

**CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y
CRISTALOGRAFICA DEL CARBONATO DE
LITIO (Li_2CO_3) POR MICROSCOPIA
ELECTRONICA Y DIFRACCION DE RAYOS X**

T E S I S

Que para optar por el grado de

Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales

P R E S E N T A

Ing. Elin Alejandro Reza Reyes

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. José Reyes Gasga

Entidad de Adscripción:

Instituto de Física de la UNAM



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:

A mi director de tesis Dr. José Reyes Gasga

Por creer en mí a pesar de todas las circunstancias, por su infinita paciencia y por sus sabios consejos.

A mis padres Lupe y Víctor, a mis tíos Tencha, Mague, Bertha, Poncho y “Chiquis” y a mi prima Marisol.

Por su apoyo y comprensión en momentos difíciles.

A todos mis amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales y del Instituto de Física:

Por todos aquellos momentos divertidos que pasamos juntos.

Al apoyo técnico brindado para realizar esta tesis:

Samuel Tehuacanero Núñez, Pedro Mexia Hernández, Manuel Aguilar Franco, Mario Monroy Escamilla, Jacqueline Cañetas Ortega, Diego Quiterio Vargas e Iván Puente Lee.

Al apoyo económico para realizar esta tesis:

Beca otorgada CONACYT y al proyecto DGAPA-UNAM bajo número de contrato IN101710.

A los miembros de mi jurado y de mi comité tutor:

Dr. Jesús Arenas Alatorre, Dr. Heriberto Pfeiffer Perea, Dr. José Manuel Saniger Blesa, Dr. Raúl Herrera Becerra, Dr. José Chávez Carvayar y Dra. María Elena Villafuerte.

INDICE

Resumen

Introducción

Motivación.....	1
Objetivo.....	2
Metas.....	2
Hipótesis.....	3

1. El Carbonato de Litio

1.1 Cristalografía del Carbonato de Litio.....	4
1.2 Métodos de Síntesis	5
1.3 Usos.....	6

2. Técnicas de Análisis

2.1 Microscopia Óptica.....	9
2.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	10
2.3 Análisis por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X característicos.....	13
2.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	15
2.4 Difracción de rayos X.....	17
2.5 El método Rietveld.....	20

3. Procedimiento Experimental

3.1 Preparación de muestra para Microscopia de Luz.....	21
3.2 Preparación de muestra para Microscopia Electrónica de Barrido.....	22
3.3 Preparación de muestra para Difracción de rayos X.....	23
3.4 Preparación de muestra para Microscopia Electrónica de Transmisión.....	23

4. Resultados

4.1 Microscopia Óptica.....	25
-----------------------------	----

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido y EDS.....	25
4.3 Análisis por Difracción de rayos X.....	34
4.4 Refinamiento Rietveld.....	38
4.5 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	44
5. Conclusiones.....	50

Referencias

Resumen

El análisis estructural y cristalográfico de una muestra de carbonato de litio fue llevado a cabo por técnicas de microscopia electrónica y difracción de rayos X. La muestra se conforma por regiones que se diferencian por sus colores: negro, blanco y gris.

La muestra fue observada inicialmente por microscopia óptica (OM por sus siglas en ingles) la cual permitió observar en detalle el espesor de las regiones. Su morfología y composición química fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en ingles) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X característicos (EDS por sus siglas en ingles). La distribución, la forma de la partícula así como su cristalografía, fueron obtenidas por microscopia electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en ingles). En adición, el análisis de fase e información cristalográfica fueron obtenidas por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en ingles). El difractograma de XRD fue examinado por el método Rietveld para conocer el porcentaje de cada fase en cada una de las tres regiones, Los resultados indicaron que la fase predominante en la muestra es el carbonato de litio (Li_2CO_3), con alrededor de 85% de presencia en la región gris. Los otros elementos detectados fueron el carbono y el aluminio.

Motivación

El presente trabajo de tesis tuvo su origen y motivación en mi inquietud por conocer y aprender las técnicas de microscopía electrónica, tanto en su modo de barrido como en transmisión y alta resolución, así como la difracción de rayos X. Al comenzar mis estudios en los temas de las ciencias de materiales, conocí dichas técnicas y nació mi interés por aprenderlas y dominarlas.

Ésto me llevó a tomar las materias optativas de Microscopía electrónica y de tópicos avanzados de difracción de rayos X dentro del programa del Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales, lo cual incrementó mi inquietud de profundizar más en estos campos del conocimiento.

Con la idea de alcanzar este objetivo, se me propuso observar, estudiar y caracterizar por las técnicas de microscopía electrónica y difracción de rayos X una muestra que le habían traído al Dr. José Reyes Gasga hace tiempo por parte de personal de la empresa Fundidora Unión SA. de C.V, ubicada en la ciudad de Monterrey, en esta empresa se estudiaba la posibilidad de seguir utilizando el mineral spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) para bajar el punto de fusión en el proceso de fundición del aluminio o sintetizar el carbonato de litio por cuenta propia dentro de la empresa. Normalmente se utiliza el carbonato de litio para esta tarea, pero su precio, hizo que la empresa utilizara directamente uno de los minerales (spodumene) de los cuales se obtiene el carbonato de litio después de un proceso de síntesis

El centro de investigación de la empresa investigaba la posibilidad de sintetizar el carbonato de litio en la misma empresa en un proceso alterno para no seguir utilizando el mineral en bruto, se realizaron varios intentos en uno de los cuales se rompió el crisol de grafito en el cual se estaba sintetizando el material (ver figura 3.1 donde se muestra el material tal como se recibió), querían averiguar cuál había sido el resultado de sus experimentaciones, mas no contaban con los equipos adecuados (SEM, TEM y XRD), por lo que contactaron al Dr. José Reyes Gasga, para realizar la completa caracterización justo de la muestra en la cual se había roto el crisol.

Así nació este trabajo de tesis.

Objetivo

Analizar estructural y cristalográficamente una muestra de Carbonato de Litio (Li_2CO_3).

Metas

Se estudiará y analizará el Carbonato de Litio (Li_2CO_3) mediante las técnicas:

- 1.-** Microscopia Óptica, técnica con la cual se conocerá la distribución de las regiones en la muestra.
- 2.-** Microscopia Electrónica de Barrido y EDS, técnicas con la cual se conocerá la morfología y composición química de la muestra.
- 3.-** Microscopia Electrónica de Transmisión, técnica con la cual se conocerá la distribución y la forma de los cristales del material, así como la cristalografía del material.

4.- Difracción de Rayos X y Refinamiento Rietveld, técnicas con la cual se conocerá que fases componen cada región de la muestra, así como el porcentaje de cada fase en cada una de las regiones.

Hipótesis

Debido al proceso de síntesis, la muestra se encuentra altamente contaminada con impurezas de grafito provenientes del proceso de síntesis.

1. Características y usos del carbonato de litio (Li_2CO_3)

1.1 Cristalografía del Carbonato de Litio

Los datos cristalográficos del carbonato de litio (Li_2CO_3) son [1].

celda	GE	Nº	a	b	c	α	β	γ
Monoclinica	C2/c	15	8.361	4.976	6.193	90	114.69	90

Tabla. 1.1 Información cristalográfica del Li_2CO_3

Y las posiciones atómicas en su celda unitaria son [1].

ATOMO	POSICION		
	x	y	z
Li	0.6958	0.0533	0.3335
C	0	0.0671	0.25
O	0.1464	0.9363	0.3128
O	0	0.3222	0.25

Tabla. 1.2 Posiciones atómicas del Li_2CO_3

Una representación gráfica del Li_2CO_3 se presenta en la Fig. 1.1

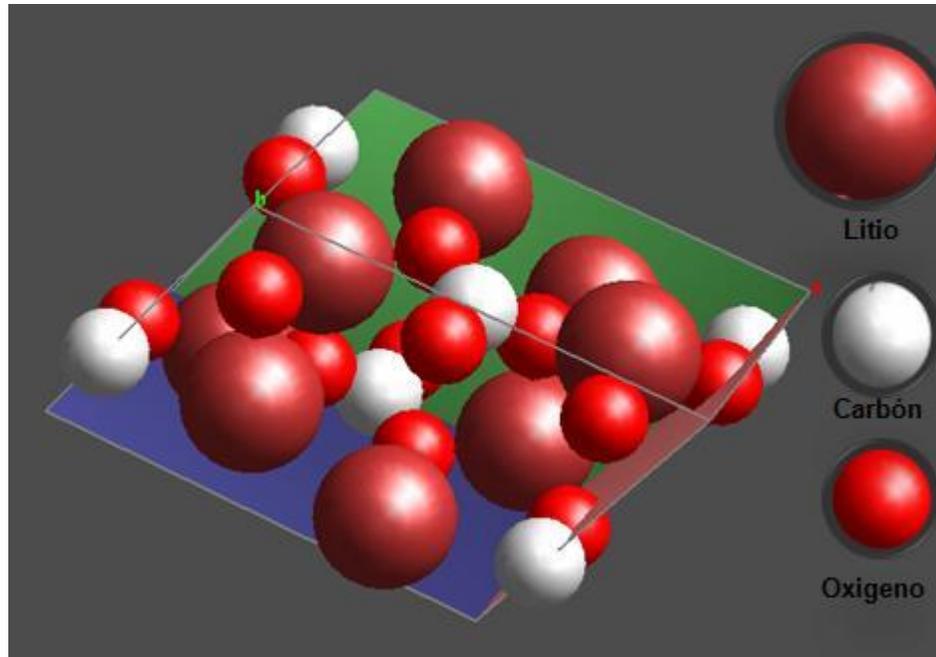


Fig. 1.1 Celda unitaria del carbonato de litio (Li_2CO_3) generada con el programa TOPAS-3

1.2 Método de síntesis.

Las fuentes comerciales de litio son principalmente minerales que contienen litio tales como spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), Petalite ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), Lepidolite ($(\text{Li,Al})_3(\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10} (\text{F,OH})_2$), amblygonite ($\text{Li,Al}(\text{F,OH})\text{PO}_4$) y zinnwaldite ($\text{K}(\text{Li,Al,Fe})_3 (\text{Al,Si})_4 \text{O}_{10} \text{Fe}_2$) [2], entre otros. El proceso general para producir carbonato de litio es el mostrado en la tabla 1.3 [2]. Existen otros procesos para obtener el carbonato de litio, tales como el proceso por autoclave por carbonato de sodio [3] y también un proceso a partir de baterías de Li/MnO_2 [4]. El método mostrado en la tabla 1.3 es un proceso general de cómo obtener carbonato de litio (Li_2CO_3) a partir del mineral spodumene [5].

A continuación se describe como obtener por un proceso de síntesis el carbonato de litio a partir del mineral spodumene [26].

1.- Se calienta el α -spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) entre 1100° y 1150° C para convertirlo en β -spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)

2.- El producto es sometido a agitación ligera o a un triturado para liberar el relativamente suave de la ganga del mineral.

La diferencia en α -spodumene y β -spodumene es el cambio de fase que ocurre ya que cambia de una celda monoclinica a una celda tetragonal y gracias a esto el spodumene se reblandece y se puede liberar de la ganga del mineral. Este cambio también se ve acompañado por un 30% de incremento en el volumen y una marcada reducción en el coeficiente de expansión termal haciéndolo un componente muy bueno en la fabricación de cerámicos térmicos.

3.- El β -spodumene ya separado es sujeto a un proceso de digestión con limo y agua, preferentemente a una temperatura entre 100° y 250° C con una

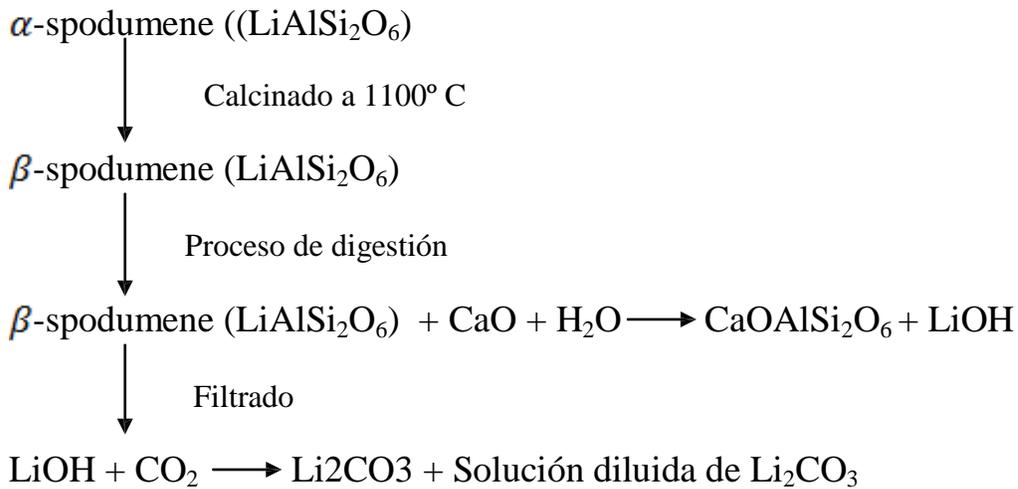
1. EL CARBONATO DE LITIO

presión entre 10 y 250 libras/pulgada² para disolver el litio (Li) como hidróxido de litio (LiOH).

4.- La mezcla es filtrada para remover los residuos de limo aluminio silicatos ($\text{CaOAlSi}_2\text{O}_6$) el cual es lavado con agua.

5.- El filtrado conteniendo el hidróxido de litio es tratado con dióxido de carbono para precipitar el carbonato de litio puro (Li_2CO_3) el cual es filtrado de la solución.

En formulas se resume así:



Se tiene la hipótesis de que este fue proceso seguido por la empresa Fundidora Unión S.A. de C.V. para intentar sintetizar el carbonato de litio (Li_2CO_3)

1.3 Usos

Es el más ligero de los metales, el litio está distribuido en trazas en muchos tipos de rocas, suelos y aguas [5]. El consumo mundial de litio se ha incrementado de menos de 100 toneladas de carbonato de litio por año a principios del siglo XX a más de 70,000 toneladas 100 años después [5].

1. EL CARBONATO DE LITIO

El carbonato de litio es el precursor de todos los demás compuestos de litio incluyendo el cloruro de litio el cual se utiliza como material en bruto para producir el litio metálico. Las aplicaciones más comunes son en la industria de la cerámica y el vidrio [2], en cuyos procesos de fabricación la adición de carbonato de litio baja el punto de fusión por lo que reduce el consumo de energía.

En la industria farmacéutica se le ha encontrado un uso importante al carbonato de litio, ya que se prescribe para enfermedades maniaco-depresivos tales como la psicosis o la bipolaridad [6]. En la Industria del cemento se está utilizando como aditivo para prevenir lo que se conoce como cáncer del concreto el cual es un problema grave que acosa a la industria de la construcción [5].

El aluminio es el metal no ferroso de mayor consumo a nivel mundial con un consumo anual de 24 millones de toneladas. Cerca de 75% de su volumen total (18 millones de toneladas) es aluminio primario que se obtiene directamente de la bauxita y el otro 25% (6 millones de toneladas) proviene del procesamiento de chatarra. Como en la industria de la cerámica y del vidrio, las fundiciones de aluminio agregan carbonato de litio durante el proceso de electrolisis de la alúmina (Al_2O_3), con lo que baja el punto de fusión de la alúmina, y se ahorra energía [7].

Se han identificado 2 usos potenciales para el litio, baterías de Li-Ión y fusión nuclear, los cuales tendrán un mayor impacto en el consumo futuro de litio. Se cree muy difícil que vaya a haber un avance significativo en el área de fusión

1. EL CARBONATO DE LITIO

nuclear en los próximos 30 años; mas sin embargo para las baterías Li-Ión se vislumbra un panorama más atractivo [5], ya que se está convirtiendo rápidamente en la tecnología por excelencia para la siguiente generación de vehículos eléctricos e híbridos [8].

2. Técnicas de Análisis

2.1 Microscopia Óptica

El microscopio óptico desde su descubrimiento ha sido una herramienta importante en el estudio de los materiales tanto en área de materiales como en el área biológica [9].

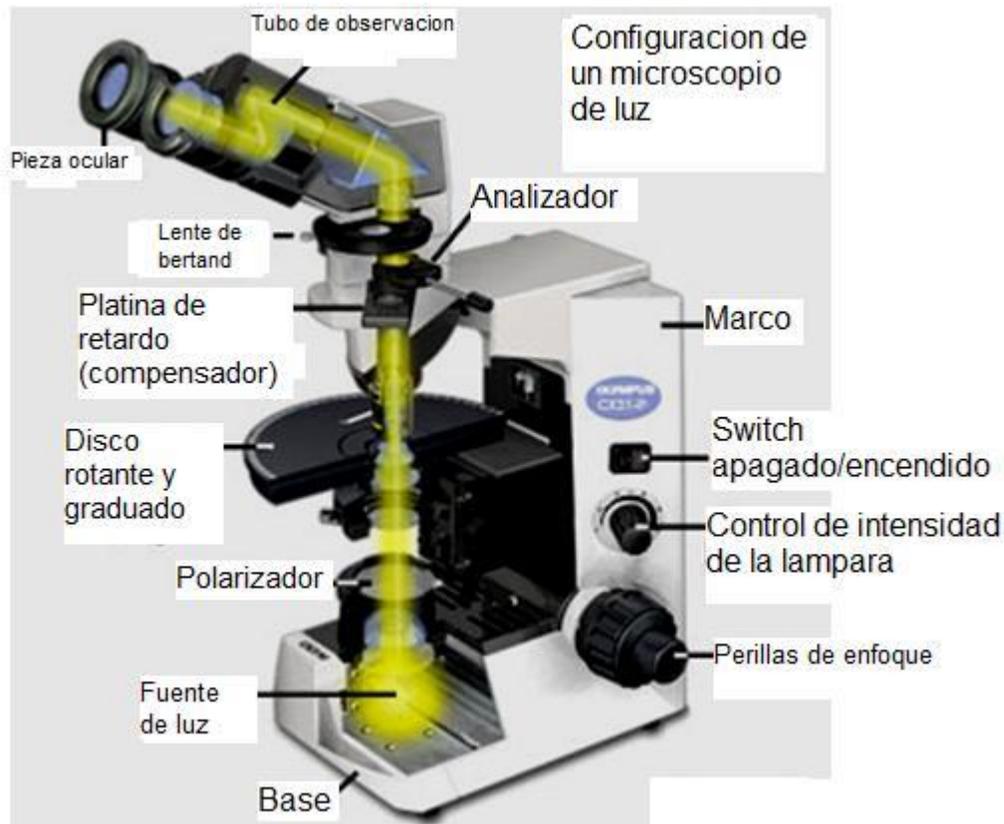


Fig. 2.1 Microscopio Óptico compuesto con la indicación de sus componentes

El microscopio óptico compuesto (Fig.2.1) contiene dos lentes importantes; la lente objetiva (puesta muy cerca del objeto a amplificar) y la lente ocular. Aumentando sus dimensiones o empleando una gran cantidad de lentes la magnificación M de un microscopio óptico compuesto puede ser incrementada indefinidamente. Sin embargo, las aberraciones imposibilitan esta situación.

Debemos asegurarnos que las aberraciones dentro del microscopio sean lo suficientemente bajas. Hoy en día, las aberraciones en un instrumento de microscopia óptica pueden corregirse al pulir la superficie de las lentes a una forma correcta o espaciando las lentes para que sus aberraciones sean compensadas. Sin embargo, inclusive realizando estos procedimientos, la resolución espacial de un microscopio óptico compuesto está limitado por el efecto de la difracción en la lente objetiva, cuyo efecto depende en el diámetro (apertura) de la lente, como en el caso de la difracción en la pupila del ojo o de un agujero circular en una pantalla opaca [10].

2.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Una limitación del TEM es que, a menos de que el espécimen se haga muy delgado, los electrones son altamente dispersados en la muestra, o incluso absorbidos más que transmitidos. Esta limitación fue el incentivo para desarrollar un microscopio electrónico que fuera capaz de examinar muestras relativamente gruesas.

Los electrones emitidos por el filamento (primarios), llegan para proveer energía a los electrones atómicos que están presentes en un sólido, los cuales pueden ser liberados como electrones secundarios y/o retrodispersados (*Fig. 2.4*). Estos electrones son emitidos y usados para formar la imagen en el SEM. El nombre de “barrido” proviene del hecho que el haz incidente de electrones es barrido sobre la superficie de la muestra (*Fig. 2.3*) [9]. La misma señal de barrido-escaneado puede ser usada para desviar el haz generado en un tubo de rayos catódicos (TRC), en un sincronismo exacto con el movimiento del haz electrónico que es enfocado en el espécimen.

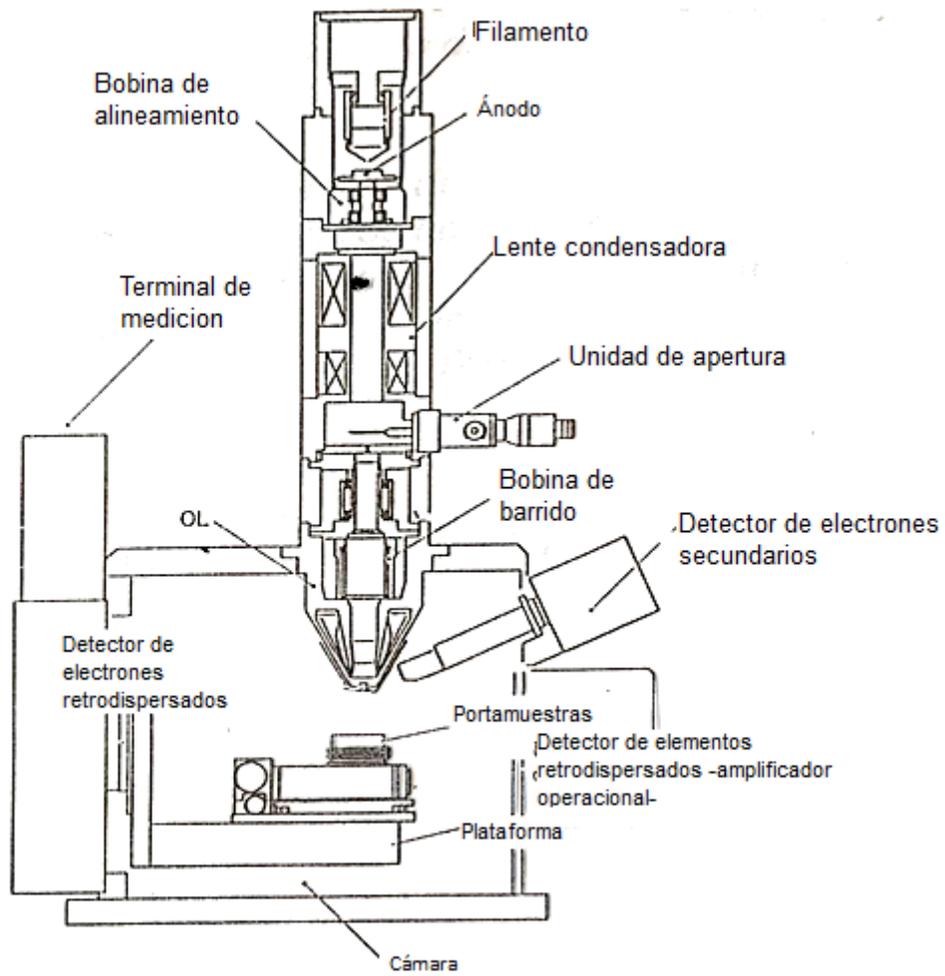


Fig. 2.3 Representación grafica de un MEB con la indicación de sus componentes.

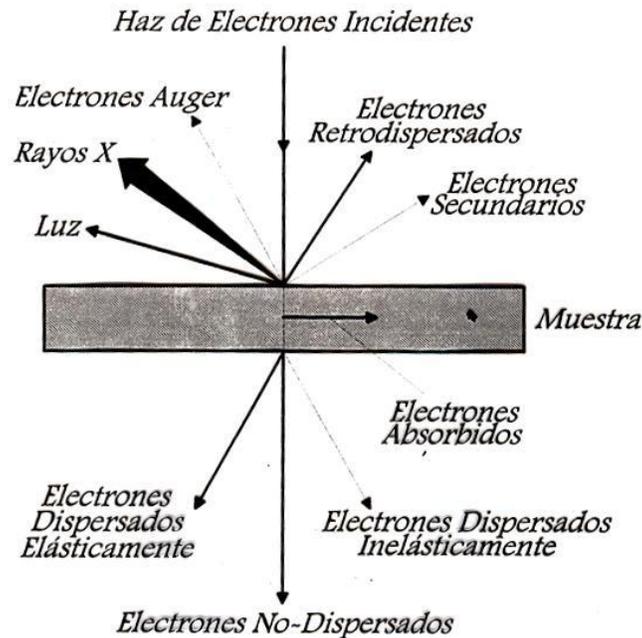


Fig.2.4 Representación gráfica de las diferentes señales que se forman después de que haz interactúa con la muestra.

Si la señal de electrones secundarios es amplificada y aplicada al cañón de electrones del TRC (para cambiar el número de electrones que alcanzan la pantalla de TRC), la variación en la brillantez resultante en la pantalla de fosforo representa la imagen de electrones secundarios en el espécimen. En modo de barrido, la imagen es generada de manera serial (punto por punto) más que simultáneamente como sucede en el microscopio óptico o en el TEM.

En el SEM las señales de gran interés son los electrones secundarios y retrodispersados (Fig. 2.4), La emisión secundaria de electrones esta confinada a un volumen cerca del área de impacto del haz, permitiendo obtener imágenes en alta resolución en comparación con OM. La apariencia tridimensional de las imágenes es debido a una alta profundidad de campo del microscopio electrónico de barrido así como al efecto de relieve oscuro que da el contraste de los electrones secundarios [11].



Fig. 2.5 Microscopio Electrónico de Barrido JEOL 5600 LV

2.3 Análisis por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X característicos (EDS)

Cuando los electrones primarios emitidos en un SEM, inciden y penetran en una muestra como se muestra en la fig. 2.4, tienen una probabilidad de ser dispersados inelásticamente por un electrón de una capa interior (ejemplo: del nivel K), causando que este último transite hacia un orbital de mayor energía, dejando al átomo con un hueco en su capa de origen. Sin embargo, el átomo queda en estado de excitación por solo un breve periodo de tiempo, cerca de 10^{-15} segundos, ya que otro de los electrones atómicos de un orbital superior ocupa ese hueco haciendo una transición hacia un nivel de energía más alto.

En este proceso de des-excitación, la energía puede ser liberada en la forma de un fotón de rayos X.

Por tanto la energía de estos fotones de rayos X son característicos del número atómico Z y de los números atómicos n_l y n_u de los niveles energéticos involucrados en la transición electrónica. La capa electrónica en la cual fue creada la vacancia, la cual corresponde al número cuántico n_l , se representa con la letra K implicando que $n_l = 1$, por tanto implica que L es $n_l = 2$ y M es $n_l = 3$ y así se sigue. Esta letra (K, L, M, etc.) es seguido por una letra griega que representa el cambio en número cuántico: α denota $(n_u - n_l) = 1$, β es $(n_u - n_l) = 2$ y γ es $(n_u - n_l) = 3$.

La transición entre niveles de energía resulta de la emisión de un rayo X $K\alpha$. Con átomos de mayor número atómico, conteniendo electrones en la capa M, una transición de la capa M a la capa K resulta en la emisión de un rayo X $K\beta$. Similarmente un hueco creado (por la dispersión inelástica de un electrón primario) en la capa L podría resultar en la emisión de rayo X $L\alpha$ [11].

Luz visible es también emitida cuando un electrón primario, atravesando por una colisión inelástica, transfiere unos cuantos eV de energía a un electrón de una capa exterior, el cual después emite un fotón mientras regresa a su estado de mínima energía. Si el electrón primario colisiona con un electrón de una capa interior, más energía debe ser transferida para excitar el electrón atómico a un nivel de energía vacante (probablemente un orbital exterior) y un fotón de energía más alta puede ser emitido. La energía de rayos X puede ser medida y es usada para identificar el número atómico del elemento participante. Si la señal del rayo X característico es usada para controlar la intensidad de la

imagen barrida, el resultado es un mapeo elemental, mostrando la distribución de un elemento químico en particular dentro de la muestra de SEM [11].

2.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

Aumentando el voltaje de aceleración en un TEM, los electrones altamente energéticos pueden penetrar distancias de varias micras en un sólido. Si el sólido es cristalino, los electrones son difractados por planos atómicos dentro del material, como en el caso de los rayos X. Por tanto es posible formar patrones de difracción de electrones transmitidos de los electrones que han pasado a través de un espécimen delgado. Estos electrones transmitidos son enfocados, y la imagen de la muestra es visualizada con una resolución espacial mejor que la del microscopio óptico [11]. Este es el caso de un microscopio electrónico de transmisión (Fig. 2.7).

Los TEM de hoy en día (Fig. 2.7) constituyen la herramienta más eficiente y versátil para la caracterización de materiales, en rangos de resolución espacial, desde la escala atómica, pasando por el llamado “nano-régimen” (de < 1 nm a aproximadamente 100 nm) llegando al nivel micrométrico [12].

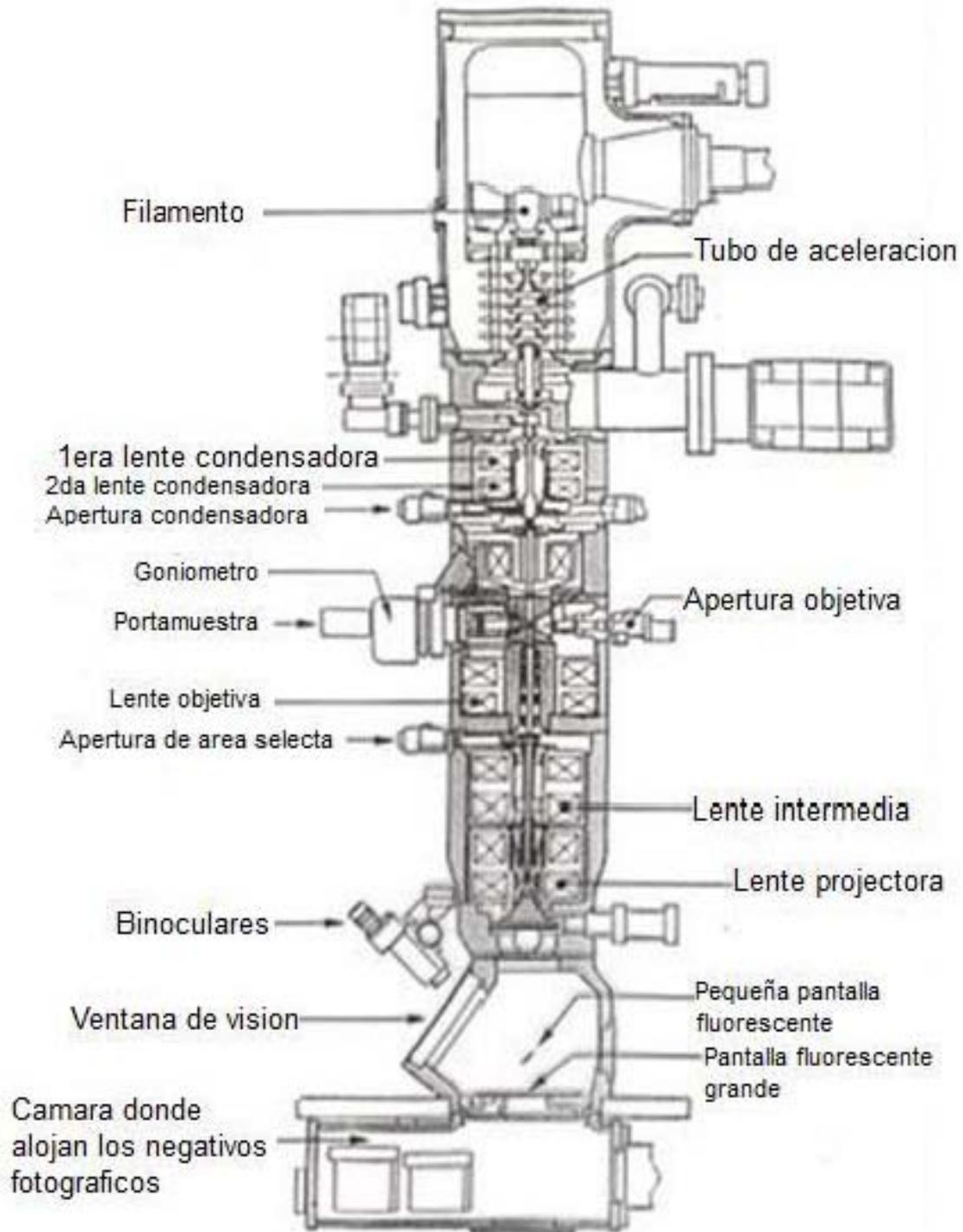


Fig.2.6 Representación grafica de un MET con la indicación de sus componentes.



Fig. 2.7 Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL 2010F

2.5 Difracción de Rayos X

Los cristales son arreglos tridimensionales de átomos o moléculas con posiciones fijas que consisten en un motivo básico que se repite en el espacio por tres vectores no coplanares para producir un cristal. Por esta repetición y el hecho de que la longitud de onda de los rayos X tienen dimensiones similares a aquellas de las distancias de enlace, el cristal puede actuar como rejilla de difracción para los rayos X incidentes [13].

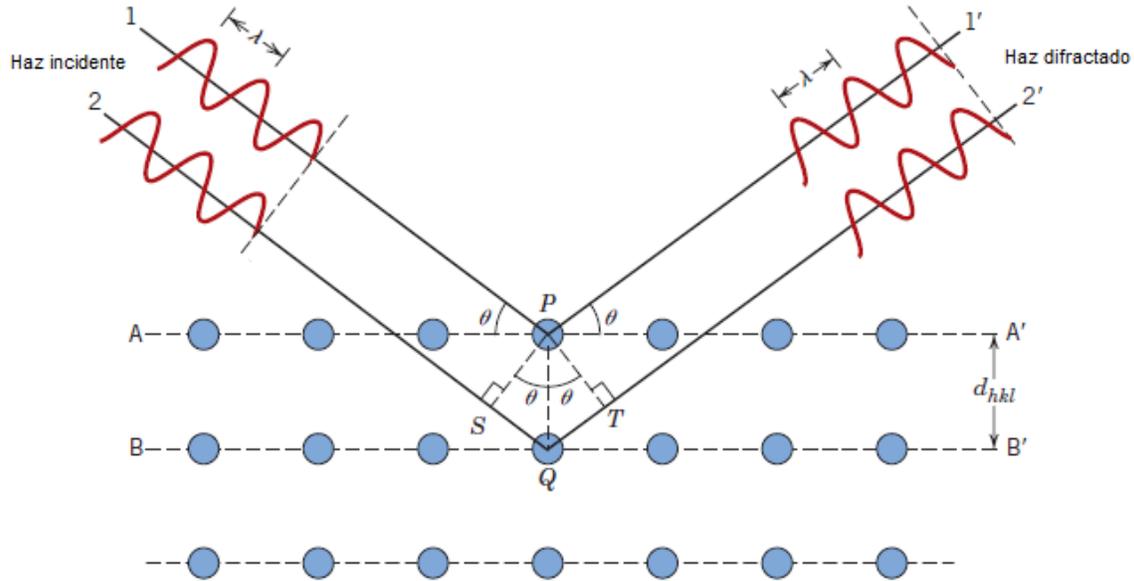


Fig. 2.8 Representación gráfica de la ley de Bragg [14].

Sean dos planos paralelos A-A' y B-B', que tienen los mismos índices de Miller en la fig. 2.6 y que están separados por un espaciado interplanar d_{hkl} . Se asume que un haz paralelo, monocromático y coherente (en-fase) de rayos X con una longitud de onda λ incide en estos planos a un ángulo θ .

Dos rayos en este haz, identificados como 1 y 2, son dispersados por los átomos P y Q. Interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2' ocurre también a un ángulo θ de los planos, la diferencia de longitudes de camino entre 1-P-1' y 2-Q-2' (se les llamara \overline{SQ} y \overline{QT}) es igual a un número entero, n, de longitudes de onda. Esto es, la condición para la difracción es.

$$n\lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$n\lambda = d_{hkl} \cdot \text{Sen } \theta + d_{hkl} \cdot \text{Sen } \theta \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{Sen } \theta \quad \text{Ec. 2.3}$$

La ecuación 2.3 es conocida como la ley de Bragg, Si la ley de Bragg no es satisfecha, entonces la interferencia será no-constructiva y se obtendrá solamente un haz dispersado de baja intensidad [14].

La aplicación de la técnica de difracción de rayos X de polvos tiene un tremendo valor, dado que no todos los materiales pueden ser obtenidos como monocristales.

La difracción de polvos es utilizada ampliamente en la industria, academia o cuando se requiere el conocimiento de la estructura cristalina de un material. Con los grandes avances en electrónica, computadoras y software, la certeza de los datos, la facilidad de su obtención y la interpretación de los datos han progresado enormemente. En las últimas dos décadas un gran esfuerzo ha sido puesto en marcha para determinar estructuras cristalinas de datos de difracción de rayos X, estos esfuerzos han sido exitosos, al punto en donde una gran información estructural puede ser obtenida, incluso de sólidos tan complejos como las proteínas cristalinas [15].



Fig. 2.9 Difractómetro de Rayos X Bruker D8 Advanced

2.6 El Método Rietveld

Los métodos de refinamiento consisten en lo siguiente: minimizar con la ayuda de un algoritmo la diferencia entre la grafica (generada por el fenómeno de difracción) teórica y la experimental [22].

Cuando el refinamiento es realizado con el objetivo de determinar la estructura de los cristales difractados, los parámetros que pueden ser refinados son precisamente los estructurales (posición de los átomos, agitación termal, tasas de ocupación de los átomos) [22].

A finales de la década de 1960, Hugo Rietveld sugirió un método general para llevar a cabo el ajuste de patrones enteros de patrones de difracción [22].

El trabajo de Rietveld llevo a un avance significativo en ele análisis de muestras policristalinas[22].

Existen muchos programas computacionales diseñados para este tipo de estudio, algunos de ellos son: TOPAS [18], DBWS [19], FullProf [20], RIETAN [21], entre otros.

Aun cuando este método es usado por un gran numero de investigadores , continua siendo difícil de implementar y requiere de un acercamiento gradual hacia el resultado [22].

3. Procedimiento experimental

3.1 Preparación de la muestra para Microscopía Óptica (OM)

La muestra, tal como fue recibida, se presenta en la figura 3.1, fue observada en un microscopio del tipo estereoscópico marca Carl Zeiss. Para su observación se cortó un pedazo de muestra en donde estuvieran las tres partes en la que consiste la muestra (*Fig. 3.2, 4.1 y 4.2*).



Figura 3.1 Imagen que presenta la forma tal y como era el material con cual se empezó a trabajar.

3.2 Preparación de la muestra para SEM

Se analizó la muestra en un microscopio electrónico de barrido JEOL 5600 LV y en un JEOL 5900 LV, para obtener información superficial así como para realizar una caracterización elemental mediante EDS.

Un pedazo de muestra se cortó con una sequeta a manera de que quedara expuesta una parte en donde se mostraran claramente las tres regiones: negra, blanca y gris. En un portamuestras (barril) de cobre se pegó un pedazo de cinta carbón sobre la cual fue colocado el pedazo de muestra. El resultado se encuentra en la *Fig. 3.2* y se analizó mediante SEM JEOL 5900 LV con EDS marca Oxford Instruments modelo ISIS. La muestra que está en la *Fig. 3.3* siguió el mismo procedimiento y se analizó en un SEM JEOL 5600 LV con EDS marca Noran Instruments.

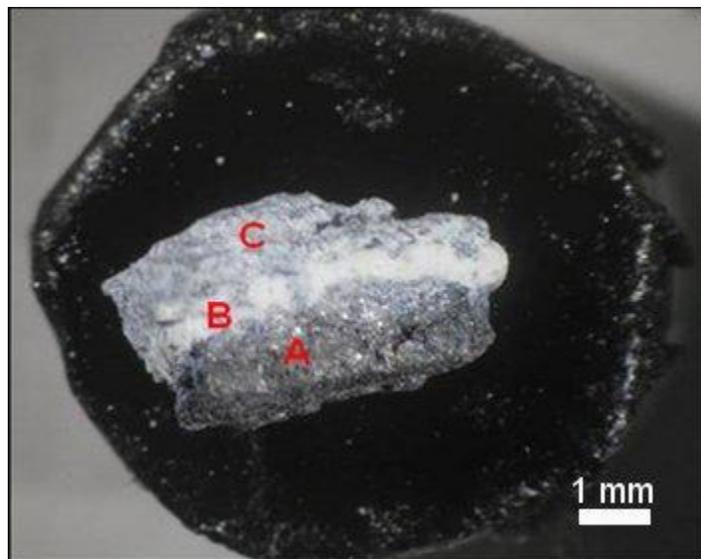


Fig.3.2 Muestra para analizarse en MEB; A es la parte negra, B es la parte blanca, C es la parte gris.



Fig. 3.3 Muestra para estudiar en MEB en donde se presenta la parte blanca

3.3 Preparación de la muestra para XRD

Se analizó la muestra en un difractor marca Bruker D8 Advance con λ correspondiente a la $K\alpha$ Cu de 1.54056 Å.

Se escogió una piedra de las mostradas en la *Fig.3.1* que tuviera las tres partes, después se separó con cuidado las regiones negra y gris de la muestra para que no se mezclaran ni entre ellas ni con la región blanca. Las regiones gris y negra separadas se cortaron en pequeños pedazos para que fuera más sencillo molerlos en un mortero de Ágata, lo cual se hizo para ambas por aproximadamente una hora, se procedió a tamizar el polvo, con malla de 325 mesh (44 μm^2 por cada agujero). El polvo de cada región fue guardado en viales de plástico. La muestra presentada en la *Fig. 3.3* fue también analizada por difracción de rayos X.

3.4 Preparación de la muestra para TEM

Se analizó la muestra en los microscopios electrónicos JEOL 4000EX (resolución punto a punto de 1.7 Å) y en un JEOL 2010F (resolución punto a punto de 1.7 Å).

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras previamente molidas y tamizadas fueron colocadas en la rejilla de cobre para TEM de 300 mesh cubierta con collodion y carbono amorfo, se utilizo el método de la jeringa el cual consiste en en poner unos pocos gramos de polvo proveniente de la muestra en el émbolo de la jeringa. Se coloca el cuerpo de la jeringa en el émbolo y se cubre la boquilla con el dedo pulgar; con un movimiento rápido y violento se saca el cuerpo del émbolo y se coloca encima de las rejillas pequeñas y lentamente el polvo se deposita en las rejillas. Por último se les evaporó de nuevo carbono amorfo, quedando listas para analizarse en el MET.

4. Resultados

4.1 Microscopía Óptica

Se observó en el microscopio invertido el pedazo de muestra que se muestra en la *Fig. 3.2*

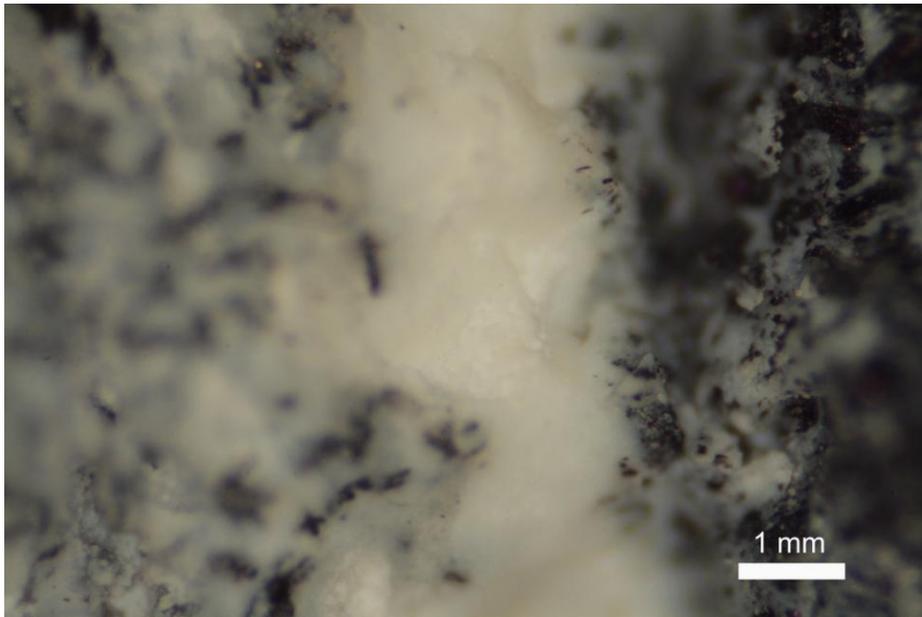


Fig. 4.1 Imagen de microscopía óptica de las tres regiones.

En la *Fig. 4.1*, se puede ver como la región gris y la región negra que a la vista del ojo son totalmente gris y negra, en realidad la región gris tiene una cantidad grande de lo que hasta el momento identificamos como “blanco”, en tanto que la región negra presenta características semejantes a la región blanca.

4.2 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS

En la *Fig. 4.2* se presenta una imagen tomada por electrones secundarios en un área que abarca las tres regiones, se puede observar que en la región negra existe un cambio en su topografía en comparación con las regiones blanca y gris que asemejan ser muy similares entre sí. En la *Fig. 4.3* tenemos la imagen con electrones retrodispersados de un área que abarca las tres regiones y se

identifican unas manchas brillantes en el lado de la región gris que se asume corresponde a una región con elemento con número atómico grande.

En la *Fig. 4.4, 4.5 y 4.6* se aprecian EDS tomados en la tres regiones y en cada uno solo se detectaron tres elementos Oxígeno (O), Carbono (C) y Aluminio (Al). Por lo tanto, este resultado indica que las zonas brillantes observadas en la *Fig. 4.5* corresponden, al aluminio, quien tiene el mayor número atómico entre los tres elementos identificados.

Después se realizó un mapeo elemental de un área que abarcó las regiones gris-blanca (*Fig. 4.7*). Como era de esperarse, a partir de las figuras 4.4 y 4.5, la concentración del oxígeno es muy grande, el carbono se encuentra distribuido homogéneamente en toda la imagen, y el aluminio se observa concentrado en forma degradada en la región gris. En la *Fig. 4.8* se muestra un mapeo elemental de la región blanca-negra; el oxígeno se encuentra distribuido en ambas partes (véase las figuras 4.5 y 4.6), siendo mayoritario en la parte blanca, el carbono, está en mayor porcentaje en la parte negra, mientras que el aluminio solo se encuentra disperso en pequeñas cantidades.

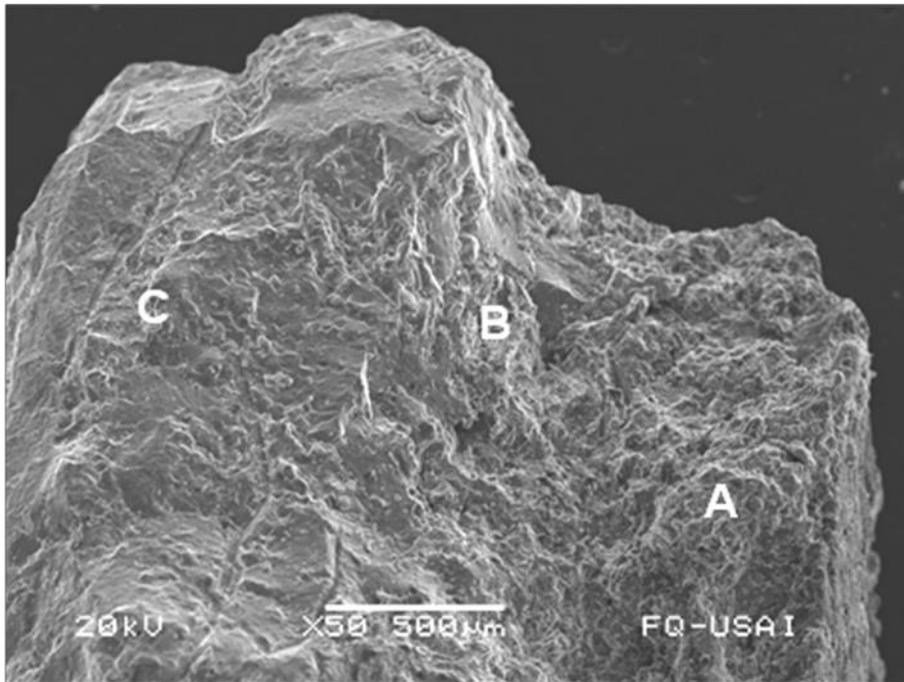


Fig. 4.2 Imagen obtenida con electrones secundarios de la muestra en estudio. C indica la parte gris, B indica la parte blanca y A indica la parte negra, se observa una topografía mas gruesa para la región negra en comparación de las regiones blanca y gris.

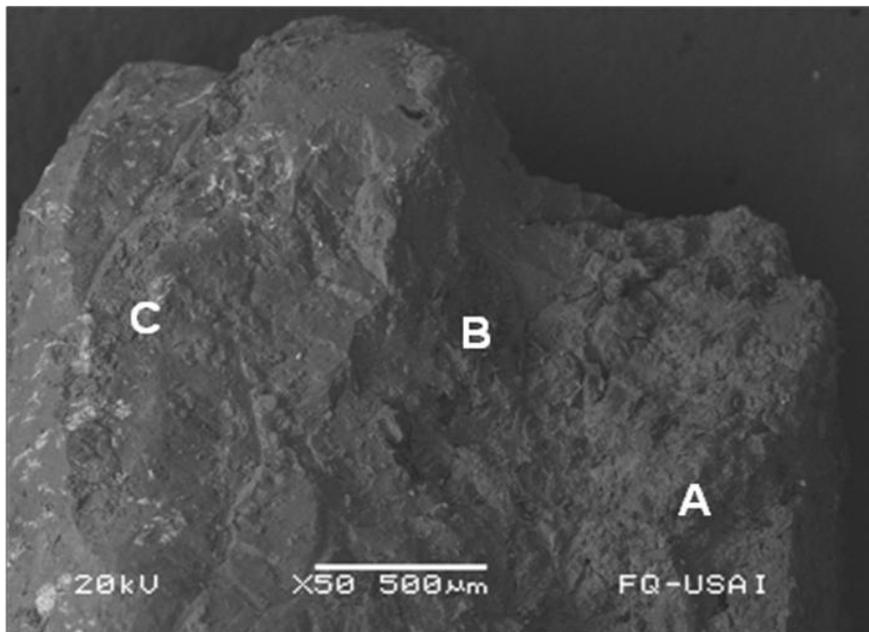


Fig. 4.3 Imagen obtenida con electrones retrodispersados de la muestra en estudio. C indica la región gris, B indica la región blanca y A indica la región negra. La diferencia de contraste en este tipo de imágenes nos indica la diferencia en composición química. Por lo tanto las áreas brillantes que se ven en la región gris (C) indican que su número atómico es mayor que las correspondientes a las otras zonas.

4. RESULTADOS

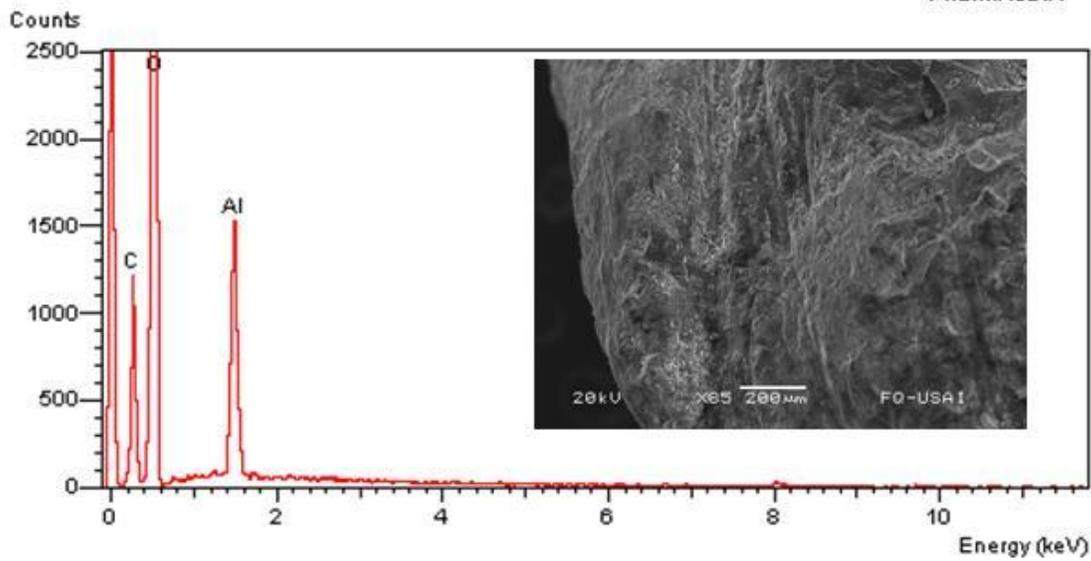


Fig. 4.4 EDS tomado de la región gris con imagen de electrones secundarios, así como el análisis cuantitativo de los elementos detectado.

Elemento	% Elemental	% Atómico
C	20.62	26.33
O	73.11	70.1
Al	6.27	3.57
	100%	100%

Tabla 4.1 Porcentajes elementales y atómicos del análisis EDS que muestra en la Fig. 4.6. Los porcentajes elementales indican que el elemento mayoritario de esta región, es el oxígeno (O) con un 73.11%, seguido del carbono (C) con 20.62%, el aluminio (Al) se presenta en mínimo porcentaje con 6.27%.

4. RESULTADOS

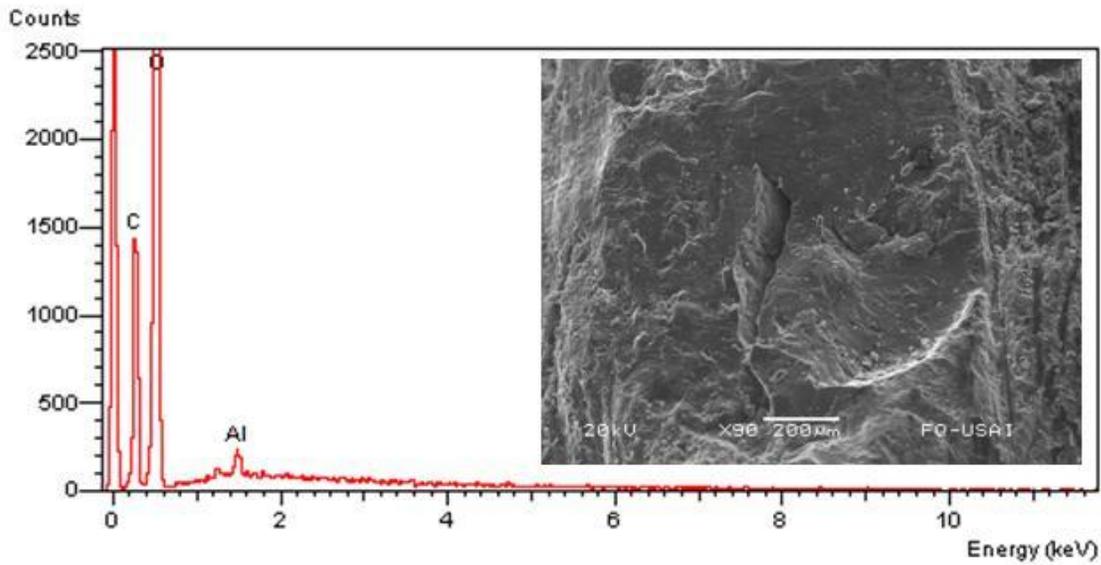
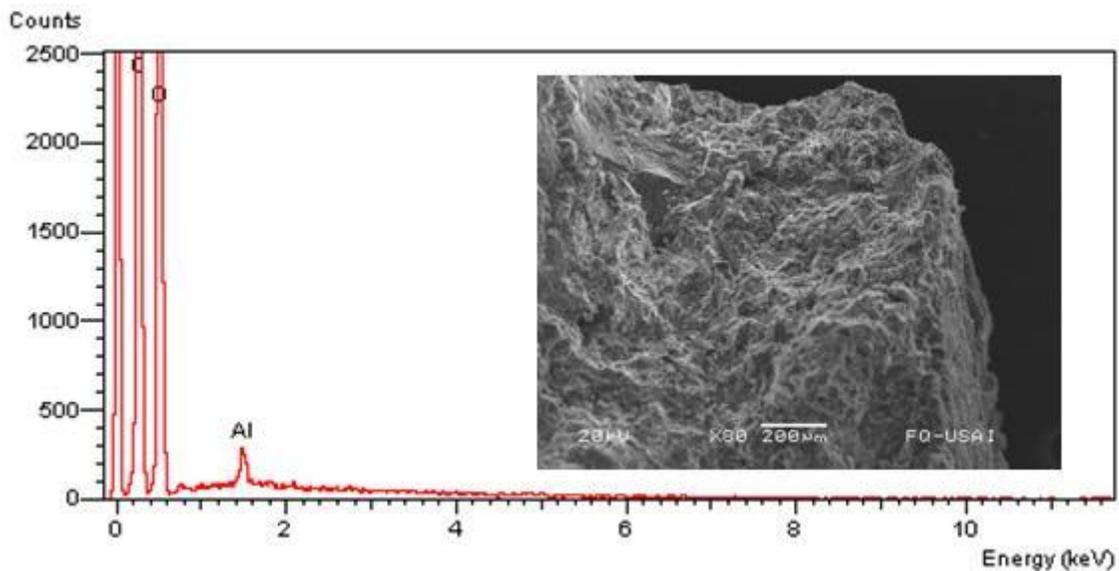


Fig. 4.5 EDS tomado de la región blanca con imagen de electrones secundarios, así como el análisis cuantitativo de los elementos detectados.

Elemento	% Elemental	% Atómico
C	19.92	24.95
O	79.49	74.73
Al	0.58	0.33
	100%	100%

Tabla 4.2 Porcentajes elementales y atómicos del análisis EDS que muestra en la Fig. 4.7. Los porcentajes elementales indican que el elemento mayoritario es el oxígeno con 79.49%; seguido del carbono con 19.92%. La cantidad de aluminio es muy baja con un porcentaje de 0.58%.



4. RESULTADOS

Fig. 4.6 EDS tomado de la región negra con imagen de electrones secundarios, así como el análisis cuantitativo de los elementos detectados.

Elemento	% Elemental	% Atómico
C	46.74	53.98
O	52.84	45.8
Al	0.42	0.22
	100%	100%

Tabla 4.3 Porcentajes elementales y atómicos del análisis EDS que muestra en la Fig. 4.8. Los porcentaje elementales indican que el elemento mayoritario en esta parte es el oxígeno con un 52.84%, y muy cerca se encuentra el carbono con 46.74%. El aluminio presenta el menor porcentaje con 0.42%, comparado con la región blanca y la región gris (donde se encuentra su mayor porcentaje).

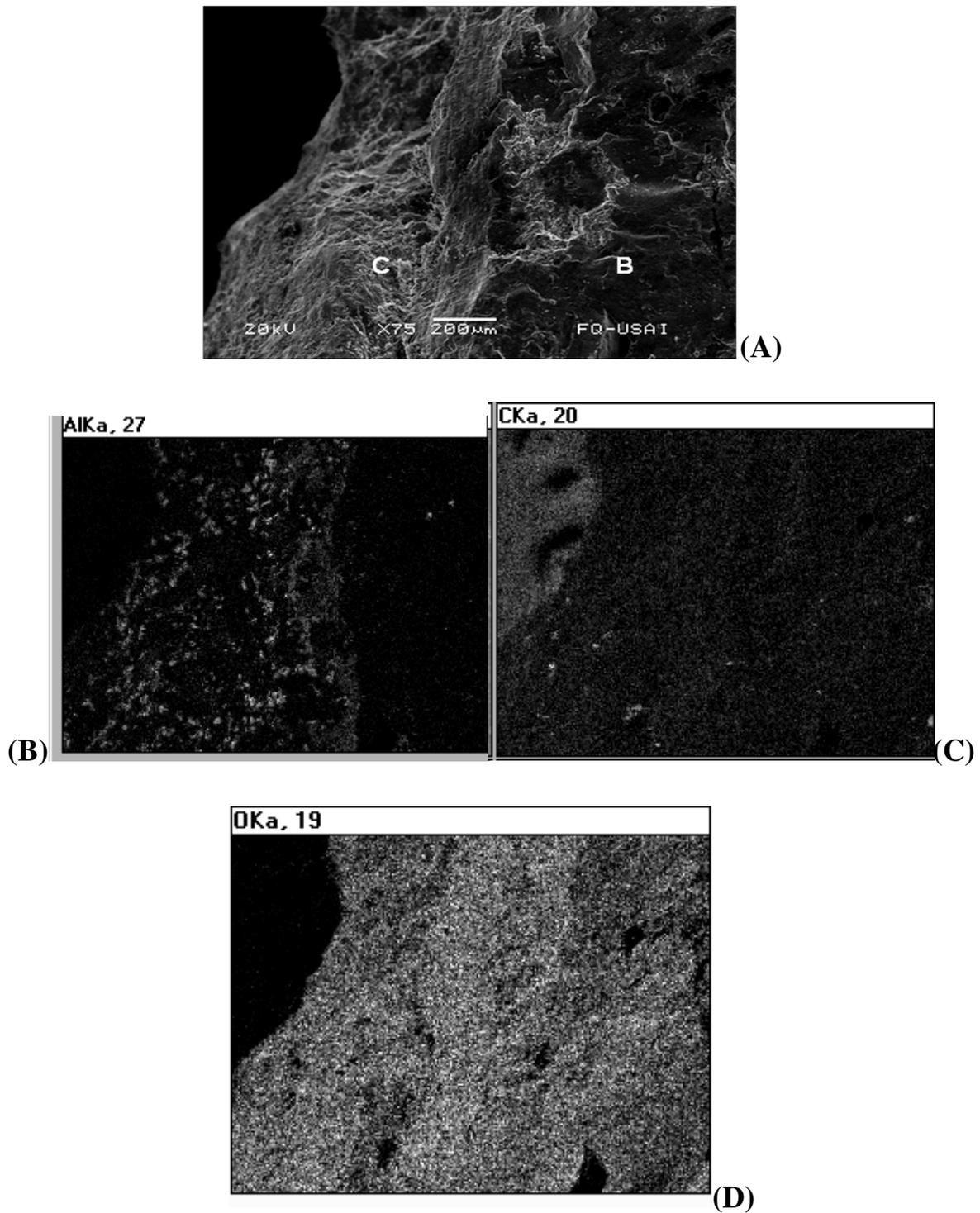


Fig. 4.7 A) Imagen de electrones secundarios tomada en un MEB de las regiones gris y blanca. B-D) Mapeos químicos elementales correspondientes: (B) aluminio (Al), (C) carbono(C), (D) oxígeno(O).

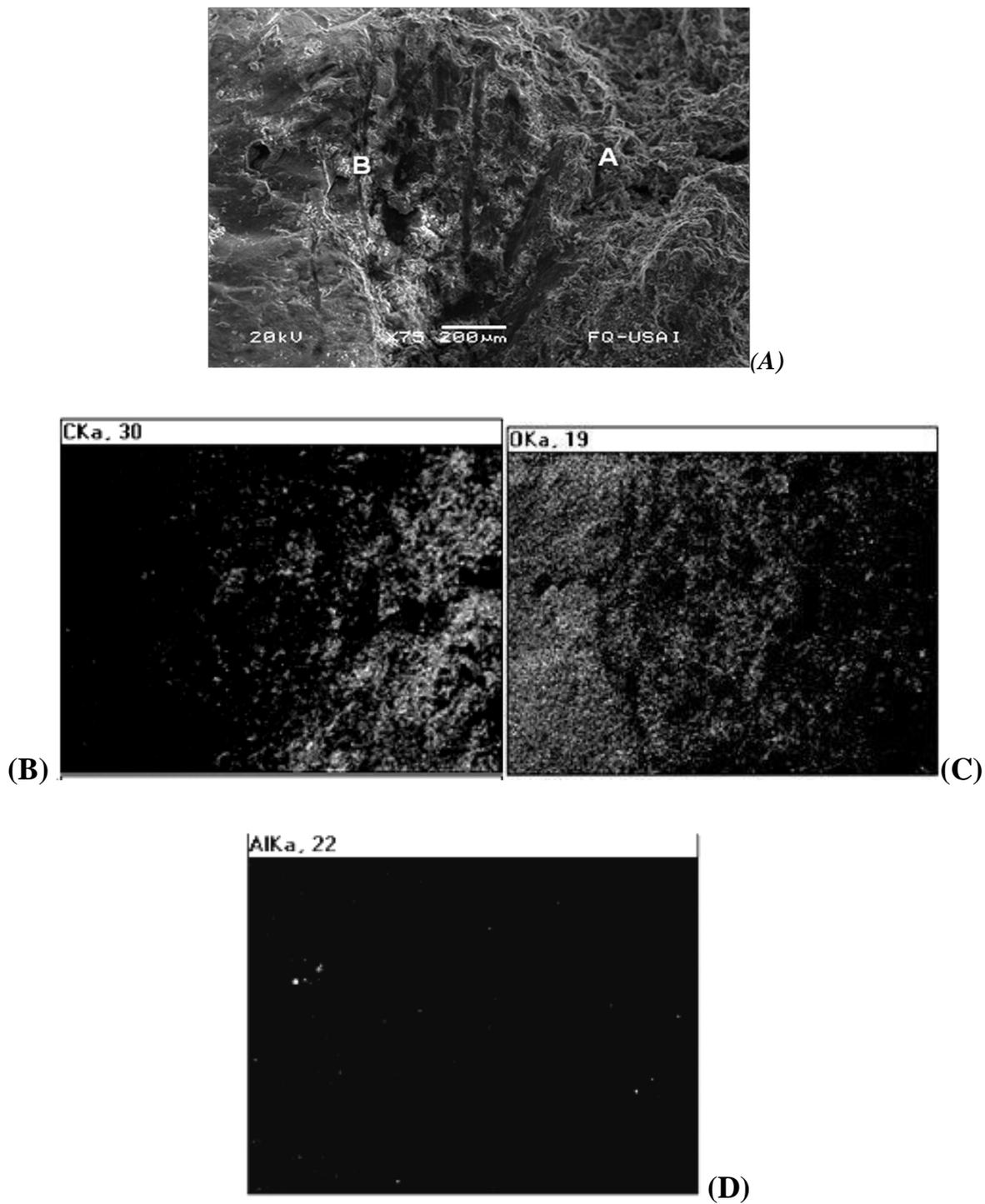


Fig. 4.8 A) Imagen de SEM de electrones secundarios de las regiones blanca y negra. B-D) Mapeos químicos correspondientes: (B) carbono, (C) oxígeno, (D) aluminio.

4. RESULTADOS

Con objeto de elucidar la composición química de la parte blanca, se analizó una muestra que nos presentaba esta región de forma directa (*Fig. 3.3*). En esta muestra se obtuvo el análisis químico por EDS (*Fig. 4.9*).

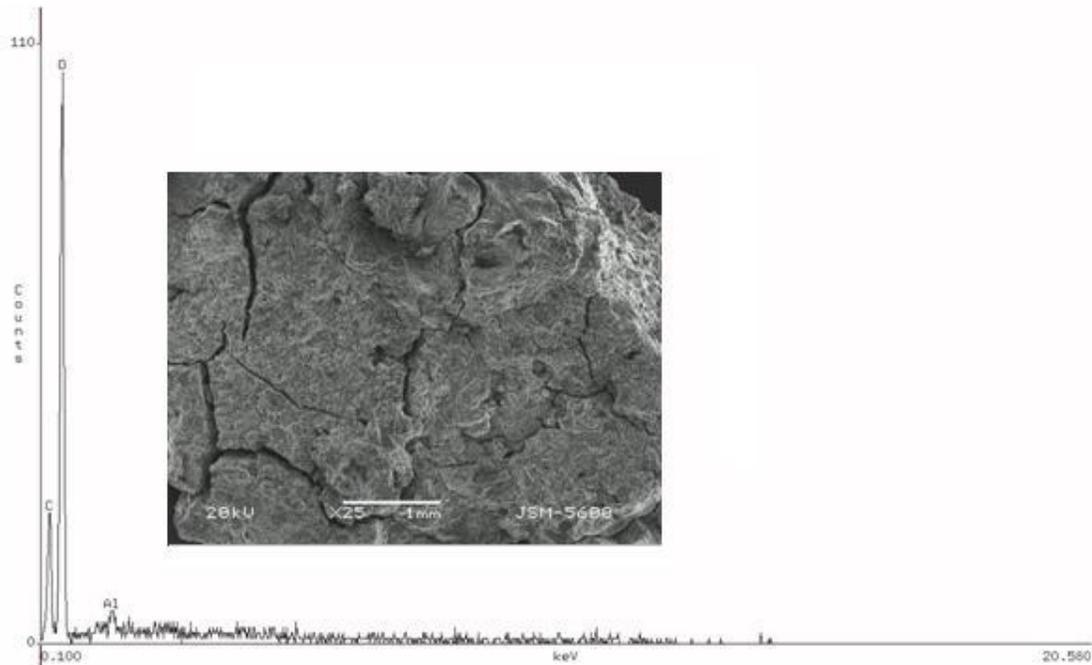


Fig. 4.9 EDS de la región blanca, así como la imagen en electrones secundarios a la zona que se tomo el EDS con el análisis cuantitativos de los elementos detectados.

Elemento	% Elemental	% Atómico
C	21.95	27.32
O	77.34	72.28
Al	0.71	0.39
	100%	100%

Tabla 4.4 Porcentajes elementales y atómicos del análisis EDS que muestra en la Fig. 4.11.

La muestra que tenía la región blanca al descubierto se analizó (*Fig. 3.3*) por EDS y se encontró que contenía Oxígeno (O) 77.34%, Carbono (C) 21.95% y Aluminio (Al) 0.71%. Los porcentajes elementales indican que el oxígeno es

el elemento mayoritario; seguido del carbono (C). El aluminio (Al) en un porcentaje mínimo.

El hecho de que el oxígeno (O) sea el elemento químico que se detectó con mayor intensidad (*Fig. 4.7 y 4.8*) y en mayor porcentaje (*Fig. 4.4, 4.5, 4.6 y 4.9*), nos indica que probablemente es parte de un compuesto, el cual es el que predomina en la muestra, Por MEB y EDS no podemos obtener la confirmación a este supuesto ya que solo se pueden detectar elementos mas no compuestos.

4.3 Análisis por Difracción de Rayos X

La muestra separada y hecha polvo de la región gris y de la región negra, y de la región blanca en estado sólido (*Fig. 3.3*) fueron analizados por difracción de rayos x.

Los tres difractogramas tuvieron un paso de 0.039° , con un tiempo por paso de 52.8 segundos y un tiempo total de medición de 13 minutos con 45 segundos.

Estos resultados, complementan los resultados obtenidos por EDS con lo que sale a luz que el oxígeno en tal altas cantidades detectado forma parte del compuesto Li_2CO_3 , Estos difractogramas se indexaron utilizando las tarjetas PDF (Powder Diffraction File), las cuales nos indican los datos cristalográficos de las fases observadas. Así, tenemos que la tarjeta PDF correspondiente al carbonato de litio es la # 22-1141 en donde se indica que la celda unitaria de este compuesto es monoclinica con parámetros de red:; $a = 8.359 \text{ \AA}$, $b = 4.9767 \text{ \AA}$, $c = 6.194 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=114.72^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Su grupo espacial es el C2/c (15). La tarjeta PDF del grafito 2H es # 41-1487 en donde se indica que su celda unitaria es hexagonal con parámetros de red $a = 2.4704 \text{ \AA}$, $b =$

4. RESULTADOS

2.4704 Å, $c = 6.7244$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Su grupo espacial es el $P6_3/mmc$ (194). Por último la tarjeta PDF del aluminio es la # 04-0787 en donde se indica que su celda unitaria es cubica con parámetros de red $a = 4.0494$ Å, $b = 4.0494$ Å, $c = 4.0494$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta =90^\circ$, $\gamma=90^\circ$. Su grupo espacial es el $\bar{F}m\bar{3}m$ (225).

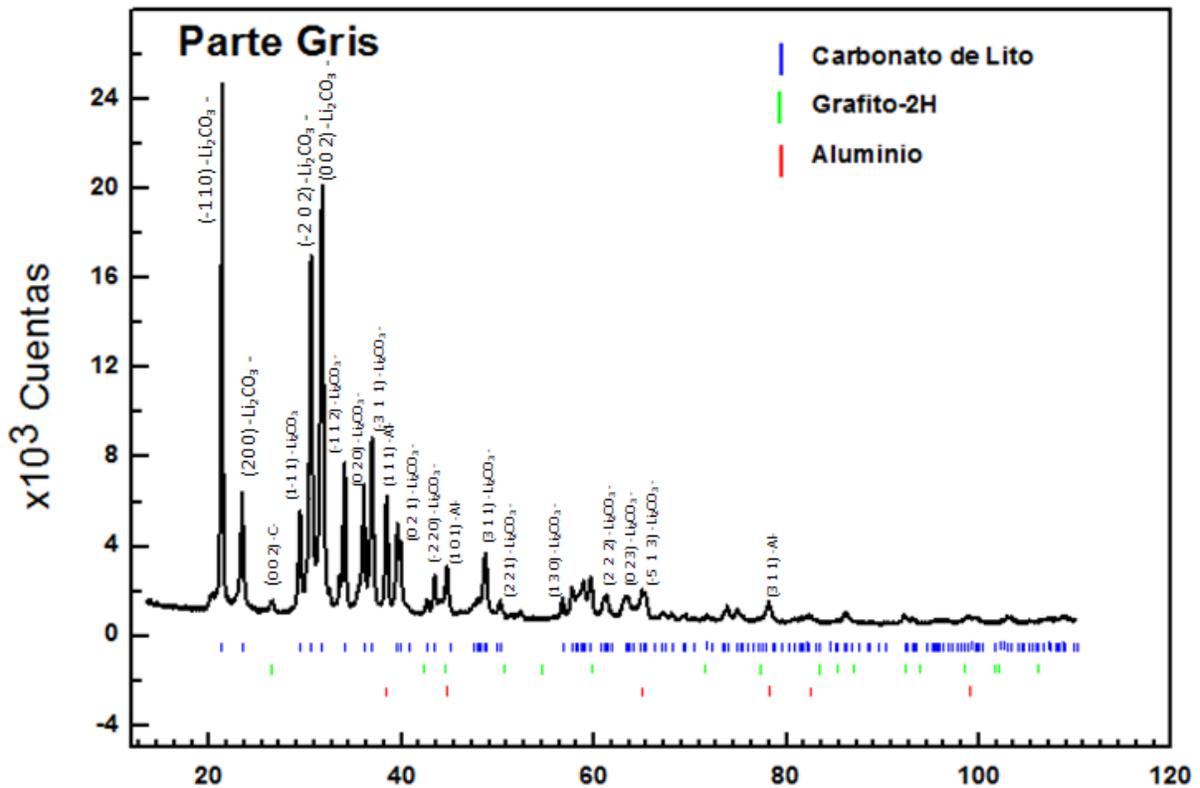


Fig. 4.10 Difractograma de rayos X del polvo proveniente de la region gris. Se detectaron el carbonato de litio (Li_2CO_3), grafito-2H (C) y el aluminio (Al). En cada pico se ilustran los índices de Miller que le corresponden.

En la Fig. 4.10 se tiene un difractograma de polvo proveniente de la región gris, en donde se identifican Carbonato de Litio (Li_2CO_3), Grafito-2H (C) y Aluminio (Al), como las fases componentes de este polvo.

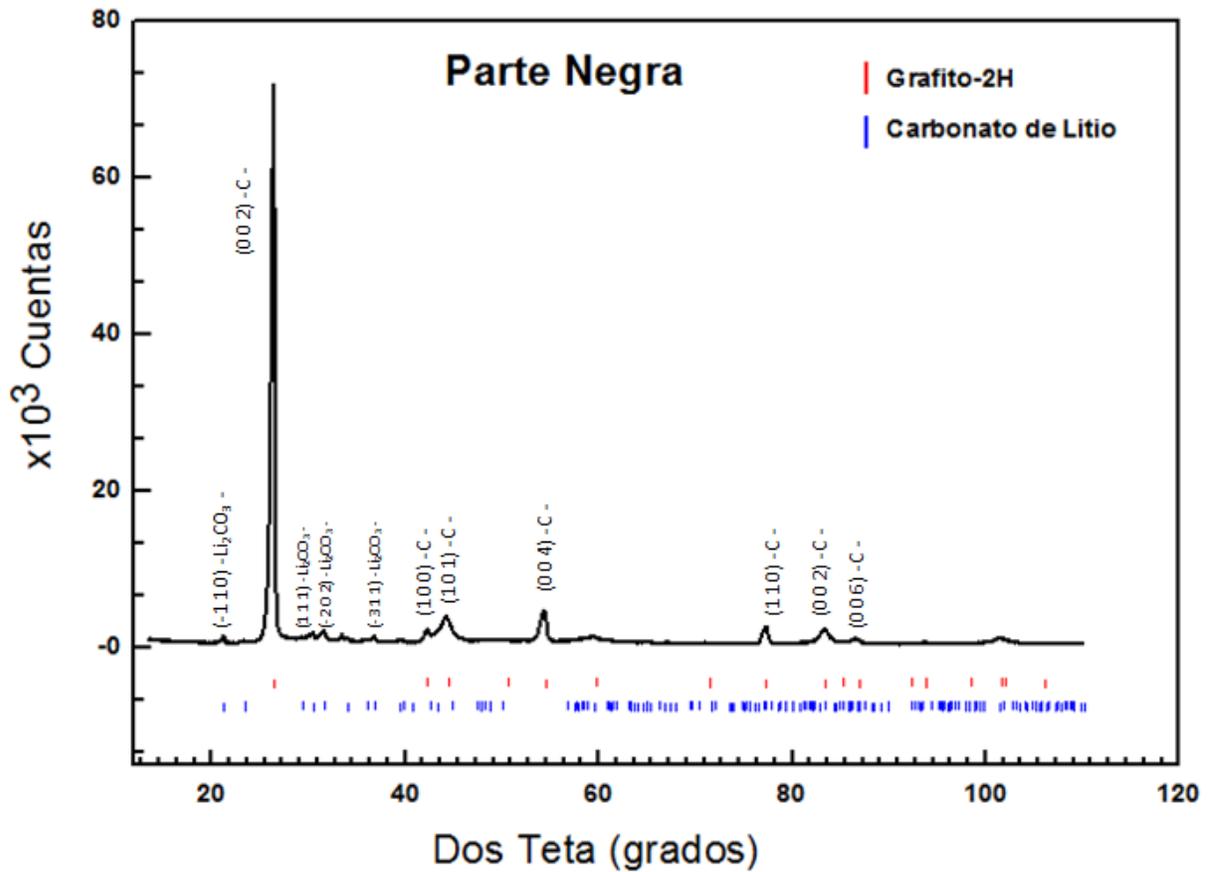


Fig. 4.11 Difractograma de rayos X del polvo proveniente de la región negra. Se detectaron el grafito-2H (C) y carbonato de litio (Li_2CO_3) En cada pico se ilustran los índices de Miller que le corresponden....

En la Fig. 4.11 se tiene un difractograma de polvo proveniente de la región negra, en donde se identifican las fases de Grafito-2H (C) y Carbonato de Litio (Li_2CO_3).

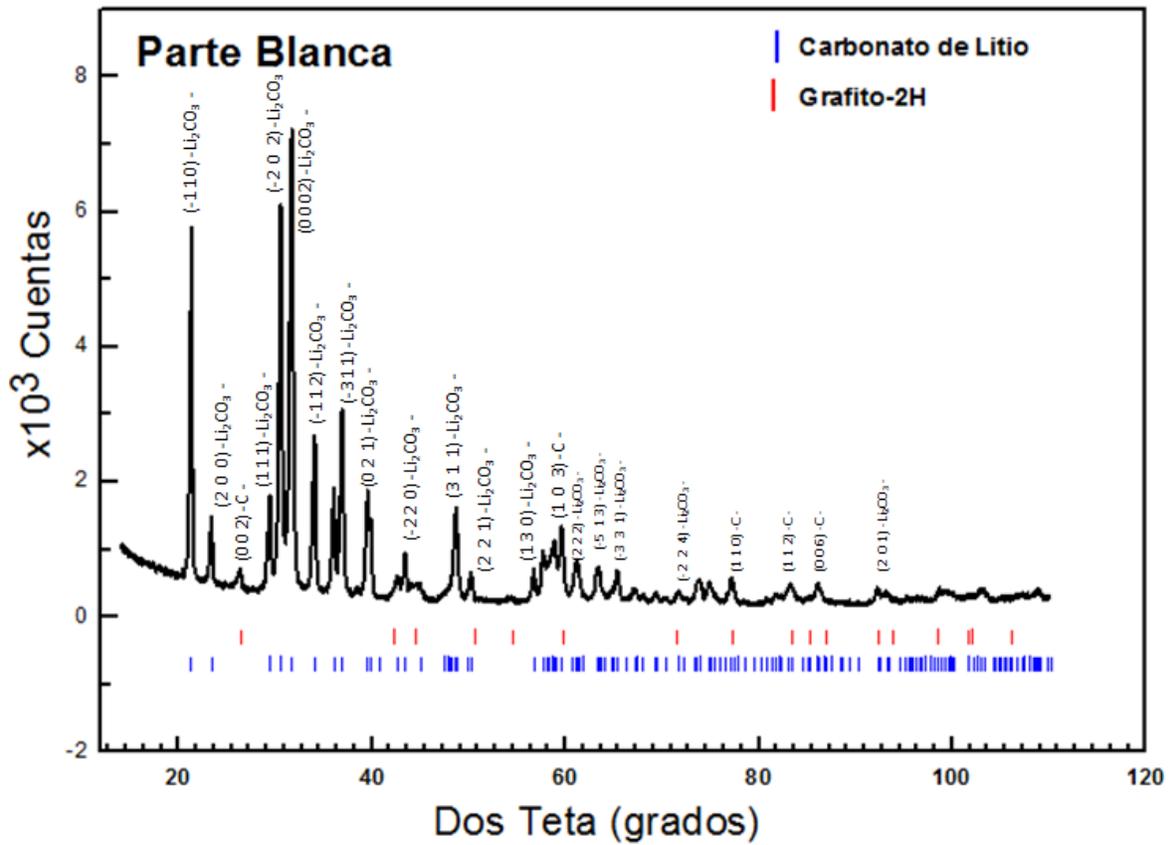


Fig. 4.12 Difractograma de rayos X del polvo proveniente de la región blanca. Al igual que en el polvo de la región negra. En cada pico se ilustran los índices de Miller que le corresponden...

En la Fig. 4.12 se tiene un difractograma proveniente de la región blanca, en donde se identifican Carbonato de Litio (Li_2CO_3) y Grafito-2H (C) como las fases componentes.

4.4 Refinamiento Rietveld

Una vez obtenidos los difractogramas de las regiones que conforman la muestra bajo análisis, se procedió a realizar su refinamiento Rietveld [16], el cual nos proporcionara el porcentaje relativo de las fases observadas en cada región. Con los porcentajes obtenidos en la región blanca llegamos a la conclusión de que lo que identificamos en la *Fig. 3.3* como lo “blanco” es en realidad carbonato de litio (Li_2CO_3).

El R_{wp} es un indicador global del refinamiento [22], es decir, nos dice que tan bien está hecho el refinamiento. El R_{wp} obtenido del refinamiento realizado en la región gris (*Fig. 4.13*) es 12.283, de la región negra es 18.357 (*Fig. 4.14*) y de la región blanca de 11.586 (*Fig. 4.13*). Un refinamiento perfecto debe tener un R_{wp} que sea cero, pero esto en la práctica es casi imposible de lograr, por lo que un resultado entre 2 y 10 se considera como muy bueno [23], por lo tanto los resultados presentados en esta tesis (R_{wp}) se pueden calificar como buenos.

En la *Fig. 4.13* se muestra el refinamiento Rietveld del difractograma mostrado en la *Fig. 4.10* en donde se obtuvo que los porcentajes de las fases identificadas son las siguientes:

Difractograma region gris		
Compuesto/Elemento	% fase	R_{wp}
Carbonato de Litio (Li_2CO_3)	95.14	12.283
Grafito-2H (C)	0.73	
Aluminio (Al)	4.67	

Tabla 4.4 Compuestos observados en la región gris de la muestra y sus porcentajes.

En la *Fig. 4.14* se muestra el refinamiento Rietveld del difractograma mostrado en la *Fig. 4.11* en donde se obtuvo que los porcentajes de las fases identificadas son las siguientes:

Difractograma region negra		
Compuesto/Elemento	% fase	R_wp
Grafito-2H (C)	86.72	18.357
Carbonato de Litio (Li ₂ CO ₃)	13.78	

Tabla 4.5 Compuestos observados en la región negra de la muestra en estudio.

En la *Fig. 4.15* se muestra el refinamiento Rietveld del difractograma mostrado en la *Fig. 4.12* en donde se obtuvo que los porcentajes de las fases identificadas son las siguientes:

Difractograma region blanca		
Compuesto/Elemento	% fase	R_wp
Carbonato de Litio (Li ₂ CO ₃)	99.27	11.586
Grafito-2H (C)	0.73	

Tabla 4.6 Compuestos observados en la región blanca de la muestra en estudio.

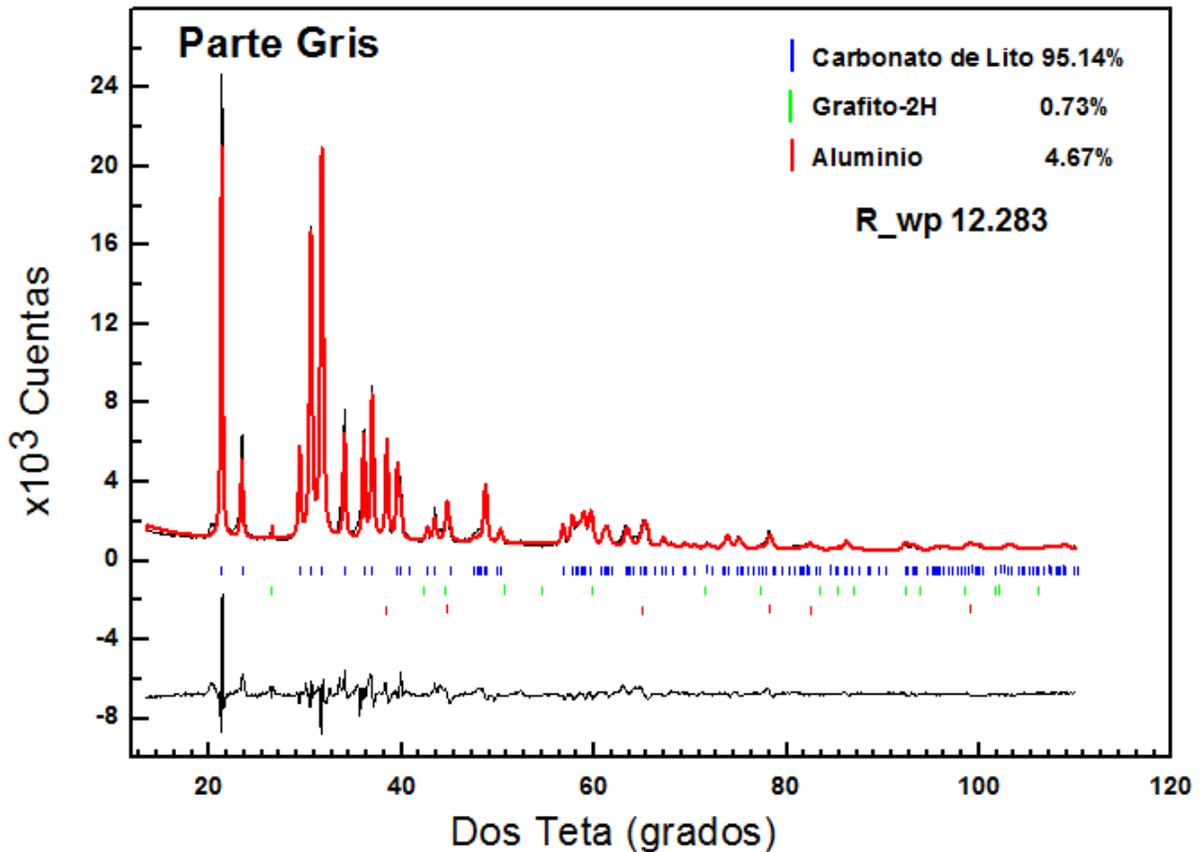


Fig. 4.13 Refinamiento Rietveld de la región gris que muestra los porcentajes de cada fase y su R_{wp} .

Se observa en la Fig. 4.13, que el carbonato de litio (Li_2CO_3) es el de mayor porcentaje obteniendo con un 95.14% después del proceso de refinamiento, seguido del aluminio con un 4.67% y del grafito-2H con un 0.73%, esto nos indica que el carbonato de litio es el compuesto predominante en la región gris de la muestra, que contiene trazas de aluminio y que la cantidad de grafito es insignificante y se puede atribuir a un proceso de difusión [12].

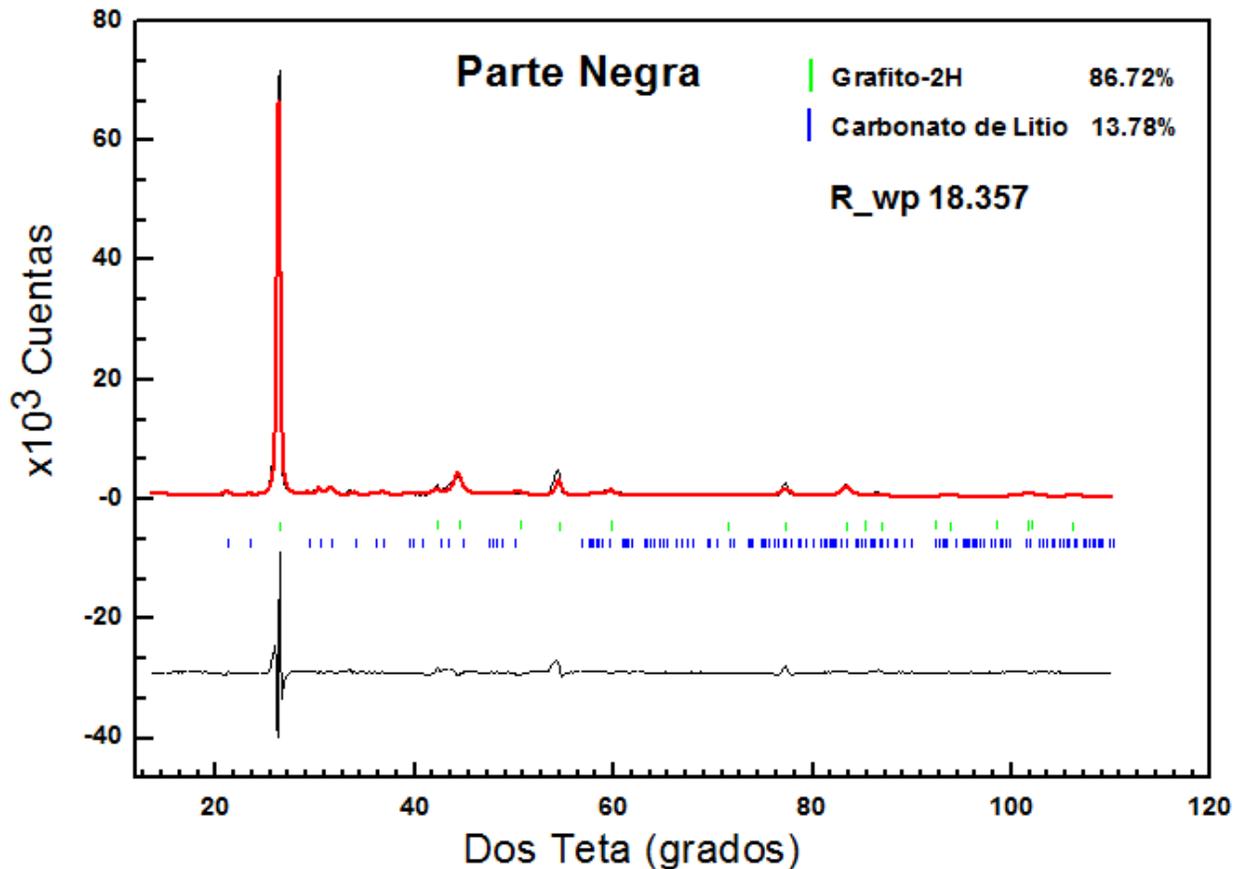


Fig. 4.14 Refinamiento Rietveld de la región negra que muestra los porcentajes de cada fase y su R_{wp} .

Después de aplicado el refinamiento Rietveld (Fig. 4.14), se obtuvo que el grafito-2H (C) es el elemento con mayor porcentaje en la región negra con 86.72% y un 13.78% para el carbonato de litio (Li_2CO_3), lo cual tiene sentido de acuerdo a la imagen tomada en el microscopio óptico en la Fig. 3.3, en donde se muestra que la región negra contiene lo que llamábamos “blanco” pero que después de los difractogramas y del refinamiento Rietveld, eso “blanco” se identifica como carbonato de litio (Li_2CO_3).

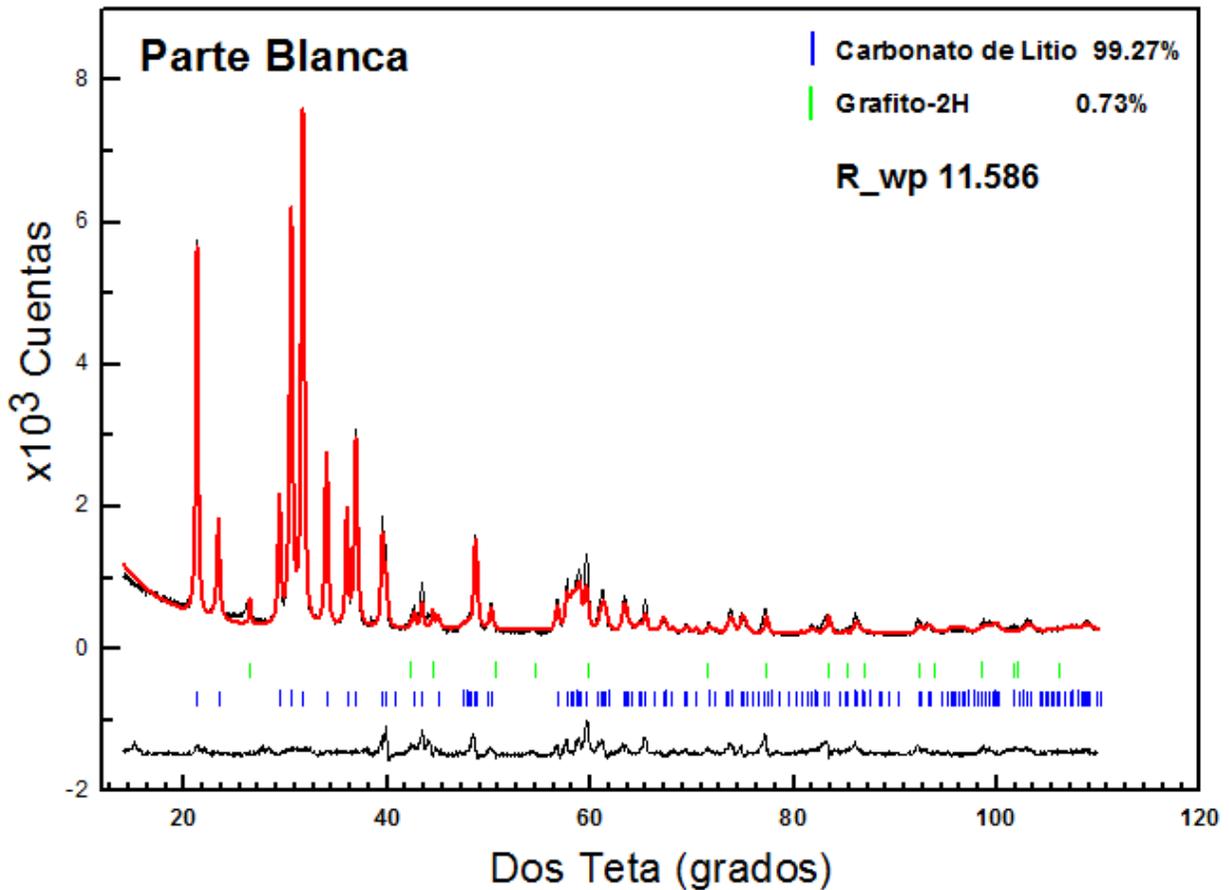


Fig. 4.15 Refinamiento Rietveld de la región blanca que muestra los porcentajes de cada fase y su R_{wp} . Se obtuvo carbonato de litio en forma mayoritaria y carbono. El valor de R_{wp} fue de 11.586.

De acuerdo a los resultados arrojados por el refinamiento Rietveld, la región blanca es carbonato de litio cuyo porcentaje es de 99.27% con muy poco de grafito-2H que se puede atribuir a un proceso de difusión [12]. Con esto se puede elucidar que el porcentaje de oxígeno (77.34%) mostrado en el análisis elemental EDS de la región blanca presentado en la Fig. 4.9, corresponde al compuesto carbonato de litio (Li_2CO_3).

4.5 Resultados por Microscopia Electrónica de Transmisión

En el MET se obtuvieron imágenes en campo claro, campo oscuro y patrones de difracción de electrones.

En la *Fig. 4.16* y *Fig. 4.17*, tenemos imágenes en campo claro (A) y campo oscuro (B) de las regiones gris y negra respectivamente. En las imágenes en campo claro las partes que asemejan ser más oscuras en la muestra representan granos orientados respecto al eje de zona en que se está tomando la imagen. Las imágenes en campo oscuro indica la presencia de cristales nanométricos en la muestra. Lo que brilla en (B) de las *Fig. 4.16* y *Fig. 4.17*, revela la presencia de cristales que están orientados respecto al eje de zona en que se está tomando la imagen. Esto nos indica tanto en la *Fig. 4.16* como en la *Fig. 4.17* que la muestra es cristalina, mas sin embargo no se puede identificar a que elemento o compuesto pertenecen estos cristales, para eso se tienen que obtener patrones de difracción de electrones.

La indexación del patrón de difracción mostrado en la *Fig. 4.18* obtenido de la región gris indica que este corresponde al eje de zona $[1 \ -1 \ 0]$ del carbonato de litio (Li_2CO_3), el patrón de difracción de electrones de la región gris tal cual se obtuvo y sin indexar se muestra en la *Fig. 4.17*. Mientras que el patrón de difracción mostrado en la *Fig. 4.21* obtenido de la región negra indica que este corresponde al eje de zona $[1 \ 1 \ 0]$ del carbonato de litio (Li_2CO_3), el patrón de difracción de electrones de la región gris tal cual se obtuvo y sin indexar se muestra en la *Fig. 4.20*. Se utilizaron en ambos los datos de la ficha PDF #22-1141. Esto indica la presencia de carbonato de litio (Li_2CO_3) en las regiones gris y negra de la muestra en concordancia con los difractogramas mostrados en la *Fig. 4.10* y *4.11*.

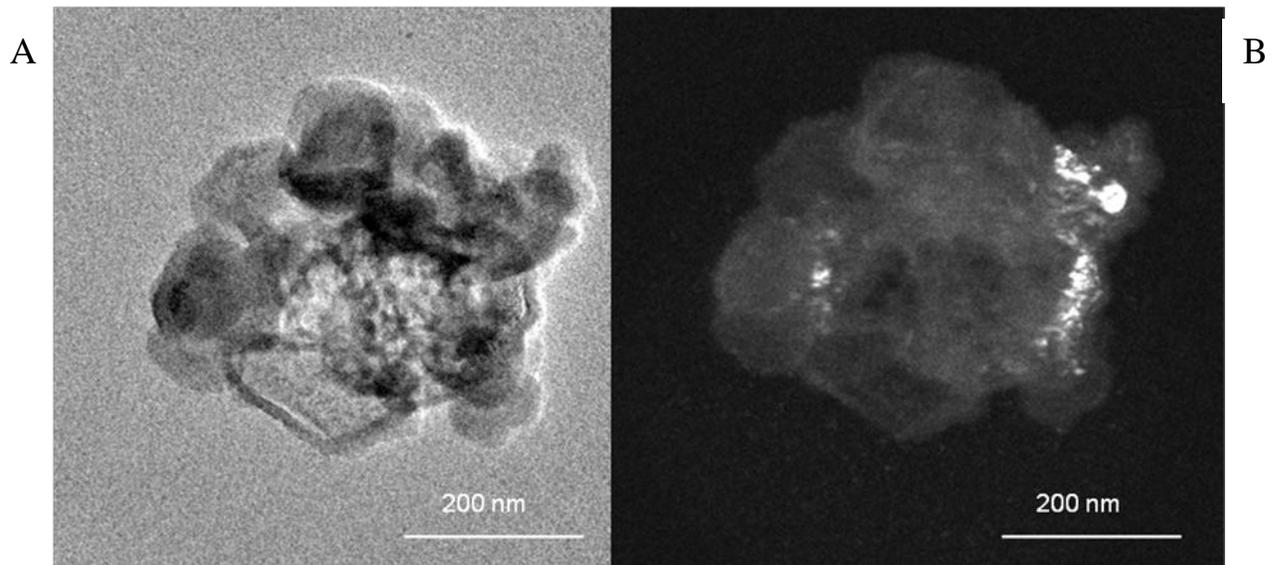


Fig. 4.16 Imagen de MET en campo claro (A) y campo oscuro (B) de la región gris.

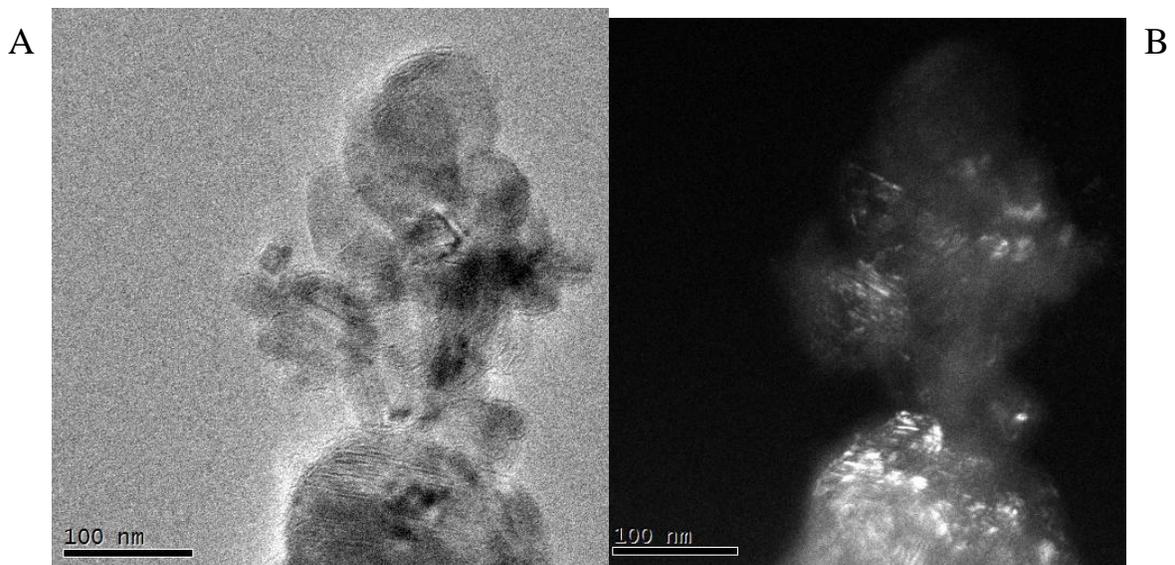


Fig. 4.17 Imagen de MET en campo claro (A) y campo oscuro (B) de la región negra.

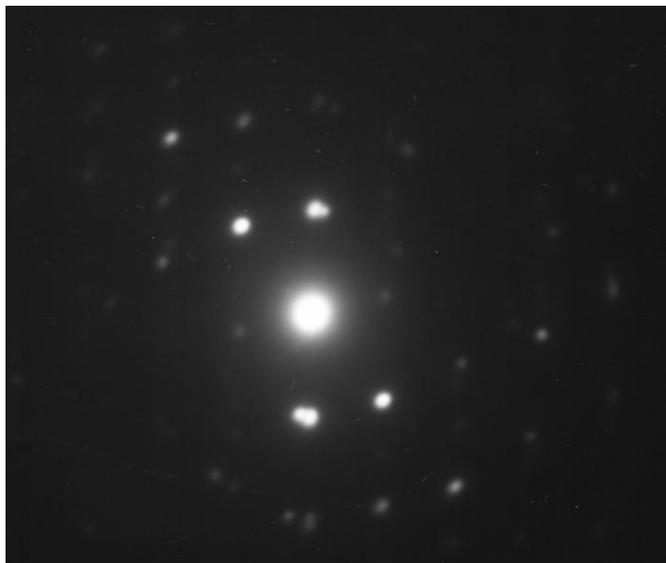


Fig. 4.18 Patrón de difracción de electrones de la región gris

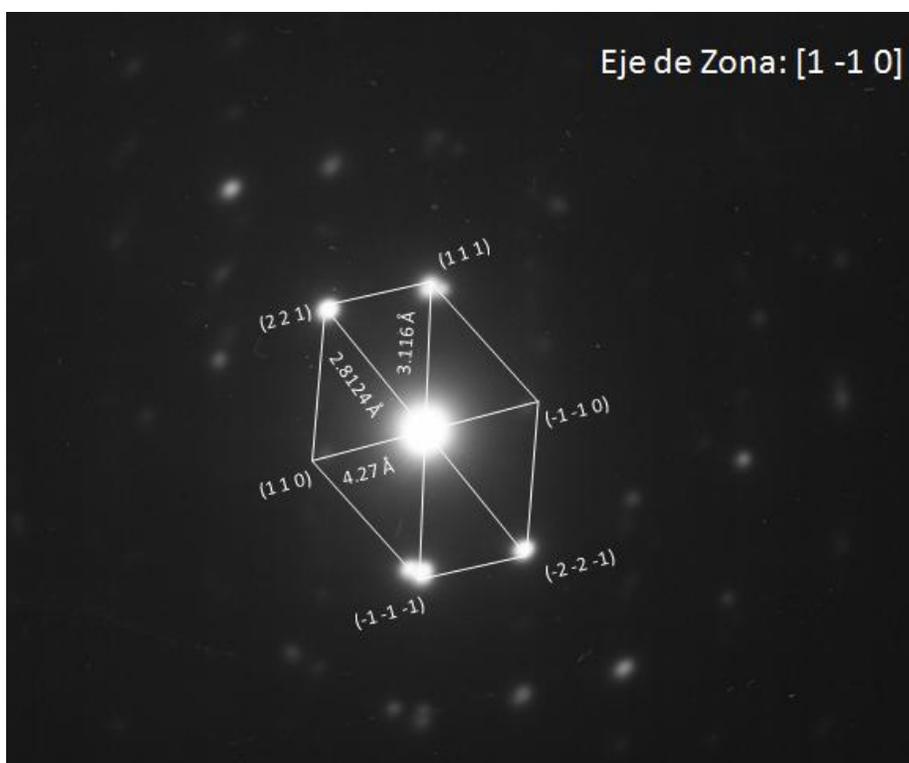


Fig: 4.19 Indexación del patrón presentado en la Fig.4.18. Corresponde al eje de zona $[1 -1 0]$ del carbonato de litio (Li_2CO_3) y se utilizaron los datos de la ficha PDF #22-1141 para designar los índices de Miller a cada punto.



Fig. 4.20 Patrón de difracción de electrones de la región negra

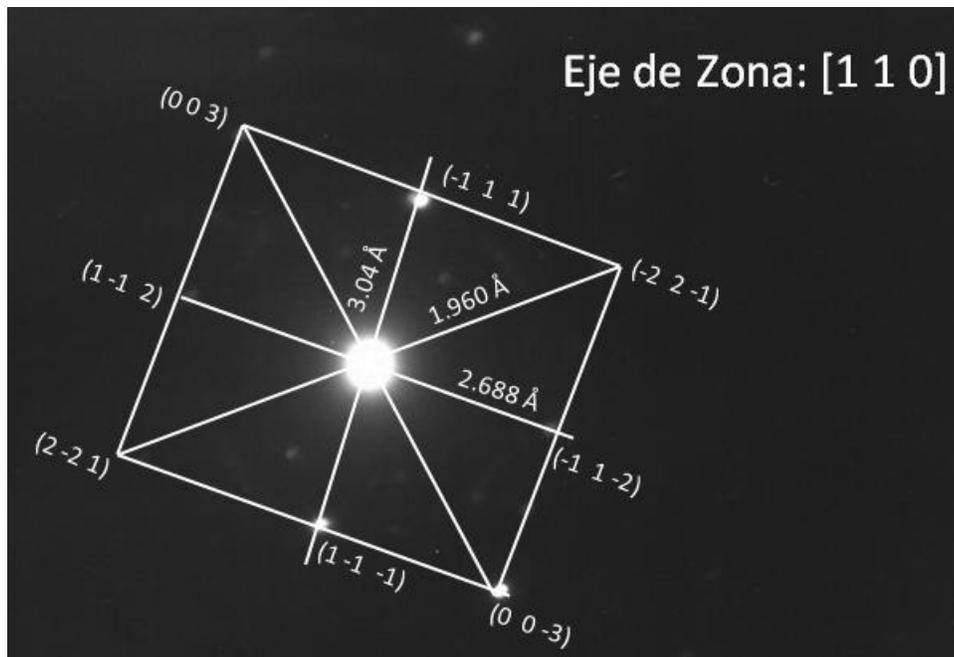
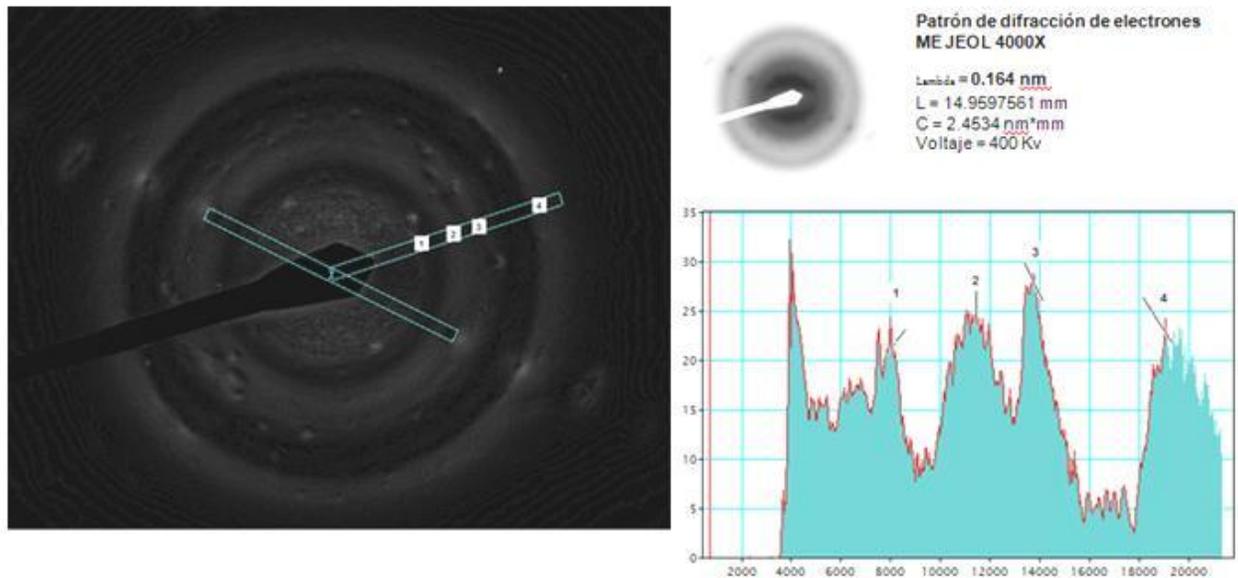


Fig: 4.21 Indexación del patrón presentado en la Fig.4.23. Corresponde al eje de zona $[1\ 1\ 0]$ del carbonato de litio (Li_2CO_3) y se utilizaron los datos de la ficha PDF #22-1141 para designar los índices de Miller a cada punto.

4. RESULTADOS



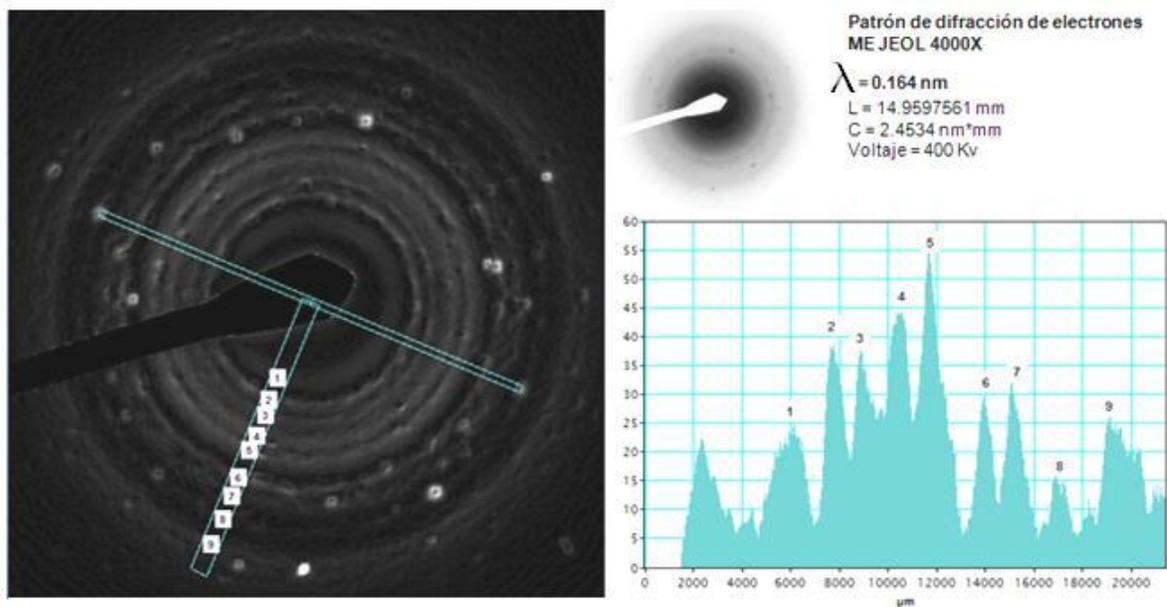
PARTE GRIS								
	Radio experimental (mm)	Distancia experimental (Å)	Comparacion					
			h	k	l	Int.	Fase	d (Å)
1	7.9640	3.0806	1	1	1	25	Li ₂ CO ₃	3.029
2	11.3580	2.1601	-2	2	1	4	Li ₂ CO ₃	2.116
3	13.7100	1.7895	-3	1	3	4	Li ₂ CO ₃	1.8121
4	19.0910	1.2851	1	1	0	3	C	1.234

Fig. 4.22 Patrón de difracción de electrones de anillos de la región gris mejorado con el software Photoshop e indexado con la ayuda del software Digital Micrograph. La indexación indico la presencia de carbonato de litio y carbono

En la Fig 4.22 el patrón de difracción de electrones que fue tomado de la región negra, se mejoró digitalmente con el software Photoshop [24], se obtuvo un gráfica de intensidades con la función line-scan del software Digital Micrograph (DM) [25], cada pico en la gráfica indica la distancia a que se encuentra cada uno de los anillos y esto se compara con los datos de las fichas PDF en este caso se utilizaron la #22-1141, #41-1487 y #04-0787. La distancia del centro al primer, segundo y tercer anillo corresponde en su comparación con el carbonato de litio y el cuarto con el grafito-2H. Lo que se concluye con esto es que al momento de tomarse el patrón de difracción varios granos pertenecientes al carbonato de litio y grafito-2H fueron tomados en el

4. RESULTADOS

área en que tomó el patrón de difracción. Los elementos carbonato de litio y grafito-2H coinciden con lo obtenido en DRX (Fig. 4.12) de la región gris, solo falta el aluminio que no se detecta en esta ocasión, su no presencia se puede explicar por el hecho de que el área en particular en donde fue tomado el patrón de difracción no contenía cristales de aluminio o en una cantidad insuficiente para aparecer reflejados como un anillo en el patrón de difracción.



PARTE NEGRA							
Radio experimental (mm)	Distancia experimental (Å)	Comparacion					
		h	k	l	Int.	Fase	d (Å)
1	6.1090						
2	7.7000						
3	8.8350						
4	10.5260						
5	11.6400						
6	13.9280						
7	15.1020						
8	16.8340						
9	19.0820						

Fig. 4.23 Patrón de difracción de electrones de la región negra mejorado por el software Photoshop e indexado con la ayuda del software Digital Micrograph. La indexación indica la presencia de carbonato de litio, grafito-2H y aluminio.

En la *Fig 4.23* que fue tomado de la región negra, se mejoró digitalmente, se obtuvo un gráfica de intensidades con la función line-scan del software Digital Micrograph (DM) [25], cada pico en la gráfica indica la distancia a que se encuentra cada uno de los anillos y esto se compara con los datos de las fichas PDF en este caso se utilizaron la #22-1141, #41-1487 y #04-0787. La distancia del centro al primer anillo no obtuvo coincidencia en su comparación con los datos de las fichas PDF, el segundo coincidió con el grafito 2H, el tercero al carbonato de litio, el cuarto al aluminio, el quinto al carbonato de litio, el sexto al grafito-2H, el séptimo al carbonato de litio, el octavo al grafito-2H y el noveno al aluminio. Lo que se concluye con esto es que al tomar al momento de tomarse el patrón de difracción varios granos pertenecientes al carbonato de litio, grafito-2H y aluminio se encontraban dentro del área en la cual se tomó el patrón de difracción, es decir la muestra es policristalina. Los elementos carbonato de litio y grafito-2H coinciden con lo obtenido en DRX (*Fig. 4.11*) de la región negra. Aunque el aluminio no fue detectado en el DRX se puede explicar su presencia en la región negra por un proceso de difusión [12].

5. Conclusiones

Como resultado del uso de la microscopia óptica se observó que la región blanca de la muestra no solo estaba en el medio, sino que se encontraba mezclada en gran medida con la región gris y poco en la región negra, por lo tanto la región blanca tiene presencia en las tres regiones.

Utilizando el SEM con imágenes de electrones secundarios se pudo ver la topografía del material (*Fig. 4.4*) y utilizando electrones retrodispersados se pudo distinguir el aluminio en la región gris (*Fig.4.5*) en forma de pequeñas manchas brillantes. Haciendo espectrometría de dispersión de energía de rayos X característicos (EDS) y mapeos elementales se mostró que en las tres regiones de la muestra solo existen tres elementos: carbono (C), oxígeno (O) y aluminio (Al), Se procedió a enfocar cada una de las regiones por separado y realizarles EDS, sin embargo se siguieron mostrando que solo existen los tres elementos antes mencionados.

La difracción de rayos X, del polvo para la regiones negra y gris y en sólido para la región blanca, arrojó como resultado que en la región negra tenemos grafito-2H y carbonato de litio (Li_2CO_3) mientras en la región gris tenemos carbonato de litio (Li_2CO_3), grafito-2H (C) y aluminio (Al), En la región blanca se obtuvo que contiene carbonato de litio (Li_2CO_3) y grafito-2H (C). Lo que es consistente con los resultados de los EDS. El no observar el litio en los resultados de EDS, se explica porque la sensibilidad del espectrómetro no es tan buena como para detectar el litio, cuyo número atómico es 3.

Posteriormente se realizo TEM y a través de la obtención de patrones de difracción de electrones de anillos tanto de la región negra como de la región gris, confirmado la presencia de carbonato de litio y grafito-2H en ambas

5. CONCLUSIONES

regiones de la muestra, también se obtuvieron patrones de difracción de puntos tanto de la región negra como de la región gris y al realizar la indexación ambos resultaron ser carbonato de litio.

Por lo tanto, la muestra presentada en la *Fig. 3.1* que se compone de tres regiones las cuales fueron identificadas como gris, blanca y negra. Los componentes de estas regiones son el carbonato de litio, el grafito-2H y el aluminio en diferentes porcentajes.

Con respecto a mi formación académica puedo asegurar que aprendí a trabajar con los microscopios, tanto de luz como electrónicos de barrido y de transmisión. También aprendí a trabajar con el equipo de difracción de rayos X y el método Rietveld. He trabajado en esta tesis en el análisis y caracterización de una muestra de carbonato de litio y me siento satisfecho porque he alcanzado mi meta. Ahora me siento listo para abarcar un nivel más alto en este aprendizaje.

En conclusión se puede decir que:

- La región gris está constituida por carbonato de litio (Li_2CO_3) con un poco de aluminio (Al) (lo cual se asume le da ese color gris) y trazas de grafito-2H (C).
- Viendo la región gris a través del microscopio óptico, se aprecia que es en gran parte blanca con pequeñas manchas grises.
- La región negra está constituida por grafito-2H (el cual le da ese color negro) con trazas de carbonato de litio (Li_2CO_3).
- La región blanca está constituida por carbonato de litio (Li_2CO_3) (el cual le da ese color blanco) con trazas de grafito-2H (C).

5. CONCLUSIONES

- La hipótesis que se planteo en un principio estaba equivocada, dado que resulto ser una muestra de carbonato de litio contaminada con aluminio y no con grafito.

Después de todo el trabajo se puede decir que la muestra es un intento por sintetizar carbonato de litio (Li_2CO_3) a partir del mineral spodumene ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), en un punto del proceso de sintetizado se tiene que remover el aluminio pero por fallas en el proceso esto no sucedió así, de ahí que se haya detectado en la región gris y el grafito-2H procede del crisol que se tronó durante el proceso de síntesis.

De esta manera a quedado caracterizada la muestra que me fue presentada en una primera instancia (*Fig. 3.1*).

Referencias

- [1] Lin, Y; Zhang, H; Zheng, M. The crystal structure of zabuyelite. Chinese science bulletin, 35 (6), 489-492, 1990.
- [2] Jandova, J. Belkova, H. Dvorak, T. Kondas, P. Kondas, J. Obtaining Li_2CO_3 from zinwaldite wastes. Ceramic-Silikaty 53 (2). P.108-112. 2009.
- [3] Ya, C; Qianqiu, T; Baizhen, C; Xichang, S; Ting, L. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. Hidrometallurgy 109, 43-46, 2011
- [4] Kondas, J; Jandova, J; Nemeckova, M. Processing of spent Li/MnO_2 batteries to obtain Li_2CO_3 . Hidrometallurgy 84, 247-249, 2006.
- [5] Tahill, William. The trouble with lithium: implications of future PHEV production for lithium demand. Meridian International Research. 2007
- [6] <http://www.medicinet.com/lithium/article.htm>
- [7] Handbook of Aluminum. Volume 1: Physical metallurgy and processes. Editado por George E. Totten, D. Scott Mackenzie. Marcel Dekker Inc. Nueva York. 2003.
- [8] Ebensperger, A. Maxwell, P. Moscoso, C. The lithium industry: its recent evolution and future prospects. Resources Policies. 2005.
- [9] Physical principles of electron microscopy. Ray Egerton. Springer. 2005.
- [10] Principles of Optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Max Born y Emil Wolf. Pergamon Press. Tercera Edicion. 1965.
- [11] Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Joseph Goldstein, Dale Newbury, David Joy, Charles Lyman, Patrick Echlin, Eric Lifshin, Linda Sawyer, Joseph Michael. Plenum Press.
- [12] Transmission Electron Microscopy: A textbook for materials science. D.B. Williams y C.B. Carter. N.Y. Plenum Press. 1996.

- [13] X- ray diffraction for polycrystalline and amorphous materials. Harold Klug y Leroy Alexander. John Wiley and Sons. Nueva York. 1974.
- [14] Materials science and engineering: an introduction. William Callister, Jr. Septima edicion John Wiley and Sons. York, Pennsylvania. 2007.
- [15] Principles and applications of powder diffraction. Editado por Abraham Clearfield, Joseph Reibenspies y Nattamai Bhuvanesh. Blackwell Publishing Ltd. 2008.
- [16] Rietveld, H. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. Journal of Applied Cristalography, 2, 65-71, 1969.
- [17] Alan Coelho. Coelho Software. Brisbane. www.topas-academic.net
- [18] Young, R; Sakthivel, A; Moss, T; Paiva-Santos. C. Journal of Applied Cristalography, 28, 366, 1995.
- [19] Juan Rodriguez Carbajal, Laboratoire Leon-Brillouin (CEA-CNRS), France, e-mail: Juan@llb.saclay.cea.fr
- [20] Kim, Y; Izumi, F. Journal of the Ceramics Society of Japan Int. Edition, 102, 404, 1994.
- [21] Manual de referencia técnica de TOPAS-3. Alan Coelho. 2005.
- [22] X-ray diffraction by polycrystalline materials. René Guinebretiere. Ed. ISTE. Primera edición. 2007.
- [23] Photoshop. Software para editar imágenes. Adobe.
- [24] Digital Micrograph. Software para tratamiento y análisis de imágenes. Gatan.
- [25] Clifford McIntosh Nicholson. Production of lithium compounds. United States Patent Office. 1943.