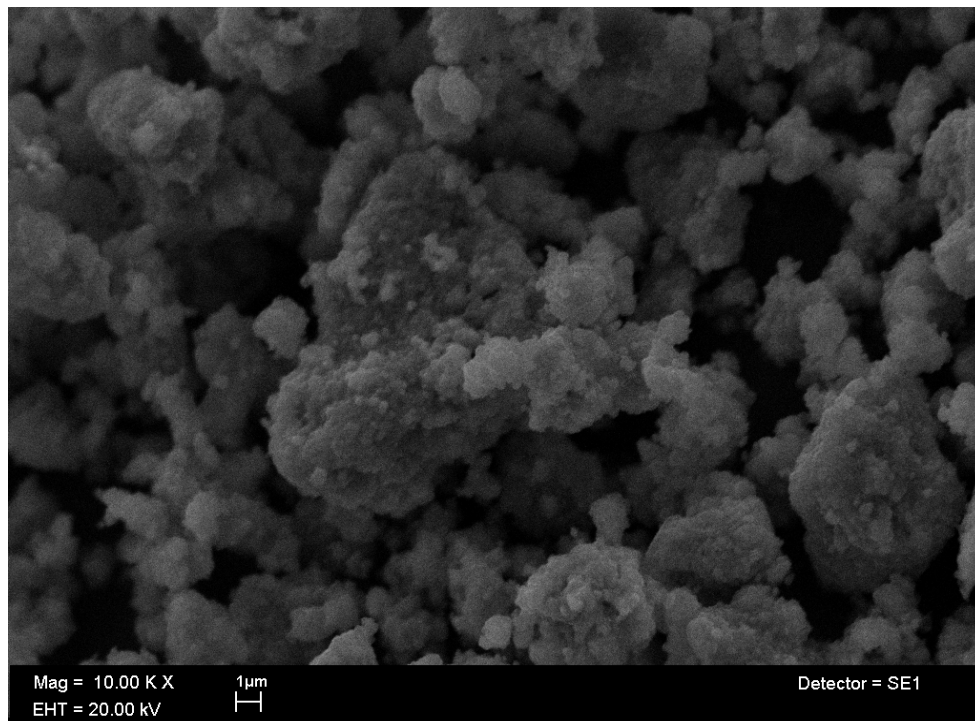


Figura 4.15. Micrografía para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.125$.

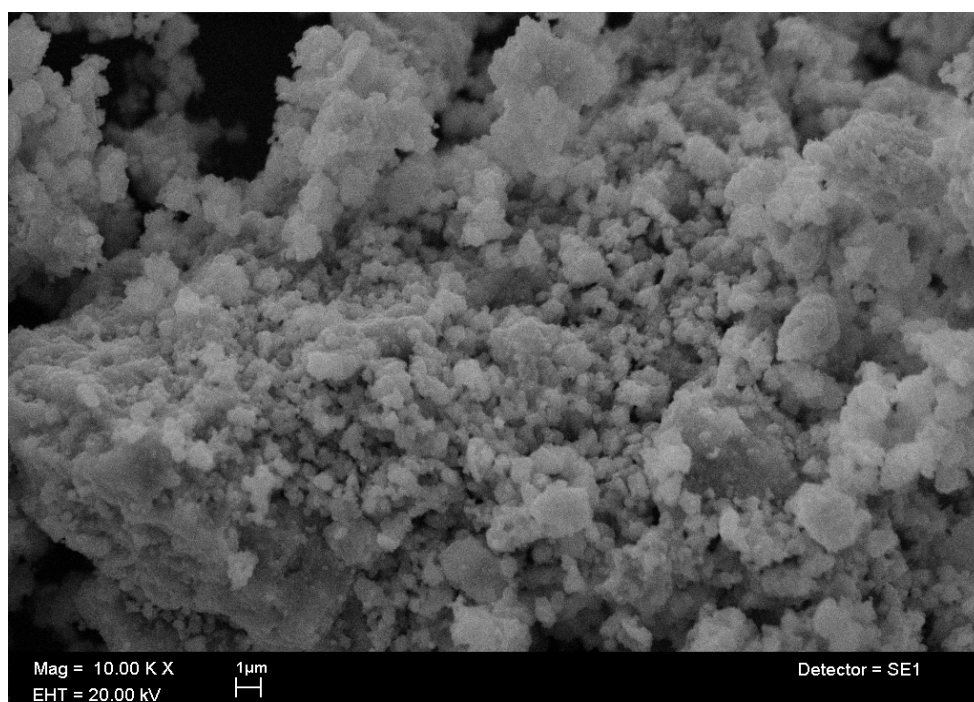


Figura 4.16. Micrografía para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.25$.

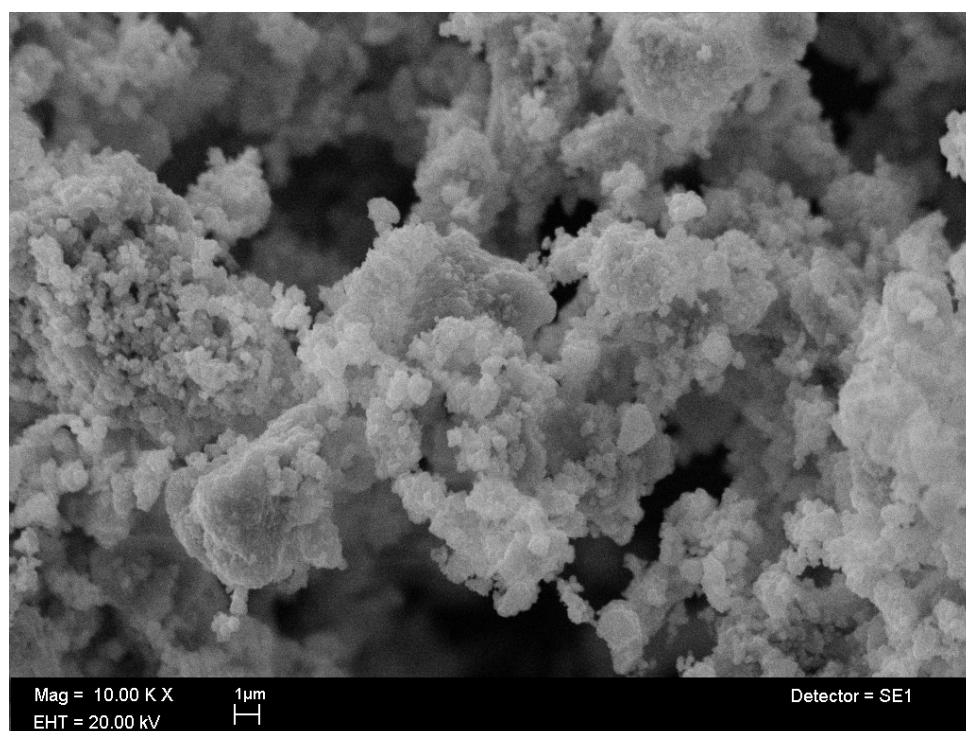


Figura 4.17. Micrografía para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.375$.

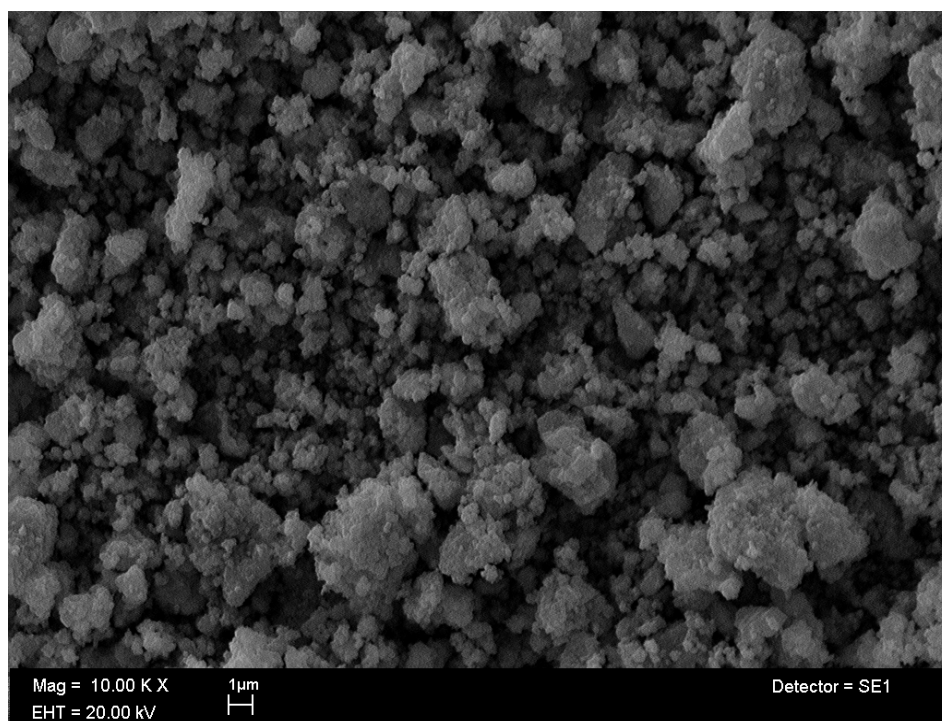


Figura 4.18. Micrografía para la solución sólida $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.5$

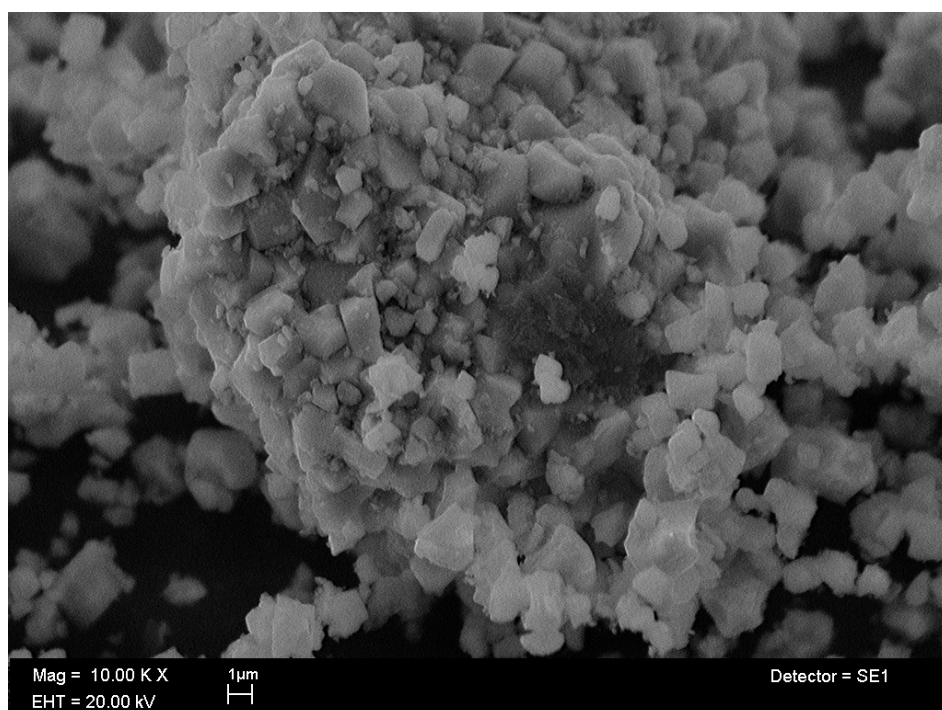
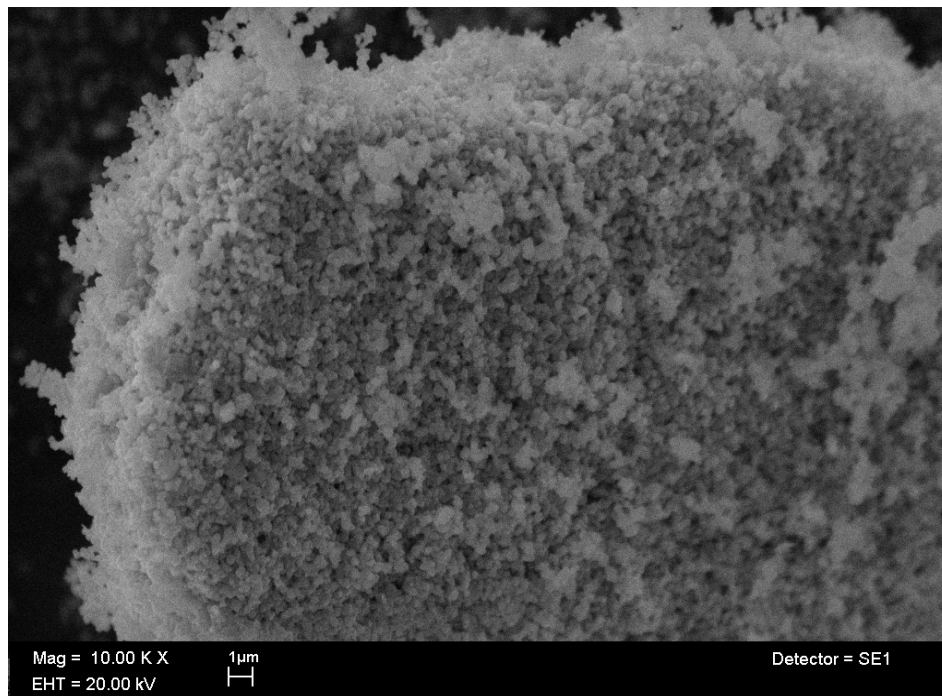


Figura 4.19. Micrografía del LiNiO_2 .Figura 4.20. Micrografía del LiCoO_2 .

En todas las micrografías se observan partículas con formas irregulares, con bordes rectos y otras con bordes curvos.

En la tabla 4.5 se da de manera resumida el tamaño de partícula para cada compuesto, así como también el tamaño promedio de éstas

Tabla 4.5. Tamaños y promedios de partículas para cada compuesto.

Compuesto	Tamaño de partícula	Promedio de partícula
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.125$	0.9143 hasta 1.5714 μm	1,2429 μm
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.25$	0.9591 hasta 1.3750 μm	1,1671 μm
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.375$	0.6027 hasta 1.5000 μm	1,0513 μm
$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $x = 0.5$	0.6857 hasta 1.4920 μm	1,0889 μm
LiNiO_2	1.6123 hasta 2,4286 μm	2,0205 μm
LiCoO_2	0.7244 hasta 2,500 μm	1,6122 μm

Para cada uno de los compuestos obtenidos se determinó tanto la distribución como el promedio del tamaño de partícula. El promedio se calculó tomando en cuenta todas las partículas que se midieron para cada una de las muestras.

Capítulo V

CONCLUSIONES.

Se logró sintetizar la solución sólida con fórmula general $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ a cuatro diferentes composiciones, donde x toma valores de 0.125, 0.25, 0.375 y 0.5 así como también los materiales de referencia LiNiO_2 y LiCoO_2 , mediante el método de reacción en estado sólido.

El análisis termogravimétrico permitió determinar los intervalos de temperatura a las que se llevó a cabo la síntesis de los compuestos planteados ya que los termogramas señalan las temperaturas a las cuales ocurren la descomposición de las materia primas

La difracción de rayos X permitió la identificación de las cuatro soluciones sólidas así como las de referencia. En todos los casos, seis compuestos, no se detecta la presencia de ninguna impureza.

Mediante la difracción de rayos X por el método de polvos, se confirma la disminución de los parámetros de celda lo que se debe al incremento de la cantidad de iones cobalto en la red cristalina.

Con el refinamiento de los parámetros de celda se obtuvieron datos con menor intervalo de error, observando una tendencia de disminución de éstos conforme aumenta la composición en x . Esta tendencia se debe al hecho de que los iones cobalto sustituyen a iones níquel, el cual posee un radio iónico mayor que los iones cobalto razón por la cual los parámetros de celda disminuyen.

La caracterización por microscopía electrónica de barrido nos dio una idea aproximada del tamaño de las partículas, la morfología es muy parecida en todos los casos y el tamaño y distribución de las partículas resultó homogéneo, debido a que todas las muestras se sometieron a las mismas condiciones de reacción (tiempo y temperatura).

A. PERSPECTIVAS.

Con las soluciones sólidas sintetizadas, $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, se pretende realizar la caracterización electroquímica de cada una de ellas para evaluar el comportamiento de estos materiales como electrodo positivo de una batería de ión litio. Se espera que estos materiales ofrezcan mejores cualidades (como el proporcionar mayor tiempo de vida, sea menos costosa, disminuir el tiempo de carga y que presente menor toxicidad) y se pueda reemplazar al electrodo positivo que actualmente se comercializa que es el LiCoO_2 .

VI

BIBLIOGRAFÍA.

[1] Calliester, William D, Jr. *Ciencia e ingeniería de los Materiales*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona España, 1995; p.p: 4-15.

[2] Askeland, Donald R. *Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Editorial Thomson. México DF, 1998; p.p: 37 - 67.

[3] *Introduction to solid state chemistry*. Lecture notes No 4 The nature of crystalline solids; p.p: 1 – 14.

[4] Boch, Philipie; Niepce, Jean-Claude. *Ceramic Materials Processes, properties and applications*. Editorial ISTE, London England, 2007; p.p: 3 - 11.

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

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

[7] West, Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*; John Wiley and Sons editions; Great Britain, 1988; p.p: 196 - 198.

[8] Tilley Richard, J.D. *Crystals and Crystal Structures*. John Wiley and sons. Great Britain, 2006; p.p: 132 – 135.

[9] Smart, Lesley E; Moore, Elaine A. *Solid State Chemistry, an introduction*. Taylor and Francis editions. 3rd edition, U.S, 2005; p.p: 93-105

[10] http://greco.fmc.cie.uva.es/mineralogia/contenido/intr_miner2_5_3_1_4.html

[11] Romero Núñez Araceli; *Síntesis y caracterización cristalográfica y microestructural de cerámicos de litio con superficies químicamente modificadas*; México D.F 2008; Tesis de Licenciatura (Química). Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química; p.p: 6, 26.

[12] Caurant, D. Baffier, N. Garcia, B. Pereira-Ramos, J.P. Synthesis by a soft chemistry route and characterization of $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) cathode materials. *Solid State Ionics*, 91 (1996) 45 - 54.

[13] Liu, H.S. Zhang, Z.R. Gong, Z.L. Yang, Y. Origin of Deterioration for LiNiO_2 Cathode Material during Storage in Air. *Electrochemical and Solid State Letters*, 7 (7) (2004) A190 - A193.

[14] Matsumoto, K. Kuzuo, R. Takeya, K. Yamanaka, A. Effects of CO in air on Li deintercalation from $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$. *Journal of power sources*, 81-82 (1999) 558-561.

[15] Shannon, R.D. Prewitt C.T. Effective ionic radii and crystal chemistry. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32 (1970) 1427-1441.

[16] Rougier, A. Saadoune, I. Gravereau, P. Willmann, P. Delmas, C. Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode materials. *Solid State Ionics*, 90 (1996) 83 - 90.

[17] Brown. *Física de lo sólidos*. Editorial Reverté. Barcelona, España, 1970; p.p: 29 - 33.

[18] Baena Guillermina; *Instrumentos de investigación*; Editores mexicanos unidos, S.A. México D.F, 1996; p.p:13 - 27.

VII

ANEXOS.

ANEXO I. CÁLCULOS PARA PREPARAR 2 GRAMOS DE LOS COMPUESTOS.

Para el caso del $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.125$ los cálculos son:

$$2\text{g LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2}{97.675 \text{ g LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2 \left(\frac{1.75 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2} \right) \left(\frac{248.844 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 4.4418 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2 \left(\frac{0.25 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2} \right) \left(\frac{136.954 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 0.3841 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiNi}_{0.875}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7536 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Esquema 1. Cálculos para preparar 2 gramos de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.125$.

Para el caso del $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.25$ los cálculos son:

$$2\text{g LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2}{97.7037 \text{ g LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2 \left(\frac{1.5 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2} \right) \left(\frac{248.844 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 3.8202 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2 \left(\frac{0.5 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2} \right) \left(\frac{136.954 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 0.7007 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7562 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Esquema 2. Cálculos para preparar 2 gramos de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.25$.

Para el caso del $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.375$ los cálculos son:

$$2\text{g LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2}{97.731 \text{ g LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2 \left(\frac{1.25 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2} \right) \left(\frac{248.844 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 3.1727 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2 \left(\frac{0.75 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2} \right) \left(\frac{136.954 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 1.0477 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiNi}_{0.625}\text{Co}_{0.375}\text{O}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7536 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Esquema 3. Cálculos para preparar 2 gramos de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.375$.

Para el caso del $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.5$ los cálculos son:

$$2\text{g LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2}{97.7595 \text{ g LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2 \left(\frac{1.75 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2} \right) \left(\frac{248.844 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 2.5444 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2} \right) \left(\frac{136.954 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 1.4003 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

$$0.0204 \text{ mol de LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7554 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

Esquema 4. Cálculos para preparar 2 gramos de $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ con $x = 0.5$.

Para el caso del LiNiO_2 los cálculos son:

$$2 \text{ g LiNiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiNiO}_2}{97.634 \text{ g LiNiO}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol LiNiO}_2$$

$$0.0204 \text{ mol LiNiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiNiO}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7566 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

$$0.0204 \text{ mol LiNiO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiNiO}_2} \right) \left(\frac{248.844 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}} \right) = 5.096 \text{ g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Esquema 5. Cálculos para preparar 2 gramos de LiNiO_2 .

Para el caso del LiCoO_2 los cálculos son:

$$2 \text{ g LiCoO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol LiCoO}_2}{97.873 \text{ g LiCoO}_2} \right) = 0.0204 \text{ mol LiCoO}_2$$

$$0.0204 \text{ mol LiCoO}_2 \left(\frac{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3}{2 \text{ mol LiCoO}_2} \right) \left(\frac{73.89 \text{ g Li}_2\text{CO}_3}{1 \text{ mol Li}_2\text{CO}_3} \right) = 0.7547 \text{ g Li}_2\text{CO}_3$$

$$0.0204 \text{ mol LiCoO}_2 \left(\frac{2 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{2 \text{ mol LiCoO}_2} \right) \left(\frac{136.954 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} \right) = 2.7979 \text{ g CoCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

Esquema 6. Cálculos para preparar 2 gramos de LiCoO_2 .

ANEXO II. TARJETAS JCPDS CONTENIDAS EN EL SOFTWARE.

Tarjeta JCPDS del $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$.

Pattern: 01-087-1563				Radiation = 1.540600					Quality: Calculated				
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3})\text{O}_2$ Lithium Nickel Cobalt Oxide				2th	j	h	k	l					
				18.792	999	0	0	3					
				36.817	311	1	0	1					
				38.115	37	0	0	6					
				38.484	94	0	1	2					
				44.626	555	1	0	4					
Lattice : Rhombohedral		Mol. Weight = 97.71		48.822	87	0	1	5					
S.G.: R-3m (166)		Volume [CD] = 100.23		58.651	13	0	0	9					
a = 2,85940	Z = 3	Dx = 4.856		58.919	92	1	0	7					
c = 14,15500		l/lcor = 4.35		64.697	118	0	1	8					
					65.202	123	1	1	0				
					68.523	78	1	1	3				
					77.292	19	0	2	1				
					77.632	14	1	0	10				
ICSD collection		code: 083303		78.100	21	1	1	6					
Cancel:				78.334	20	2	0	2					
Data collection flag: Ambient.				81.541	14	0	0	12					
				82.465	44	0	2	4					
				84.847	24	0	1	11					
				85.536	10	2	0	5					
Rougier, A., Saadune, I., Gravereau, P., Delmas, C., Solid State Ionics, volume 90, page 83 (1996)													
Calculated from ICSD using POWD-12++ (1997)													
Radiation : CuKa1		Filter: Not specified											
Lambda: 1,54060		d-sp: Calculated spacings											
SS/FOM: F19=1000(0,0000,19)													

Tarjeta JCPDS del LiNiO_2 .

Pattern: 00-009-0063				Radiation = 1.540600					Quality: Not indexed					
LiNiO_2 Lithium Nickel Oxide				2th	j	h	k	l						
				18.785	100	0	0	3						
				36.650	40	1	0	1						
				38.101	12	0	0	6						
				38.269	15	0	1	2						
Lattice : Rhombohedral S.G.: R-3m (166)				Mol. Weight = 97.64		48.874		18	0	1	5			
				Volume [CD] = 101.79		58.765		20	1	0	7			
a = 2.87800		Z = 3		Dx = 4.779		64.478		25	0	1	8			
c = 14.19000				Dm = 4.810		64.729		25	1	1	0			
Color: Gray-black Additional pattern: See ICSD 26608 (PDF 01-074-0919). Data collection flag: Ambient.				68.029		14		1	1	3				
				76.736		8		0	2	1				
				77.549		10		1	1	6				
				81.255		6		0	0	12				
				81.757		12		0	2	4				
				84.560		10		0	1	11				
				93.106		10		0	2	7				
				98.085		10		2	0	8				
Dyer et al., J. Am. Chem. Soc., volume 76, page 1499 (1954)														
Radiation : CuK α 1		Filter: Beta												
Lambda: 1.54060		d-sp: Not given												
SS/FOM: F17= 12(0,0660,22)														

Tarjeta JCPDS del LiCoO₂.

Pattern: 00-050-0653				Radiation = 1.540600					Quality: High					
LiCoO ₂ Lithium Cobalt Oxide				2th	j	h	k	l						
				18.959	87	0	0	3						
				37.439	48	1	0	1						
				38.438	6	0	0	6						
				39.099	15	0	1	2						
				45.260	100	1	0	4						
Lattice : Rhombohedral				Mol. Weight = 97.87	49.463	16	0	1	5					
S.G.: R-3m (166)				Volume [CD] = 96.41	59.639	19	1	0	7					
a = 2.81498				Dx = 5.057	65.460	25	0	1	8					
c = 14.04930					Z = 3	66.362	30	1	1	0				
					69.700	20	1	1	3					
					78.519	3	1	0	10					
					78.738	7	0	2	1					
					79.360	5	1	1	6					
Color: Gray-black					79.780	3	2	0	2					
General comments: Li:Co::50.3:49.7.					82.279	4	0	0	12					
Sample source or locality: Commercially available high-temperature black powders synthesized above 800 C from Nippon Chemical Industrial Co. Ltd., Japan.					83.959	14	0	2	4					
Additional pattern: See 00-044-0145 for low-temperature phase.					85.800	7	0	1	11					
Data collection flag: Ambient.				87.080	3	2	0	5						
Lin, H.-C., Huang, H.-Y., Hsieh, K.-L., MRL, Taiwan, Republic of China., ICDD Grant-in-Aid (1998)														
Radiation : CuKa1				Filter: Monochromator	crystal									
Lambda: 1.54060				d-sp: Not	given									
SS/FOM: F18= 77(0.0123,19)				External standard: Si										

Tarjeta JCPDS del KCl.

Pattern: 00-041-1476			Radiation = 1.540600					Quality: High				
KCl Potassium Chloride Sylvite, syn			2th	j	h	k	l					
			24.483	1	1	1	1					
			28.346	100	2	0	0					
			40.509	37	2	2	0					
			47.910	1	3	1	1					
			50.170	10	2	2	2					
Lattice : Face-centered cubic			58.642	5	4	0	0					
S.G.: Fm-3m (225)			66.383	9	4	2	0					
a = 6.29170			73.735	5	4	2	2					
Z = 4			87.681	1	4	4	0					
Mol. Weight = 74.55			94.558	2	6	0	0					
Volume [CD] = 249.06			101.488	2	6	2	0					
Dx = 1.988			108.608	1	6	2	2					
Dm = 1.990			116.045	1	4	4	4					
Color: White			123.980	1	6	4	0					
Sample source or locality: Sample from Mallinckrodt. Lot analysis showed sample as 99.9+% pure.			132.740	1	6	4	2					
Sample preparation: Sample recrystallized from 50/50 ethanol water solvent system and heated at 600 C for 72 hours.												
Melting Point: 790												
Optical data: B= 1.4904												
Additional pattern: To replace 00-004-0587 and validated by calculated patterns 00-026-0920 and 00-026-0921.												
Additional pattern: See ICSD 22156 (01-073-0380).												
Data collection flag: Ambient.												
Welton, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, ND, USA., ICDD Grant-In-Aid (1989)												
Radiation : CuKa1												
Lambda: 1.54060												
SS/FOM: F15= 86(0.0087,20)												
Filter: Monochromator crystal												
d-sp: Diffractometer												
External standard: Si												