



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES
AVANZADOS, S.C.

DEPARTAMENTO DE POSGRADO



OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$

“Tesis que como requisito para obtener el grado de
Maestría en Ciencias en Nanotecnología presentan:”

Ing. Magdalena Villar Salvador

Ing. Miguel Ángel Bonilla Téllez

Directores de tesis:

Dr. Francisco Espinosa Magaña

Dra. Lorena Álvarez Contreras

Puebla, Puebla a 19 de febrero de 2015

AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

A todas aquellas personas que aportaron sus conocimientos, tiempo y dedicación a la realización de los experimentos.

A todos los que contribuyeron en la redacción de este documento.

A ellas y ellos que nos dieron su apoyo incondicional.

Gracias, pues sin su ayuda este trabajo no hubiera podido realizarse.

ÍNDICE

No.	Contenido	Pág.
	Resumen.....	7
	Abstract.....	8
I	Introducción.....	9
II	Antecedentes.....	13
III	Justificación.....	15
IV	Hipótesis.....	15
V	Objetivo general.....	16
	5.1. Objetivos particulares.....	16
VI	Metodología experimental, materiales y métodos	
	6.1. Cálculos estequiométricos.....	17
	6.1.1. Preparación del óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4).....	17
	6.1.2. Preparación del óxido de litio manganeso dopado con Fierro al 0.5% ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$).....	18
	6.1.3. Preparación del óxido de litio manganeso dopado con Fierro al 0.75% ($\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$).....	19
	6.2. Ecuación de Scherrer.....	21
	6.2. Materiales.....	21
	6.2.1. Reactivos.....	22
	6.2.2. Equipo para la caracterización.....	22
	6.2.2.1. Difractómetro de Rayos-X Bruker D8 Advance.....	22
	6.2.2.2. Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS CM-200.....	23
	6.2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS.....	24
	6.2.3. Software especializado.....	25
	6.3. Metodología de síntesis.....	26
	6.3.1. Síntesis de nanoparticulas de LiMn_2O_4	28
	6.3.2. Síntesis de nanoparticulas de LiMn_2O_4 dopado con Fe al 5% y Fe al 7.5%.....	30
	6.4 Nomenclatura de muestras.....	31
	6.5 Preparación para la caracterización.....	32
VII	Resultados y discusión	
	7.1. Resultados del primer grupo de muestras.....	33
	7.1.1. Difracción de rayos "X".....	33
	7.1.1.1. Muestras uno, dos y tres.....	33
	7.1.1.2. Muestras seis y siete.....	35
	7.1.2. Microscopia electrónica de barrido.....	37
	7.1.2.1. Muestra uno.....	38

	7.1.2.2. Muestra dos.....	38
	7.1.2.2. Muestra tres.....	38
	7.1.2.5. Muestra seis.....	39
	7.1.2.6. Muestra siete.....	40
	7.2. Resultados del segundo grupo de muestras ocho y nueve.....	41
	7.2.1. Difracción de rayos “X”.....	41
	7.2.2. Microscopia electrónica de barrido.....	42
	7.3. Resultados del tercer grupo de muestras diez y once.....	44
	7.3.1. Difracción de rayos “X”.....	44
	7.3.2. Microscopia electrónica de barrido.....	45
	7.3.3. Análisis elemental por EDS.....	48
	7.3.3.1. Muestra diez.....	48
	7.3.3.2. Muestra once.....	49
VIII	Conclusiones.....	53
IX	Bibliografía.....	55
X	Anexos.....	56

ÍNDICE DE FIGURAS

No.	Nombre	Pág.
1	Estructura cristalina del Óxido de Litio Manganeso (LiMn_2O_4).....	12
2	Micrografía del LiMn_2O_4 sintetizado y calcinado a 800°C	14
3	Micrografía del LiMn_2O_4 sintetizado por el método de sol-gel.....	14
4	D8 Advance, difractor de rayos – X.....	23
5	Microscopio electrónico PHILIPS CM-200.....	24
6	Microscopio electrónico JEM-2200FS.....	25
7	Método general del proceso sol-gel.....	26
8	Mezcla con monitoreo de pH.....	27
9	Adición de reactivos.....	27
10	Gel del LiMn_2O_4	28
11	Gel del LiMn_2O_4 dopado con Fe.....	28
12	Síntesis del LiMn_2O_4 por el método de sol-gel.....	29
13	Síntesis del LiMn_2O_4 dopado con Fe por el método de sol-gel.....	30
14	Molienda del mortero.....	32
15	Aparato de esparcimiento ultrasónico.....	32
16	Porta muestras.....	32
17	Limpiador de plasma.....	32
18	Grafica comparativa de los patrones de difracción de rayos “X” de la muestra uno, do y tres con respecto al LiMn_2O_4 referencial.....	34
19	Difractograma comparativo de la muestra uno con el óxido de manganeso Mn_2O_3	35
20	Difractograma comparativo de las muestras seis y siete.....	36
21	Micrografías de la muestra uno, amplificación: a) 66kx y b) 50kx.....	37
22	Micrografías de la muestra dos, amplificación: a) 38kx y b) 15kx.....	38
23	Micrografías de la muestra tres, amplificación: a) 27.5 kx y b) 8.8 kx.....	39
24	Micrografías de la muestra seis, amplificación 5 kx ambos incisos.....	39
25	Micrografías de la muestra siete, amplificación: a) 88kx y b) 27.5kx.....	40
26	Difractograma de la espinela de LiMn_2O_4 de la muestra ocho.....	41
27	Micrografía de la muestra ocho.....	42
28	Partículas de la muestra nueve.....	43
29	Difractogramas de las diferentes síntesis de LiMn_2O_4 sin dopar y dopada con Fe al 5% y 7.5%.....	44
30	Amplificación del pico más intenso 111 del LiMn_2O_4 sin dopar y dopado con Fe al 5% y 7.5%.....	45
31	Micrografía de la muestra diez.....	46
32	Amplificación de una partícula de la muestra once.....	47
33	Zonas de estudio de la muestra diez.....	48
34	Zonas de estudio de la muestra once.....	50
35	Análisis elemental en línea del LiMn_2O_4 dopado con Fe.....	52
36	Espectrograma de referencia del LiMn_2O_4 comercial.....	57

ÍNDICE DE TABLAS

No.	Nombre	Pág.
1	Cantidades utilizadas en la elaboración de muestras.....	29
2	Cantidades utilizadas en la elaboración de las muestras ocho y nueve.....	30
3	Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis del LiMn_2O_4 dopado con Fe al 5%.....	31
4	Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis de LiMn_2O_4 dopado con Fe al 7.5%.....	31
5	Elementos encontrados en la zona de estudio de la muestra diez.....	49
6	Elementos encontrados en la zona de estudio de la muestra once.....	50
7	Fórmulas químicas de los cuatro espectros de la muestra once.....	51
8	Equivalencias para el microscopio Phillips.....	56

RESUMEN

El presente proyecto consistió en la obtención de nano partículas de óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) puras y dopadas con Hierro ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$) por el método de sol - gel. La caracterización se realizó mediante difracción de Rayos-X y microscopía electrónica.

La razón por la cual se enfoca esta investigación en la obtención y estudio del óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) se debe a que es un material muy prometedor para las baterías recargables de Ion – Litio (Ion-Li). En tanto el dopado con hierro, permitirá estudiar el comportamiento de dicha combinación nanométrica.

En una primera etapa se siguió el procedimiento propio del método sol-gel, tomando como referencia autores que ya habían trabajado anteriormente con este. Así se obtuvo un LiMn_2O_4 sin embargo no se encontraba en la fase correcta, como lo arrojó el análisis de RDX; ni tampoco en el tamaño nanométrico buscado.

En la segunda fase de la experimentación se modificaron las técnicas y métodos de trabajo, tiempos de adición y calcinación, obteniéndose los materiales nanométricos de LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$; alcanzando así los objetivos esperados.

ABSTRACT

This project consisted in the obtaining nanoparticles of lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) pure, doped Fierro ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$) by the method of sol - gel. The characterization was performed by X-ray diffraction and electron microscopy.

The reason why this research focuses on the collection and study of lithium manganese oxide (LiMn_2O_4) is because it is a very promising material for rechargeable battery of Lithium - Ion. In both doped with iron, will study the behavior of this nanometric combination.

In the first stage of the procedure himself sol-gel method, with reference to authors who had previously worked with this continued. Thus, a LiMn_2O_4 was obtained but not in the correct phase, as analysis showed RDX; nor in the Nano sized searched.

In the second phase of the experimental techniques and methods of work, time addition and calcination, yielding nanoscale materials LiMn_2O_4 , $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ and modified; thus achieving the desired objectives.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la nanotecnología incluye un conjunto de disciplinas y técnicas orientadas al estudio y manipulación de la materia a escala nanométrica, cuando ésta está compuesta de partículas cuyo tamaño se encuentra en el intervalo de 1 a 100 nm.

El padre de la nanociencia, es considerado Richard Feynman, premio Nobel de Física, quién en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En ese mismo año escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores - trabajando con átomos individuales, podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas.

El desarrollo de la nanotecnología supondrá numerosos avances para muchas industrias y nuevos materiales con propiedades extraordinarias, desarrollando materiales más fuertes que el acero pero con solamente diez por ciento el peso, nuevas aplicaciones informáticas con componentes increíblemente más rápidos o sensores moleculares capaces de detectar y destruir células cancerígenas en las partes más delicadas del cuerpo humano como el cerebro; entre otras muchas aplicaciones.

La palabra "nanotecnología" es usada extensivamente para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala, esto es unas medidas extremadamente pequeñas en "nanos" que permiten trabajar y manipular las estructuras moleculares y sus átomos. En otras palabras, llevaría a la posibilidad de estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia, fabricar materiales y máquinas a partir del reordenamiento de átomos y moléculas. El desarrollo de esta disciplina se produce a partir de las propuestas de Richard Feynman.

Existen más conceptos íntimamente relacionados con la nanotecnología, mismos que se mencionan a continuación.

Los nanomateriales son aquellos que poseen propiedades morfológicas más pequeñas que un micrómetro (μm), en al menos una dimensión.

En tanto las nanopartículas se definen como una partícula cuya medida están en el rango de 100 nanómetros o menos, siempre y cuando sus dimensiones estén dentro de la nanoescala.

Los nanocristales es una partícula nanoscópica que contiene de unos pocos cientos a decenas de millares de átomos los cuales están dispuestos ordenadamente, siguiendo una estructura cristalina. Puesto que esta ordenación cristalina debe terminar en la superficie del nanocristal, los átomos de la superficie tienen menos "vecinos" que los que están dentro.

Actualmente existen cientos de tipos diferentes de materiales nanoestructurados. Esa gama va desde agrupaciones de átomos cero dimensional a una estructura ordenada en tres dimensiones. Cada una de estas clases tiene una dimensión en torno a un tamaño de nanómetros: cuando solamente dos dimensiones están en la escala nanométrica y la tercera es mayor, son nanotubos. En una sola dimensión en el rango nanométrico son nanoláminas

También las agrupaciones de átomos definen una formación dimensional: A cualquier material formado por multitud de capas, en donde cada capa tiene un espesor en el rango de los nanómetros se clasifica como una estructura con una dimensión. En tanto los materiales formados por una única capa que contiene un grano extrafino en su estructura - de un diámetro en torno al nanómetro, se le denomina estructura de dos dimensiones. La última clase es la consistente en la estructura tridimensional que son microestructuras o materiales en nanofase.

Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, aparecen fenómenos y propiedades totalmente nuevas. Por lo tanto, los científicos utilizan la nanotecnología para crear materiales, aparatos y sistemas novedosos y poco costosos con propiedades únicas. La nanotecnología promete soluciones vanguardistas y más eficientes para los problemas ambientales, así como muchos otros enfrentados por la humanidad.

Las innovaciones basadas en nanotecnología darán respuesta a gran número de problemas y necesidades de la sociedad y suponen un desafío para las actividades industriales y económicas, hasta el punto de que se consideran el motor de la próxima revolución industrial.

Los materiales convencionales tienen un tamaño de grano que va desde los micrómetros a cientos de milímetros y contiene cientos de billones de átomos cada uno. Con un tamaño de grano nanométrico, tan sólo contiene 900 átomos cada uno. Como el tamaño es pequeño, hay un significativo incremento en la fracción de intercaras y fronteras de grano por volumen. Dicho de otra forma, los granos nanoestructurados son entre mil y cien veces más pequeños que los de un material común, y además, dentro del mismo volumen poseen el 0.001 por ciento de átomos. Esta característica influye en las propiedades físico-químicas del material. Usando una variedad de métodos de síntesis, es posible producir materiales nanoestructurados en forma de películas delgadas, envolturas de materiales, en polvos y prácticamente con cualquier forma.

Richard W. Siegel es uno de los pioneros mundiales en la investigación, fabricación y promoción de los materiales nanoestructurados. En el año 1985 comenzó su experimentación en el campo de la nanoestructuración dentro de las instalaciones del Laboratorio Nacional de Argonne. Debido al éxito que obtuvo en su trabajo, decidió explotar comercialmente sus descubrimientos con la creación de una empresa que llamó Nanophase Technologies Corporation, la cual es actualmente líder mundial en el campo de la industrialización y comercialización de materiales nanoestructurados.

Debido a la creciente demanda por el consumo de energía y la falta de generación de la misma, cada vez se está agudizando más; por ello se están investigando alternativas viables para solucionar este problema ante el eminente agotamiento de los recursos fósiles y actualmente se están buscando fuentes alternativas basadas en nanotecnología - las cuales sean capaces de enfrentar las demandas actuales y futuras.

Una de las fuentes de energía más comunes son las pilas eléctricas. Su uso permite operar diversos aparatos sin necesidad de conectarlos por cable a la corriente eléctrica. El inicio de la investigación sobre baterías secundarias de litio se remonta a las décadas de los 60's y 70's debido a la primera crisis de energía y el creciente interés en fuentes de energía para aplicaciones móviles. Sin embargo, no se logró un avance sino hasta el año de 1990 (Thackeray, et al., 1992).

Las pilas recargables son la clave para componentes portátiles, de entretenimiento, informática y de telecomunicaciones ya que ofrecen una alta densidad de energía, menor peso, menor volumen y su vida útil puede llegar a ser de hasta 1000 ciclos (Tarascon et al., 1991).

En la actualidad, uno de los mayores retos es sin duda, el almacenamiento de energía. Ya que las necesidades de la sociedad moderna y las nuevas preocupaciones ecológicas, son cada día mayor. Por ello, la espinela LiMn_2O_4 ha atraído ampliamente la atención como material catódico de intercalación para baterías de ion-Li debido a su bajo costo, no toxicidad y provee un alto voltaje (Avvakumov, 1986; Kosova et al., 1999).

Es bien sabido que las características electroquímicas de los materiales catódicos dependen en gran medida de su cristalinidad, tamaño y forma, que deben estar bien controladas durante el proceso de síntesis (Kosova, 1998; Massarotti, et al., 1997.) Por ello el método sol-gel es una vía elegida para sintetizar materiales para electrodos, pues posee ventajas respecto con los métodos tradicionales ya que consigue muestras mezclado homogéneo, la temperatura de síntesis es baja y tiene mejor cristalinidad (Yamada, 1996).

La presente investigación tiene como finalidad obtener una espinela de óxido de litio manganeso nanométrico. (LiMn_2O_4), mostrado en la fig.1. En este trabajo se sintetizaron y caracterizaron materiales tipo espinela de LiMn_2O_4 , puros y dopados con Fe, por el método sol-gel, para ser usado como material catódico en las baterías de ion-Li.

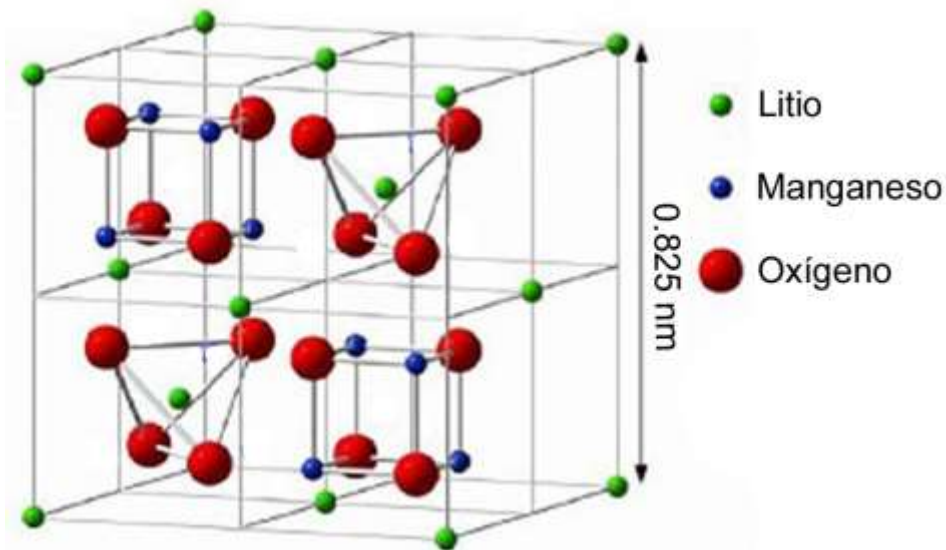


Fig. 1 Estructura cristalina del Óxido de Litio Manganeso: LiMn_2O_4 (Martín et al., 1998)

2. ANTECEDENTES

Desde el nacimiento de la batería de ion - litio en la década de 1990 una gran cantidad de métodos se han tratado para preparar materiales con mejor rendimiento.

Autores en China estudiaron los materiales más investigados para las pilas, entre ellos el LiMn_2O_4 , mismo que obtienen por el método mecanoquímico. En este tratado concluyen que además de los métodos mecanoquímicas se pueden combinar con otras técnicas para preparar dichos materiales (Ning et al., 2004).

Así, la espinela de óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) es un material que se ha investigado ampliamente para dicho fin, sin embargo posee un problema importante: la inestabilidad a la hora de recargar. Se ha demostrado que eso podría ser mejorado con el uso de polvos de cátodo con tamaño de partícula pequeño y no por espinelas estequiométricas (Kosova, 2000).

En este experimento se utilizó un método mecanoquímico. La conclusión de esta investigación es que el óxido de litio manganeso obtenido por esta vía es prometedor para los cátodos de las baterías de litio de 4V.

En tanto, el desarrollo del LiMn_2O_4 por el método de sol – gel usando ácido cítrico como agente quelante, se encontró que es efectivo para la síntesis de nanocristales de LiMn_2O_4 . Para obtener el tamaño nanométrico fue sintetizado a temperaturas entre 300 – 800°C por 6 horas usando una solución acuosa de un acetato metálico que contenía ácido cítrico. La cristalinidad de los polvos de LiMn_2O_4 incrementó proporcionalmente con la temperatura. La variación del tamaño de la partícula y su morfología depende de la temperatura de calcinación. En la fig. 2 se muestra una imagen obtenida con un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) a una temperatura de calcinación de 800°C. Dicha imagen exhibe una conglomeración debido al alto grado de cristalización y temperatura.

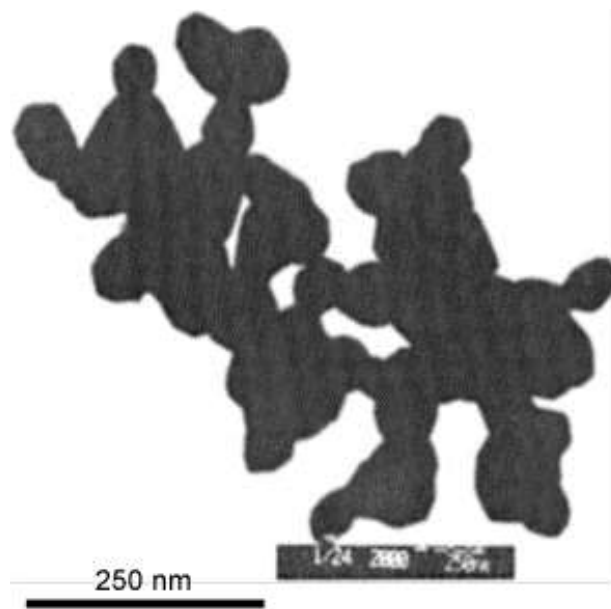


Fig. 2. Micrografía del LiMn_2O_4 sintetizado y calcinado a 800°C (B.J. Hwang et al., 2001).

Se ha probado que hay una diferencia en tamaño con respecto a la técnica utilizada para obtener LiMn_2O_4 . En la fig. 3, se muestran imágenes de TEM. En el inciso a) b) y c) se aprecian nanopartículas con cristalinidad homogénea (60nm) obtenida por el método de sol-gel. En tanto los incisos d) y e) muestran micropartículas obtenidas por reacciones de estado sólido.

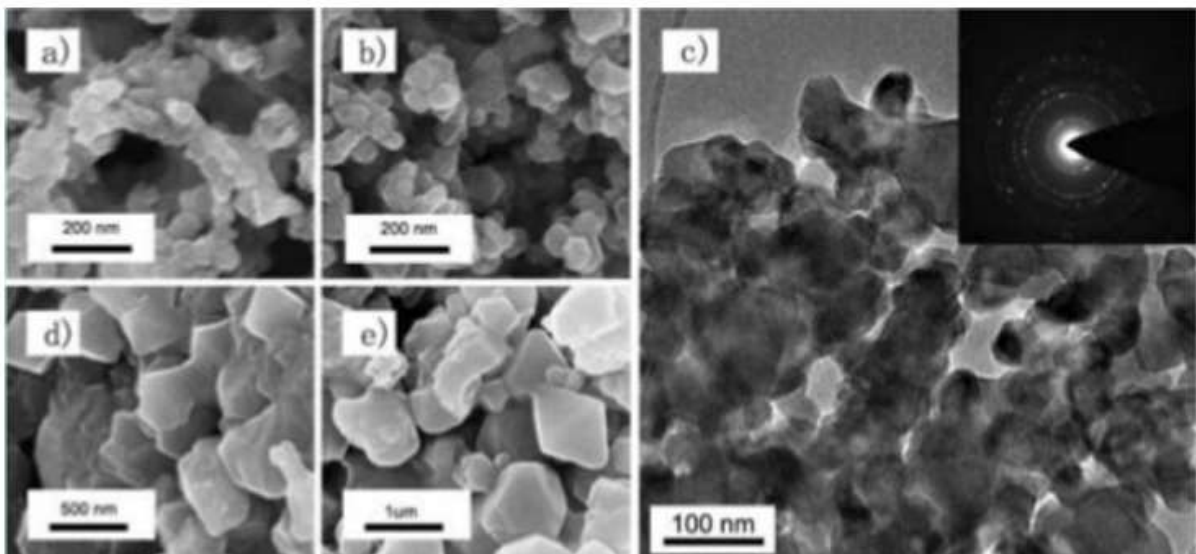


Fig. 3. Micrografía del LiMn_2O_4 sintetizado por el método de sol-gel (Y. Chen et al., 2010)

3. JUSTIFICACIÓN

La espinela de óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) es la base del material del cátodo de las baterías de Ion de Li. Aunque este material ha sido estudiado exhaustivamente durante las últimas décadas, la obtención de la espinela a nivel nanométrico, ya sea pura o dopada con otros elementos - básicamente metales de transición, puede dar lugar al desarrollo de baterías con propiedades mejoradas.

Con lo anterior será posible analizar su tamaño y morfología con mayor detenimiento, y desarrollar el método adecuado para conseguirla.

El haber elegido el método de sol-gel se debe a que no requiere equipo especializado, los reactivos no son difíciles de conseguir y los conocimientos para el manejo de ésta no es muy avanzado, ya que puede desarrollarse en un laboratorio de química.

4. HIPÓTESIS

Por el método de Sol-Gel es posible sintetizar la espinela de LiMn_2O_4 nanométrica, tanto pura como dopada con metales de transición, en particular con Fe; con alta homogeneidad y pureza.

5. OBJETIVO GENERAL

Obtener la espinela de óxido litio manganeso (LiMn_2O_4) de tamaño nanométrico, puro y dopado con Fe por el método sol-gel y llevar a cabo una caracterización estructural de las muestras obtenidas.

5.1 Objetivos particulares

1. Encontrar las condiciones adecuadas para sintetizar la espinela de óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) por el método de sol-gel.
2. Encontrar las condiciones adecuadas para sintetizar la espinela de óxido de litio manganeso dopada con hierro ($\text{LiMn}_2\text{O}_4:\text{Fe}$)
3. Determinar las fases obtenidas de los materiales anteriores mediante Difractometría de Rayos-X (DRX).
4. Estudiar la morfología y estructura cristalina de los materiales sintetizados mediante Microscopía Electrónica de Transmisión.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL, MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección se presenta la metodología utilizada para la síntesis por el método de sol-gel. Se coloca en primer término los cálculos realizados, posteriormente las metodologías, nomenclatura de las muestras obtenidas, materiales y reactivos para la síntesis y finalmente las técnicas de caracterización utilizadas.

6.1 Cálculo estequiométricos

Para la obtención del LiMn_2O_4 puro y dopado con Fe, es necesario realizar cálculos estequiométricos que permitan obtener las cantidades correctas de los materiales que serán necesarios.

6.1.1 Preparación del óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4)

El peso molecular de esta substancia es:

$$Pm \text{ del } Li Mn_2O_4 = 180.821 \frac{gr}{mol}$$

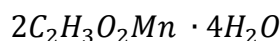
Para preparar medio gramo se requieren

$$0.5 \text{ gr } Li Mn_2O_4 \left| \frac{1 \text{ mol } Li Mn_2O_4}{180.821 \frac{gr}{mol} Li Mn_2O_4} \right| = 0.002765 \text{ moles de } Li Mn_2O_4$$

El acetato de manganeso $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tiene un peso molecular

$$Pm \text{ del } C_2H_3O_2Mn \cdot 4H_2O = 245.09 \frac{gr}{mol}$$

La espinela requiere dos átomos de Mn (Ac)₂



Entonces el peso (W) necesario se determina con:

$$W \text{ C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 2 * 0.002765 \text{ moles} = 0.00553 \text{ moles Mn (Ac)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Convirtiéndolo en gramos

$$0.00553 \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O} \left| \frac{245.09 \text{ gr C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol}} \right|$$

$$= 1.355 \text{ gr C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

En tanto el acetato de litio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) tiene un peso molecular

$$Pm (\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}): = 102.02 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

Y como sólo se requiere un átomo

$$W \text{ C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.002765 \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \left| \frac{102.02 \text{ gr C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} \right|$$

Queda en gramos

$$W \text{ C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0.282 \text{ gr C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

6.1.2. Preparación del óxido de litio manganeso dopado con Hierro al 5% ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$)

Se tiene:

$$Pm (\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4) = 181.276 \text{ gr}$$

Para preparar 1 gramo

$$1 \text{ gr (LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4) \left| \frac{1}{181.27 \text{ gr}} \right| = 0.00551 \text{ moles de LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$$

Para los demás reactivos se considera lo siguiente:

Acetato de manganeso:

$$W C_2H_3O_2Mn \cdot 4H_2O = 1.5 * 0.00551 = 0,008274 \text{ moles } \left| \frac{245.04 \text{ gr}}{\text{mol}} \right| = 2.028 \text{ gr}$$

Acetato de litio:

$$W(C_2H_3Li O_2 \cdot 2 H_2O) = 1 \cdot 0.00551 \text{ moles } \left| \frac{102.02 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \right| = 0.5621 \text{ gr}$$

Acetato de hierro:

$$WFe (Ac) = 0.5 \cdot 0.00551 \text{ moles } \left| \frac{173.93 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \right| = 0.4791 \text{ gr}$$

6.1.3. Preparación del óxido de litio manganeso dopado con Hierro al 7.5% (LiMn_{1.25}Fe_{0.75}O₄)

Se tiene:

$$Pm (LiMn_{1.25}Fe_{0.75}O_4) = 181.5035 \text{ gr}$$

Para preparar 1 gramo

$$1 \text{ gr } (LiMn_{1.25}Fe_{0.75}O_4) \left| \frac{1}{181.5035 \text{ gr}} \right| = 0.005516 \text{ moles de } (LiMn_{1.25}Fe_{0.75}O_4)$$

Para los demás reactivos se considera lo siguiente:

Acetato de manganeso:

$$W C_2H_3O_2Mn \cdot 4H_2O = 1.25 * 0.005516 = 0.006895 \text{ moles } \left| \frac{245.04 \text{ gr}}{\text{mol}} \right| = 1.69 \text{ gr}$$

Acetato de litio:

$$W(C_2H_3Li O_2 \cdot 2 H_2O) = 1 \cdot 0.005516 \text{ moles } \left| \frac{102.02 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \right| = 0.5627 \text{ gr}$$

Acetato de hierro:

$$W_{Fe (Ac)} = 0.75 \cdot 0.005516 \text{ moles} \left| \frac{173.93 \text{ gr}}{1 \text{ mol}} \right| = 0.7195 \text{ gr}$$

Para la preparación ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) relación a un mol de $(C_2H_3O_2)_2Mn \cdot 4H_2O$ y dos moles de $C_6H_8O_7$.

Se tiene

$$Pm \text{ del } C_6H_8O_7 = 192.13 \frac{\text{gr}}{\text{mol}}$$

En cuanto al peso

$$\begin{aligned} W_{C_6H_8O_7} &= 0.00553 \text{ mol } C_2H_3O_2Mn \cdot 4H_2O \left| \frac{2 \text{ mol } C_6H_8O_7}{1 \text{ mol } C_2H_3O_2Mn \cdot 4H_2O} \right| \\ &= \left| \frac{192.13 \frac{\text{gr}}{\text{mol}} C_6H_8O_7}{1 \text{ mol } C_6H_8O_7} \right| \end{aligned}$$

$$W_{Ac. Cítrico} = 2.1249 \text{ gr Ac. Cítrico}$$

Para preparar 100 ml de una solución de ácido cítrico uno molar

$$100 \text{ ml } C_6H_8O_7 \left| \frac{1 \text{ mol soluto}}{1000 \text{ ml } C_6H_8O_7} \right| \frac{192.13 \text{ gr soluto}}{1 \text{ mol soluto}} = 19.21 \text{ gr soluto de } C_6H_8O_7$$

Estos 19.21 gr de ácido cítrico deben ser disueltos en 100 ml de agua desionizada.

Para la solución del hidróxido de amonio (NH_4OH) al 25% se pesan 89.28 gr y se le agrega agua desionizada hasta el 100%.

6.1.4. Ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer es una fórmula utilizada en difracción de rayos – X y cristalografía, que relaciona el tamaño de las partículas subatómicas o cristales en un sólido, ampliando el pico en un patrón de difracción. Esta es usada para determinar el tamaño de las partículas o cristales de los polvos.

La ecuación de Scherrer es escrita de la forma siguiente:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

En donde:

τ = Tamaño promedio de los dominios (cristalinos) ordenados \geq tamaño de grano.

β = Ancho del pico a la altura media, que generalmente se toma del pico de mayor intensidad.

θ = Ángulo de Bragg

λ = Longitud de onda de rayos “X”

k = Valor adimensional próximo a la unidad. Aproximadamente 0.9 y varía con la forma real del cristal.

La ecuación de Scherrer está limitada a partículas a nano escala. No es aplicable a granos más grandes de 0,1 a 0,2 micras. Es importante hacer notar que la fórmula proporciona una cota inferior del tamaño de partícula. La razón de esto son las imperfecciones no homogéneas en la tensión y red cristalina que afectan la anchura de los picos de difracción.

6.2 Materiales

Dentro de esta sección se tratará sobre los reactivos utilizados para elaborar las muestras, los equipos utilizados para la caracterización y software empleado para el análisis cualitativo y cuantitativo de los polvos.

6.2.1. Reactivos

Los materiales que se utilizan para realizar los experimentos son:

- Acetato de Litio ($C_2H_3LiO_2 \cdot 2H_2O$): Lithium acetate dihydrate, 98%.
- Acetato de Manganeso ($(C_2H_3O_2)_2Mn \cdot 4H_2O$): Manganese (II) acetate tetrahydrate, 99+%.
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$): Citric acid anhydrous;
- Acetato de hierro Fe^{2+} : Iron (II) acetate, 95%.
- Hidróxido de Amonio (NH_4OH), 25%
- Agua desionizada.

6.2.2. Equipo para la caracterización

6.2.2.1. Difractómetro de Rayos-X Bruker D8 Advance

Este difractómetro de rayos X (DRX) mostrado en la fig. 4, permite realizar un método de alta tecnología no destructiva para el análisis de una amplia gama de materiales: fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas, celdas solares y semiconductores. Es un método indispensable para la investigación y caracterización de materiales y el control de calidad. Ejemplos de aplicaciones incluyen el análisis de fase cualitativa y cuantitativa, la cristalografía, la determinación de estructura y relajación, investigaciones de textura y tensión residual, el entorno de muestra controlado, la microdifracción, nanomateriales, la automatización de laboratorio y proceso y, el screening polimorfo de alto flujo. Particularmente, en este aparato es posible un análisis polivalente.



Fig. 4 D8 Advance, difractor de rayos – X.

6.2.2.2. Microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS CM-200

Las características del microscopio electrónico de transmisión PHILLIPS (fig.5) son las siguientes:

1. Filamento de hexaboruro de lantano.
2. Voltaje máximo de aceleración: 200 kV.
3. Máxima resolución punto a punto: 0.27 nm.
4. Modos TEM/STEM.
5. Sistema EDS.
6. Sistema PEELS 766.
7. Sistema de adquisición de imágenes CCD.
8. Portamuestras de calentamiento.



Fig. 5 Microscopio electrónico PHILIPS CM-200.

6.2.2.3. Microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS

Las características del microscopio de transmisión de campo JEM-2200 (fig. 6) son las siguientes:

1. Cañón de emisión de campo de 200 kV.
2. Resolución punto a punto: 0.19 nm en modo TEM.
3. Resolución punto a punto: 0.10 nm en modo STEM.
4. Corrector de aberración esférica en STEM.
5. Filtro de energía tipo Omega.
6. Sistema EDS Inca.
7. Sistema EELS GAT-777 STEMPACK.
8. Detector HAADF para imágenes de Contraste Z.
9. Cámara UltraScan 2k x 2k.
10. Porta muestras: calentamiento, enfriamiento, doble inclinación.



Fig. 6 Microscopio electrónico JEM-2200FS.

6.2.3. Software especializado

Para el análisis de las muestras, se utilizaron los siguientes programas especializados:

1. Match ®: es un software que permite la identificación de fase a partir de datos de difracción de polvo. Se compara el patrón de difracción de la muestra a una base de datos que contiene patrones de referencia con el fin de identificar las fases que están presentes, elementos o densidad. Por lo anterior proporciona un análisis cualitativo y un análisis cuantitativo. Los cálculos reales se llevan a cabo de forma automática.

2. Gatan DigitalMicrograph: es un potente software que permite “medir”, por medio de micrografías, los tamaños de las partículas. Dichas micrografías son obtenidas en un microscopio electrónico de manera directa y exacta.

6.3 Metodología de síntesis

El método general de sol-gel, se muestra en la fig. 7 y es el procedimiento empleado para la obtención de la espinela del LiMn_2O_4 .

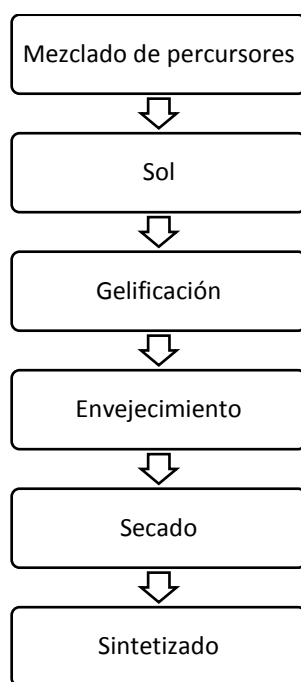


Fig.7 Método general del proceso sol-gel.

La obtención de las muestras parten de mezclar los reactivos precursores para lo cual se utiliza un calentador con agitación magnética. La temperatura y los tiempos son controlables. En tanto es posible monitorear el nivel de pH con un pH-metro (fig. 8). La utilización de probetas (fig. 9) permite que se adicionen los reactivos de manera lenta y gradual.



Fig. 8 Mezcla con monitoreo de pH.



Fig. 9 Adición de reactivos.

Después de la mezcla, es necesario esperar para la formación de los geles, mismos que tienen una apariencia inicial líquida, después granulosa y terminan con una textura como de gelatina (fig. 10 y 11).



Fig. 10 Gel del LiMn_2O_4 .



Fig. 11 Gel del LiMn_2O_4 dopado con Fe.

6.3.1. Síntesis de nanopartículas de LiMn_2O_4

Para la síntesis de nanopartículas de LiMn_2O_4 por el método sol-gel. Primero se disuelve acetato de manganeso en agua desionizada para obtener una solución saturada. Posteriormente el acetato de litio se disuelve en 2ml de agua desionizada, esta solución es agregada lentamente gota a gota a la solución de acetato de manganeso con una agitación lenta. Se prepara una solución acuosa saturada de ácido cítrico misma que debe ser agregada con una relación molar de $\text{Li:Mn:AC}=1:2:3$, el pH de la solución de la mezcla se debe mantener añadiendo una solución de hidróxido de amonio al 25%. La solución es calentada a 80°C por 45 min con una fuerte agitación para remover el exceso de amonio y agua. El gel es secado a 100°C por 8hrs, posteriormente los precursores son descompuestos a 300°C por 6 horas utilizando una mufla con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ para eliminar el contenido orgánico. Después el polvo es ligeramente molido en un mortero y calcinado a 800°C por 6 horas con una rampa de $1^\circ\text{C}/\text{min}$. La fig. 12 muestra una idea simplificada de este método.

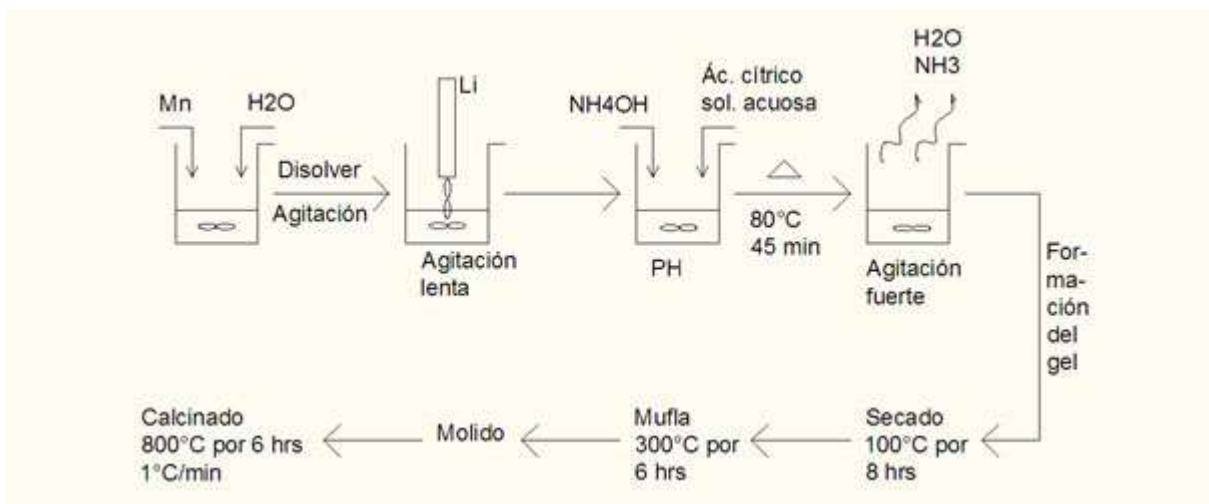


Fig. 12 Síntesis del LiMn_2O_4 por el método de sol-gel

Las muestras realizadas por este método y las cantidades son resumidas en la tabla no.1.

Tabla 1 Cantidades utilizadas en la elaboración de muestras.

Muestra	Acetato de Manganeso	Acetato de Litio	Ácido Cítrico	Acetato de Fierro	pH
1	2.7102	0.5647	3.4946	No	6.5
2	2.7102	0.5647	3.4946	No	6.5
3	2.7102	0.5647	3.4946	No	7.8
6	2.7102	0.5647	3.4946	No	6.5
7	2.7102	0.5647	3.4946	No	6.5

El espécimen 6 empleó 45 minutos para agregar el acetato de litio y 50 minutos para el hidróxido de amonio. Antes de pasar a la mufla le fue evaporada el agua en un horno por 6 horas.

En tanto la muestra 7 empleó 50 minutos para agregar el acetato de litio y 60 minutos para el hidróxido de amonio. Fue colada después de formarse el gel.

La caracterización se realizó en el equipo Bruker D8 Advance y el estudio de su tamaño con el microscopio electrónico de transmisión PHILIPS CM-200.

En las muestras 8 y 9 los reactivos se trabajaron de manera independiente, en cuanto a su disolución, también las cantidades fueron un poco distintas como se refleja en la tabla 2.

Tabla 2 Cantidades utilizadas en la elaboración de las muestras 8 y 9.

Muestra	Acetato de Manganeso gr	Acetato de Litio gr	Ácido Cítrico gr
8	2.7108	0.5642	3.18
9	2.7108	0.5642	3.18

6.3.2. Síntesis de nanopartículas de LiMn_2O_4 dopado con Fe al 5% y Fe al 7.5%

Para obtener nanopartículas de LiMn_2O_4 dopadas con hierro al 5% (1N) y al 7.5% (3N) se sigue la misma metodología de las nanopartículas de LiMn_2O_4 , sólo que después de la adición del acetato de litio se agrega el acetato de hierro lentamente gota a gota (Fig. 13)

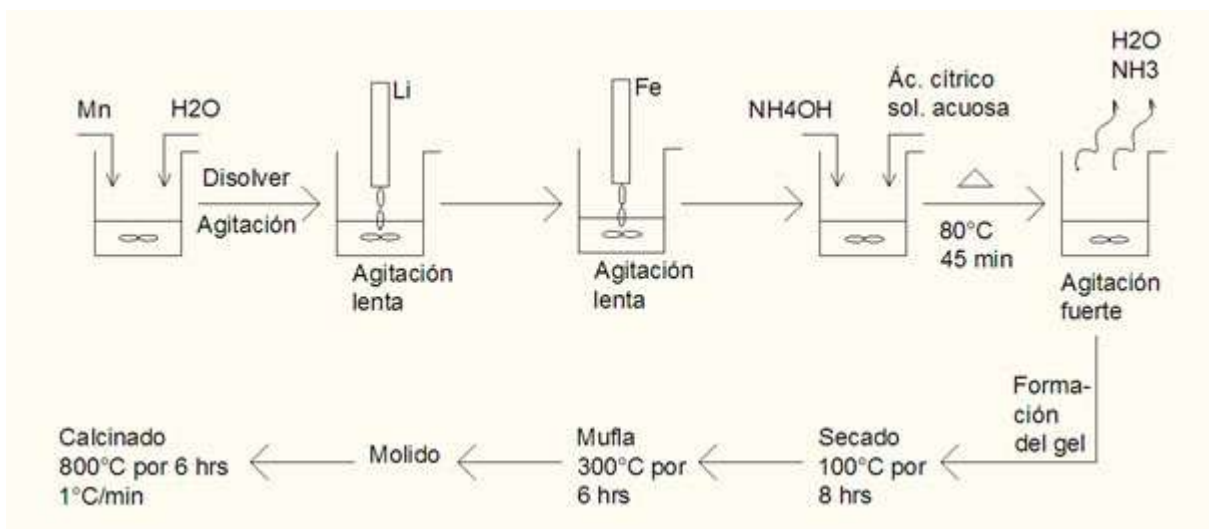


Fig. 13 Síntesis del LiMn_2O_4 dopado con Fe por el método de sol-gel

En las tablas 3 y 4 se muestran las cantidades utilizadas de los reactivos para cada una de las síntesis.

Tabla 3 Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis del LiMn_2O_4 dopado con Fe al 5%

Reactivos	LiMn ₂ O ₄ dopado con Fe al 5%	
	Cantidades (gr)	H ₂ O (ml)
Acetato de manganeso	2.028	4
Acetato de litio	0.562	2
Acetato de fierro	0.479	2.5
Ácido cítrico	3.18	2.5

Tabla 4 Cantidades de los reactivos utilizados en las síntesis de LiMn_2O_4 dopado con Fe al 7.5%

Reactivos	LiMn ₂ O ₄ dopado con Fe al 7.5%	
	Cantidades (gr)	H ₂ O (ml)
Acetato de manganeso	1.69	3
Acetato de litio	0.563	2
Acetato de fierro	0.719	3.5
Ácido cítrico	3.18	2.5

6.4 Nomenclatura de muestras

En total se realizaron once muestras, mismas que son divididas en tres grupos. Lo anterior por la modificación de la metodología, reactivos, cantidades y/o equipo utilizado para analizarlas.

1. Primer grupo: 1, 2, 3, 6 y 7.
2. Segundo grupo: 8 y 9.
3. Tercer grupo: 10 y 11 - dopadas con Fe.

6.5 Preparación para la caracterización

Una vez obtenidas las muestras después de la calcinación, se muelen ligeramente en un mortero (fig.14) para después pasarlos a un sistema de agitación ultrasónica por un lapso de 40 minutos (fig15). El objetivo de lo anterior es dispersar lo mejor posible la muestra, evitar aglomeraciones de partículas y lograr una buena caracterización en la microscopia electrónica.



Fig. 14 Molienda del mortero.



Fig. 15 Aparato de esparcimiento ultrasónico.

Ya hecha la síntesis, se analizan las muestras en el Difractómetro de Rayos-X (DRX) para determinar la fase lograda.

Para los microscopios electrónicos es preciso colocar una gota en una rejilla, secarla bajo una lámpara incandescente y después colocar esta en el porta muestras (fig.16). En algunos casos el portamuestras requiere un paso por un limpiador de plasma para eliminar cualquier partícula ajena o residuos orgánicos (fig. 17).



Fig. 16 Porta muestras.



Fig. 17 Limpiador de plasma.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la síntesis y caracterización de la espinela LiMn_2O_4 pura y dopada con Fe. Para facilitar la comprensión se presentarán los resultados de las muestras por grupo como se manejó (sección 6.4.):

1. Primer grupo: 1, 2, 3, 6 y 7.
2. Segundo grupo: 8 y 9.
3. Tercer grupo: 10 y 11 - dopadas con Fe.

7.1. Resultados del primer grupo de muestras

Dentro de cada grupo se presentan primero los resultados de difracción de rayos X y posteriormente las micrografías de las mismas.

7.1.1 Difracción de rayos “X”

Todas las muestras fueron analizadas con el Bruker D8 Advance. Cabe mencionar que como referencia, se analizó una muestra de LiMn_2O_4 comercial la cual se manejó como muestra 5.

7.1.1.1. Muestras uno, dos y tres

En la figura 18 se presentan los patrones de difracción de las muestras 1, 2 y 3, mismas que se comparan con una referencial. En este caso, mientras más empatan estas al patrón, la muestra va acercándose a la fase correcta.

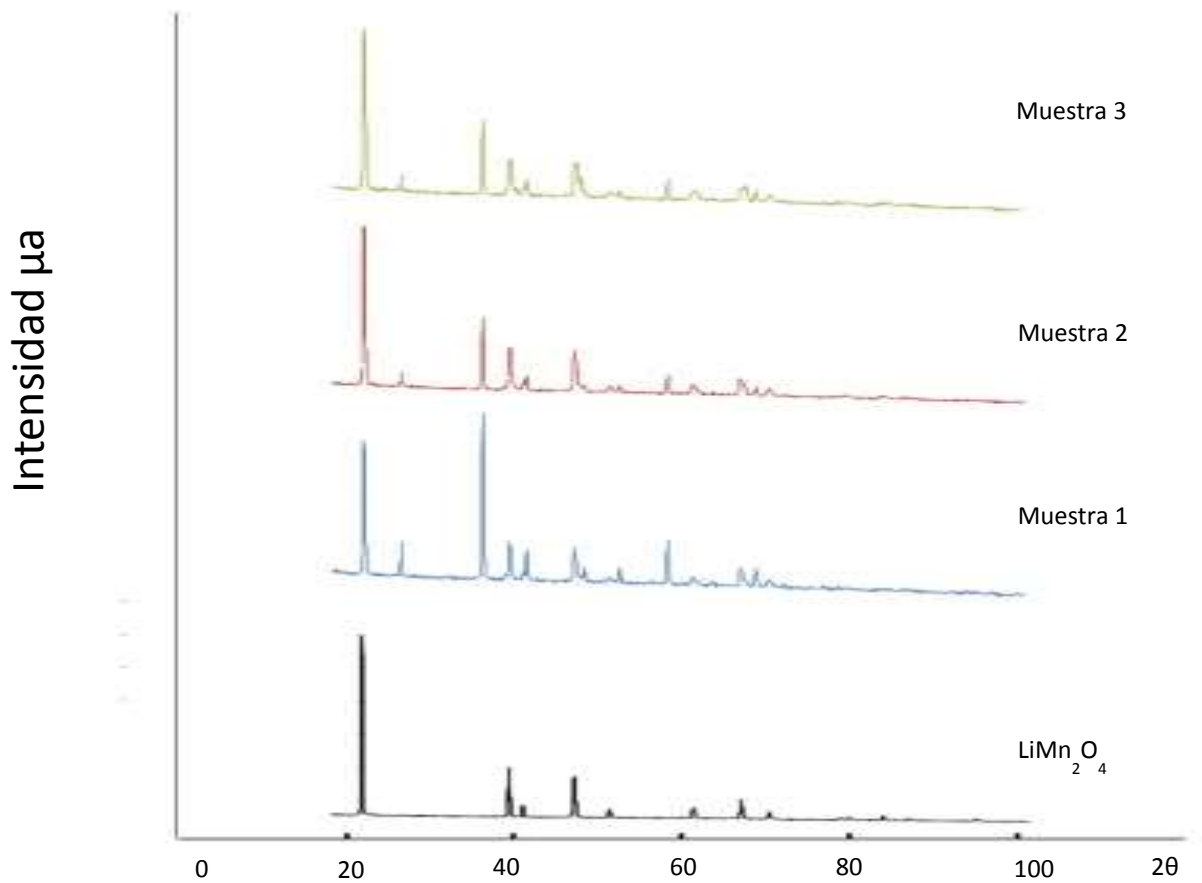


Fig. 18 Grafica comparativa de los patrones de difracción de rayos "X" de la muestra uno, dos y tres con respecto al LiMn₂O₄ referencial.

Se detectó que la muestra 1 tenía más semejanza con el óxido de manganeso (Mn₂O₃), como puede apreciarse en la figura número 19.

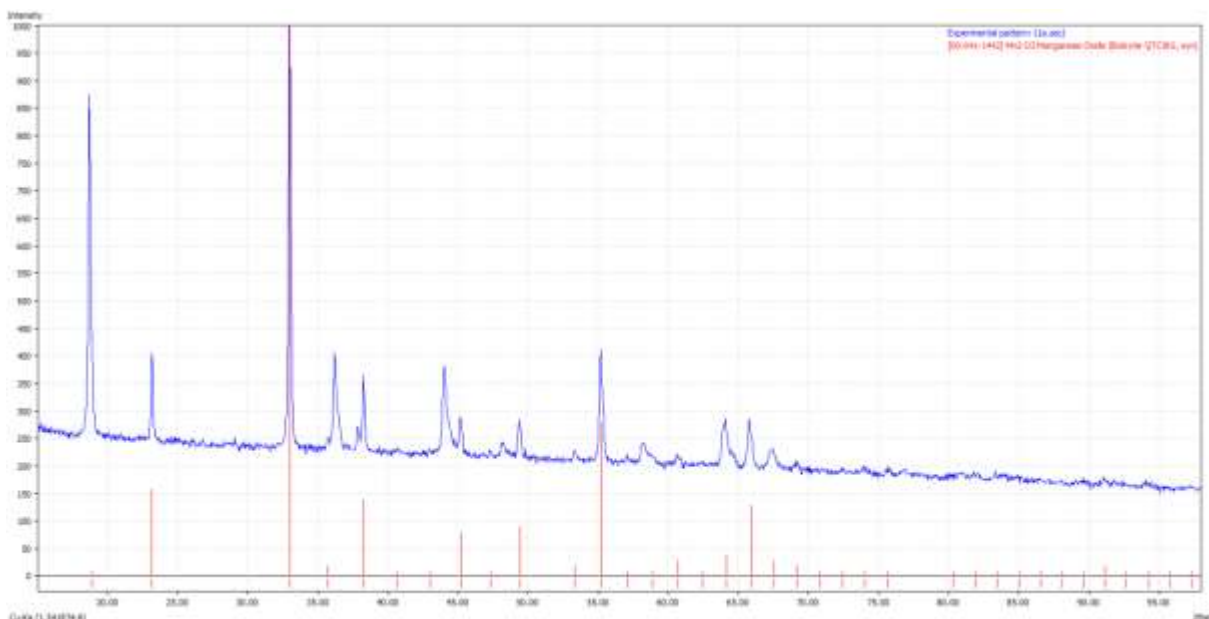


Fig. 19 Difractograma comparativo de la muestra uno con el óxido de manganeso (Mn_2O_3).

Las líneas verticales representan los valores de difracción contra intensidad. Todos los picos se presentan, con excepción del que se encuentra cercano a 35 (2θ). El más notorio es el que tiene un valor de 1000 μA .

En general, en estas muestras se logró la espinela del $LiMn_2O_4$ – excepto la primera que tiene más concordancia con el óxido de manganeso; sin embargo no se obtuvieron en la fase correcta.

7.1.1.2. Muestras seis y siete

Las muestras 6 y 7 se manejaron separadas, debido a que los valores de programación de referencia fueron distintos a los usados. Por esa razón no se colocó la referencia de la muestra comercial. En cambio se cotejó de manera visual con una gráfica de referencia, misma que se encuentra en el anexo.

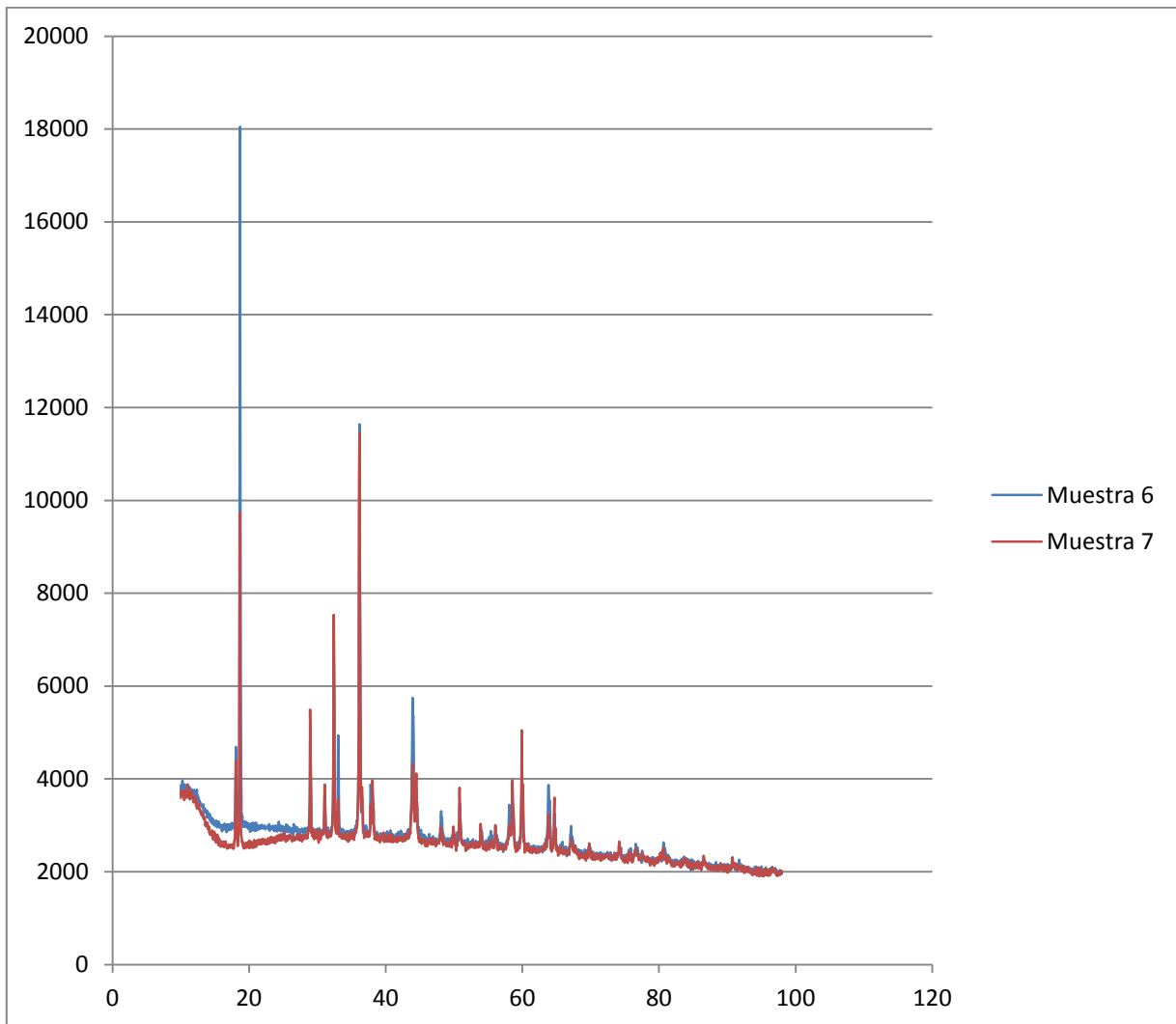


Fig. 20 Difractograma comparativo de las muestras seis y siete.

La gráfica de la figura 20, contiene las muestras 6 y 7. La muestra 6 – en azul, tiene un primer pico que alcanza los 18000 μA y que si empata con la de referencia. Los siguientes dos están presentes, y empiezan a desfasarse. A partir del tercero se presenta más espaciados y en su lugar hay más picos que no corresponden a la referencial.

La muestra 7 (rojo) empieza de manera irregular, disminuyendo su valor en la intensidad hasta estabilizarse cerca de 30 (2θ). El primer pico está presente mas no es elevado (18000 μA). Después de estabilizarse, los picos coinciden con los de la

muestra anterior, por ende presenta el mismo comportamiento: más picos sin correspondencia y desfasados.

De estas últimas dos muestras, se puede observar que no se obtiene la espinela del LiMn_2O_4 en la fase buscada.

7.1.2. Microscopia electrónica de barrido

En las micrografías de este apartado fueron obtenidas por el microscopio electrónico de transmisión PHILIPS y se tratan de las muestras 1, 2, 3, 6 y 7.

7.1.2.1. Muestra uno

En la fig. 21 se muestran dos imágenes que contienen partículas completas pertenecientes a la muestra 1. El inciso *a* tiene una partícula cuya medida es inferior a los 100 nm en su lado más largo. En tanto el inciso *b* se toma la más pequeña, que corresponde aproximadamente a 30 nm y también en su lado más largo. En ambos casos la morfología de las partículas es irregular y de tonalidad clara.

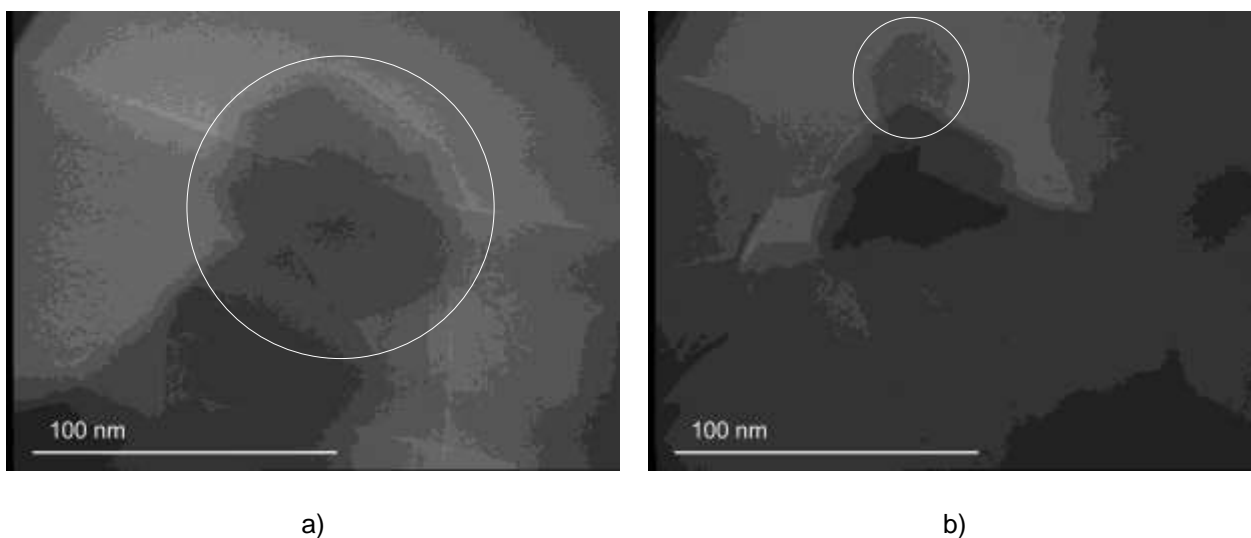


Fig. 21 Micrografías de la muestra uno, amplificación: a) 66kx y b) 50kx.

7.1.2.2. Muestra dos

La fig. 22 muestra micrografías de la muestra 2. En el inciso *a*, la partícula delimitada mide 50 nm en su lado más largo y es de tonalidad clara, en tanto el inciso *b* es de casi 80 nm de tono oscuro. Las formas se mantienen irregulares.

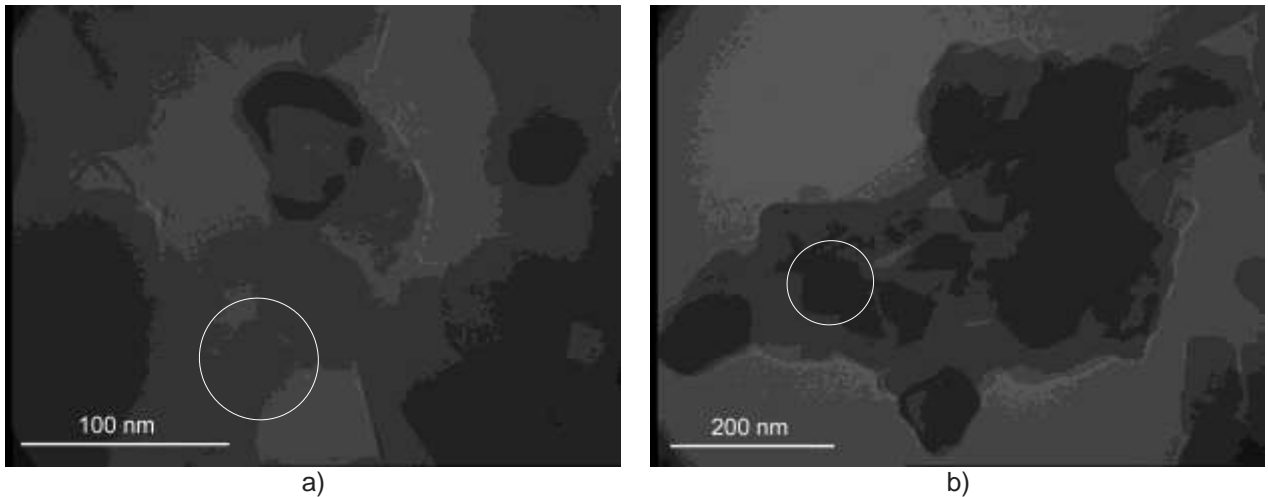


Fig. 22 Micrografías de la muestra dos, amplificación: a) 38kx y b) 15kx.

7.1.2.2. Muestra tres

La fig. 23 contiene micrografías tomadas a la muestra tres. La del inciso *a* estudia una que posee un tamaño aproximado de 60 nm. Del inciso *b* se toman dos: la de la izquierda tiene un valor de 80 nm, la de la derecha de 110 nm. En tanto el patrón en cuanto a forma se conserva irregular y de tonalidades claras.

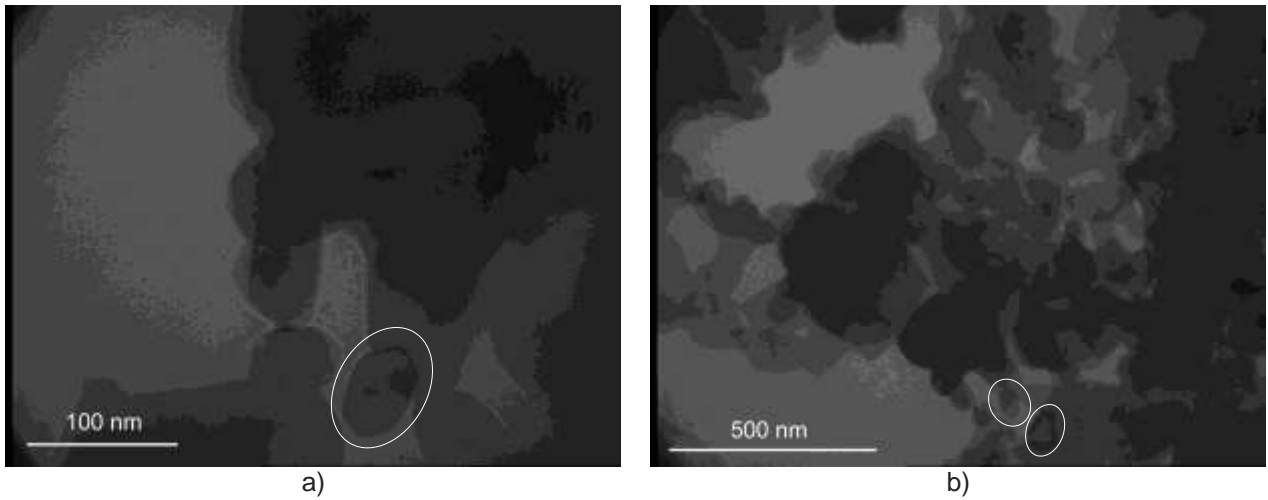


Fig. 23 Micrografías de la muestra tres, amplificación: a) 27.5 kx y b) 8.8 kx.

7.1.2.5. Muestra seis

Las micrografías del espécimen seis se muestran en la fig. 24. Para estas las medidas están en el rango de las micras, son individuales y definidas. El inciso a se tiene que la partícula tiene un largo de $1.5\ \mu\text{m}$. La otra, que tiende a ser redonda, tiene un largo de $0.8\ \mu\text{m}$. Preserva la forma irregular, aunque el inciso b tiende a ser redondo. El tono es oscuro en ambos casos.

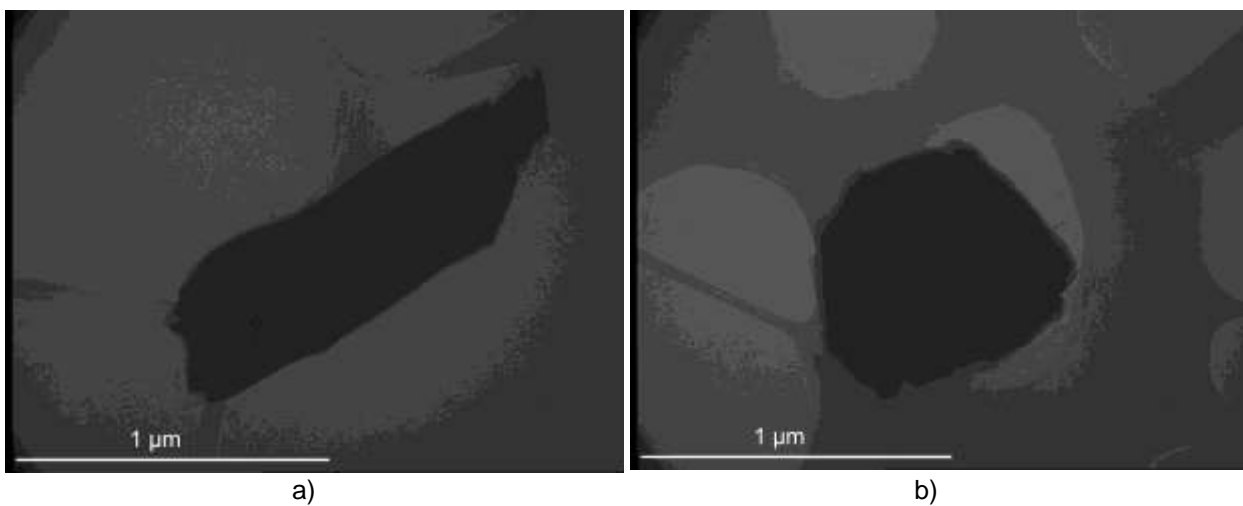


Fig. 24 Micrografías de la muestra seis, amplificación 5 kx ambos incisos.

7.1.2.6. Muestra siete

Dos especímenes de la muestra siete se aprecian en la fig. 25. La partícula de la izquierda es de forma irregular bien definida, tono medio y con una longitud de 80 nm. En tanto en el inciso *b* es perfilada también, el tamaño oscila en los 140 nm, irregular y de tonalidad media.

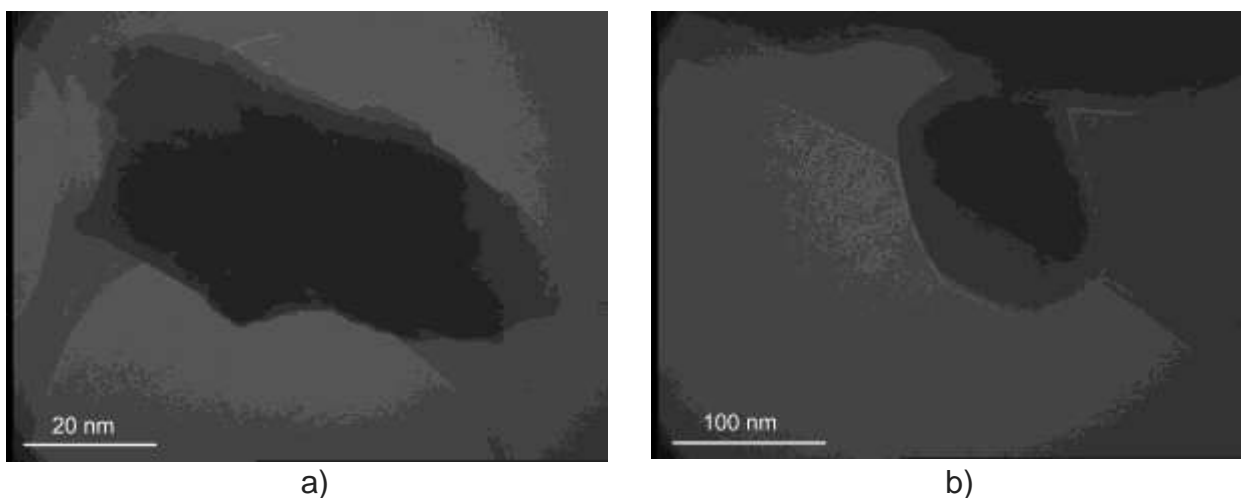


Fig. 25 Micrografías de la muestra siete, amplificación: a) 88kx y b) 27.5kx.

De este primer grupo de muestras se tiene que hay partículas de tamaños nanométricos, excepto la muestra 6. El hecho de que esta última exhiba tamaños micrométricos puede deberse a que los tiempos de segregación tanto del acetato de litio como el hidróxido de amonio, fue el que menor tiempo empleó de todos; también que de todas, esta fue la única que se le evaporó el agua.

La mayoría de los especímenes tuvieron una gran cantidad de partículas muy unidas, en tanto las muestras 6 y 7 arrojaron partículas bien definidas e individuales. Esto pudo ocurrir por la dispersión, ya que estos emplearon tiempos mayores en el sistema de agitación ultrasónico.

Es importante tener presente que la fase no es la buscada, aunque el tamaño si lo cumpla. Por lo anterior es necesario repetir la metodología, analizar los reactivos para verificar si la humedad adquirida afecta los resultados y/o modificar las cantidades para obtener la espinela del LiMn_2O_4 que se requiere.

7.2. Resultados del segundo grupo de muestras ocho y nueve

7.2.1. Difracción de rayos “X”

Como puede verse en el difractograma de la figura 26, misma que corresponde a la muestra 8, se puede visualizar que los picos azules y las referencias (líneas en rojo), tienen correspondencias. El primer pico, que la mayoría de las muestras no pudo igualar, se presenta bien definido poco antes de 20 (2θ) con un valor de 1000 μA y coincide correctamente. Otros dos muy prominentes: el que está pasando de 35 (2θ) con un valor mayor de 400 μA y otro que está poco antes de 45 (2θ) con un valor menor a los 500 μA . Por lo anterior, se puede definir que esta muestra sí tiene la estequiometría de la espinela de LiMn_2O_4 puro que se está buscando.

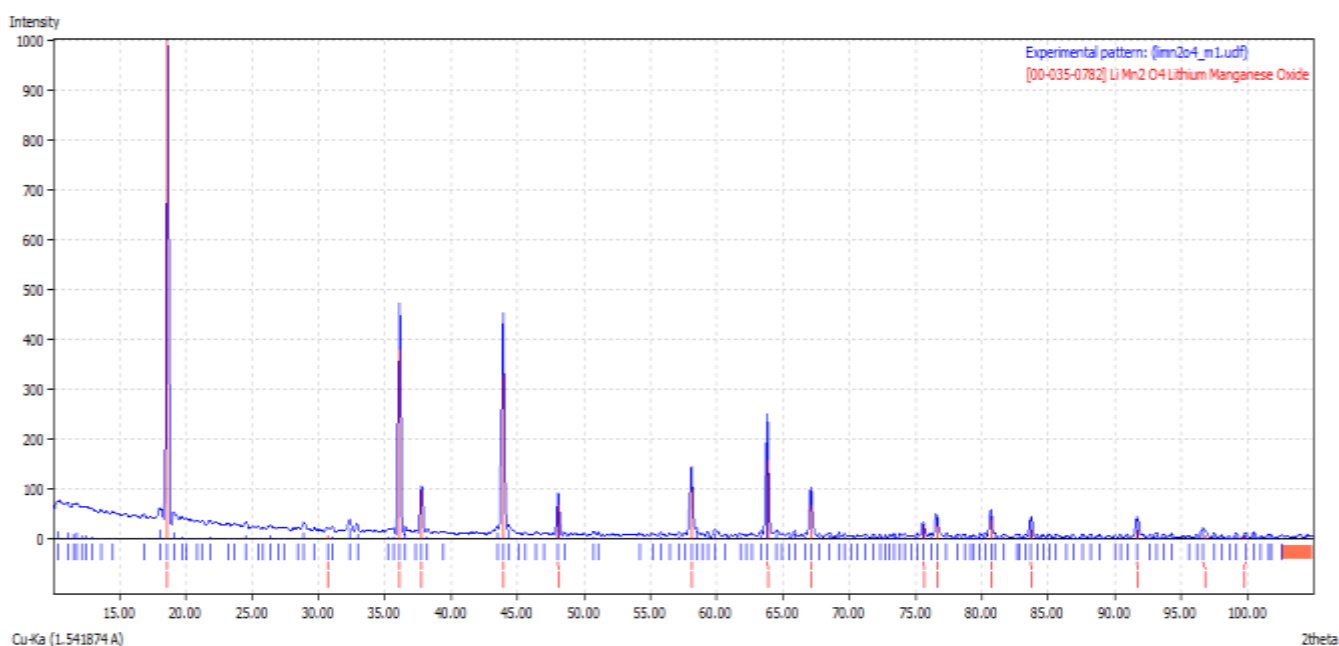


Fig. 26 Difractograma de la espinela de LiMn_2O_4 de la muestra ocho.

7.2.2 Microscopia electrónica de barrido

El análisis de tamaño y forma se realizó con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS.

Tomando como base las micrografías que fueron realizadas, se hace una estadística referente a tamaños de partículas. Del conteo realizado en la muestra 8 a 29 micrografías con un total de estudio de 102 partículas, se tiene un tamaño promedio de 228.5nm y la forma más preponderante es la irregular. La partícula mayor medida es la 91 con un tamaño de 613.2nm, seguida de la 97 con 611.3nm. En cuanto a la forma la más común es la irregular.

En la figura 27 se aprecia una partícula cuya unidad de medida indicada corresponde a 83.1nm.

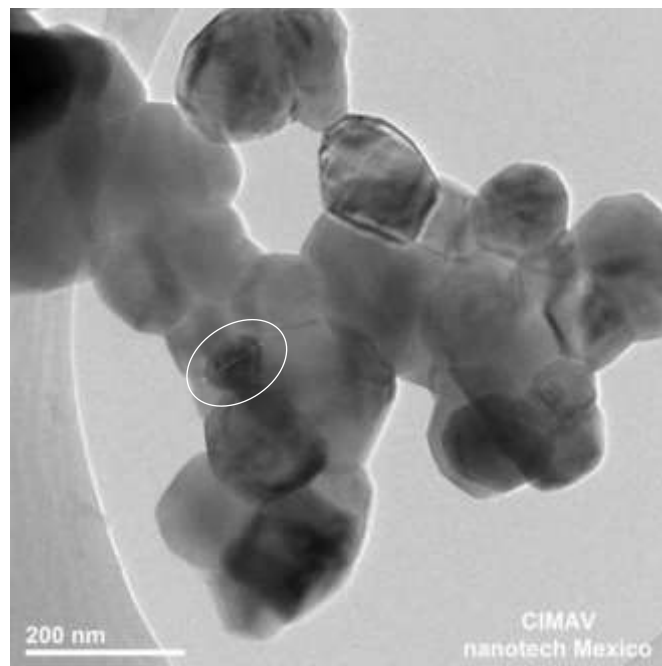


Fig. 27 Micrografía de la muestra ocho.

Se puede estimar el tamaño de las cristalitas que forman el material, a través de la ecuación de Scherrer. Considerando que se toma una $k = 0.9$. De la gráfica no. 26 los datos de: $\lambda = 1.541874$ angstroms = 0.1542 nm, $\beta = 1.92 \times 10^{-3}$ rad y $\theta = 9^\circ$, se obtiene:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$\tau = \frac{0.9 (0.1542 \text{ nm})}{1.92 \times 10^{-3} (0.988)}$$

El tamaño de grano obtenido es de:

$$\tau = 73.18 \text{ nm}$$

En tanto, en la muestra 9 se encuentra que el promedio hecho a 29 micrografías con un total de estudio de 104 partículas, arroja un promedio de 238.5nm y la forma más encontrada también es irregular.

En la figura 28 se coloca una partícula con un tamaño de 76.2nm.

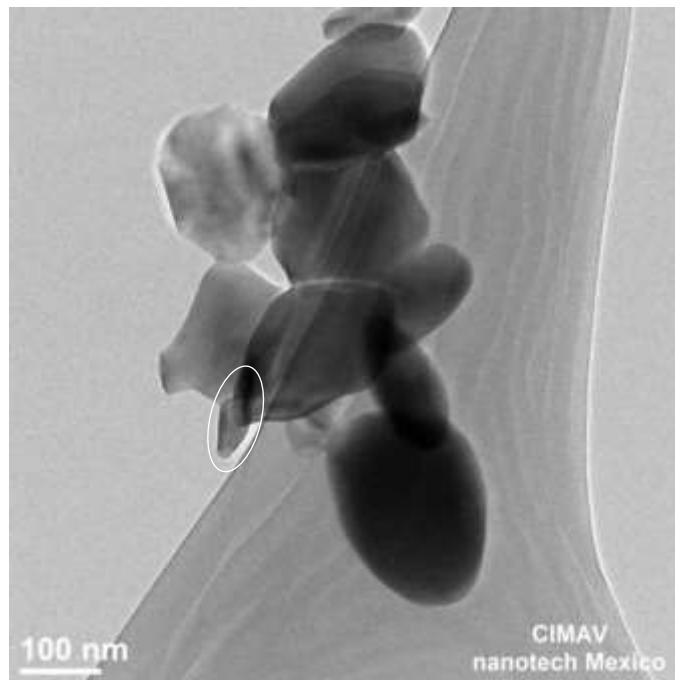


Fig. 28 Partículas de la muestra nueve.

7.3. Resultados del tercer grupo de muestras

7.3.1. Difracción de rayos “X”

Las muestras 10 y 11 que fueron dopadas con Fe al 5% (llamada 1N, color azul) y Fe al 7.5% (nombrada 3N, color rojo). Un comparativo de éstas con respecto a la espinela pura se encuentra en la figura 29. En este puede apreciarse como todos los picos tienen coincidencias con la espinela pura.

Los más marcados como las localizadas en (111), (311) y (400) se visualizan en las dopadas.

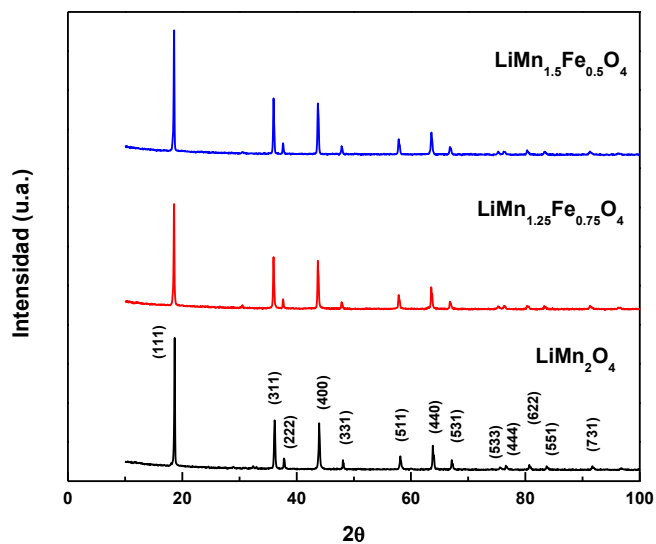


Fig. 29 Difractogramas de los diferentes síntesis de LiMn_2O_4 sin dopar y dopado con Fe al 5% y 7.5%.

Amplificando la región en el pico más intenso (111), mostrado en la fig. 30, se aprecia que el valor de 2θ para la muestra de LiMn_2O_4 es 18.7° , mientras que para las otras dos, que contienen Fe, el valor es 18.6° y lo mismo ocurre para todos los picos. La diferencia es muy pequeña, pero detectable. Aparentemente, la inclusión del Fe mueve los picos un poco hacia la izquierda, además de cambiar las intensidades relativas en una fracción muy pequeña.

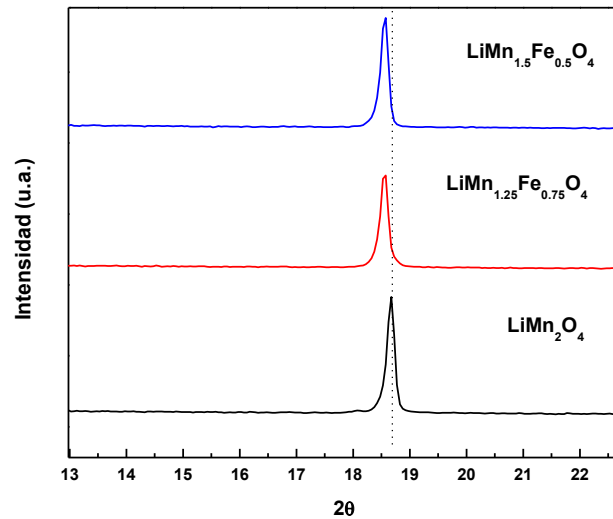


Fig. 30 Amplificación del pico más intenso 111 del LiMn_2O_4 sin dopar y dopado con Fe al 5% y 7.5%.

7.3.2. Microscopia electrónica de barrido

El análisis de tamaño y forma también se realiza con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS.

Se analizaron 33 micrografías con un total de estudio de 85 partículas. Se tiene un promedio de 450.95nm cuya forma más frecuente es la irregular.

En la fig. 31, se colocan la imagen de un ejemplo de partícula localizada en la muestra 10. Es importante denotar la especie de “puente” que se formó, mismo que corresponde a otra partícula también de forma irregular. La medida indica 294.7nm.

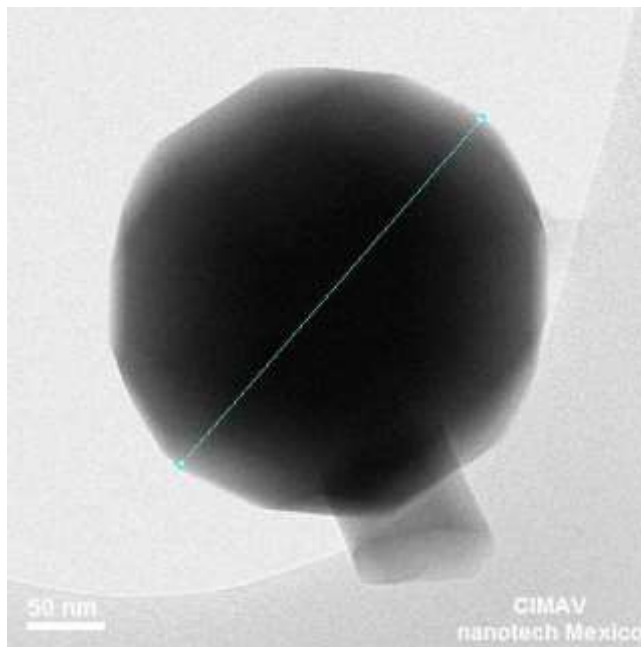


Fig. 31 Micrografía de la muestra diez.

Para la muestra 11 se estudiaron de 24 micrografías y 75 partículas, se tiene un promedio de 304.02nm.

La fig. 32 muestra una partícula (marcada en azul) con un tamaño medido de 145 nanómetros.

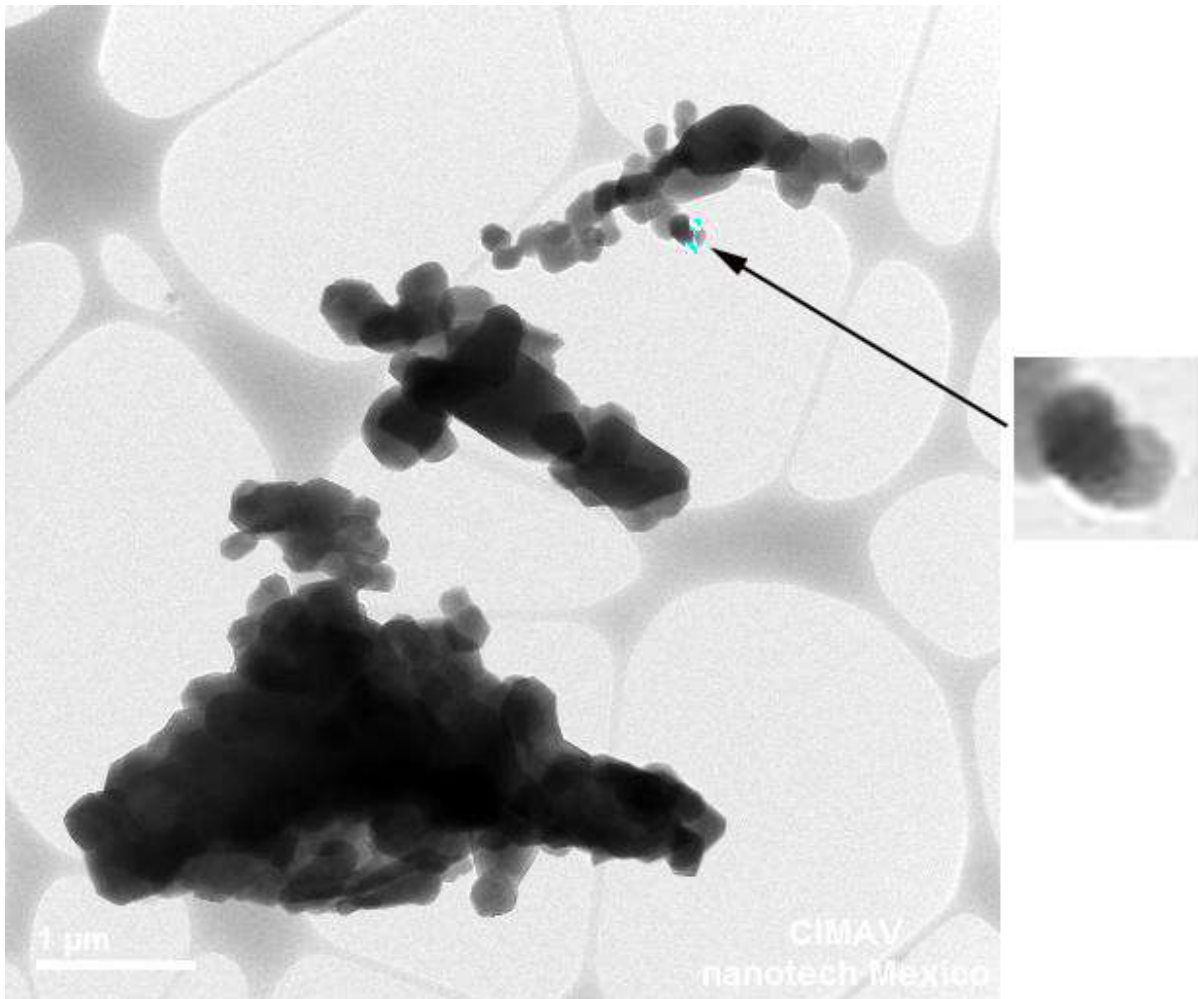


Fig. 32 Amplificación de una partícula de la muestra once.

Como en todos los casos anteriores, la forma dominante es la irregular.

Con respecto a este grupo de muestras, cuyos tamaños no se encuentran en la definición nanométrica, puede deberse, como sucediera en la espinela pura, a la velocidad de mezclado de los precursores.

7.3.3. Análisis elemental por EDS

Este análisis se realizó con el microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo JEM-2200FS. Debe resaltarse la limitación de este equipo al no poder detectar el litio. También que este EDS permite realizar un análisis semi-cuantitativo, debido a que no se tienen los patrones de calibración.

7.3.3.1 Muestra diez

Fue posible realizar un detector de energía dispersiva (EDS) a la muestra 10. Las zonas de estudio se visualizan en la fig. 33. Como puede apreciarse, las zonas de estudio definidas como Spectrum 1 y 2, el último abarca un área más grande que la otra, además de ser partes donde las partículas están más conglomeradas.

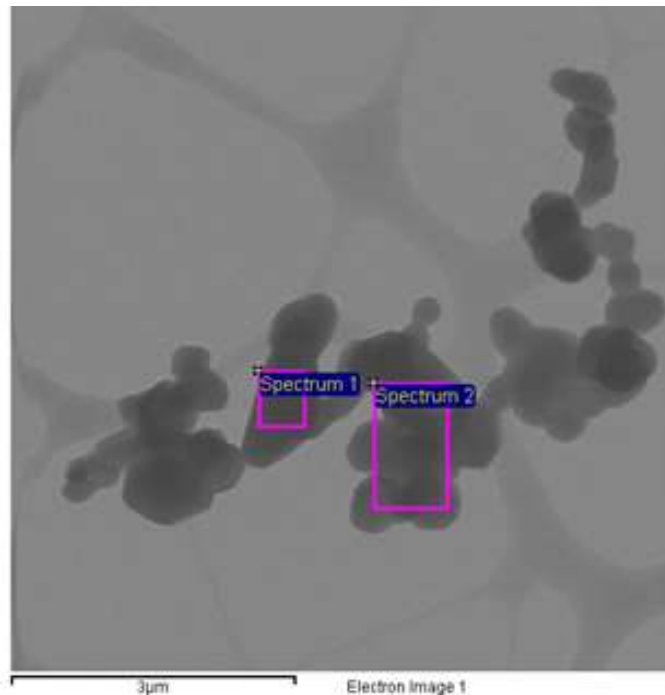


Fig. 33 Zonas de estudio de la muestra diez.

Aunque la elección fue arbitraria, permitieron obtener los materiales que ahí se encuentran, mismos que se muestran en la tabla 5.

Tabla 5 Elementos encontrados en la zona de estudio de la muestra 10.

Spectrum	In stats	C	O	Cr	Mn	Fe
Spectrum 1	Si	1.15	58.23		32.37	8.25
Spectrum 2	Si	1.31	58.26	0.18	31.80	8.45
Max.		1.31	58.26	0.18	32.37	8.45
Min.		1.15	58.23	0.18	31.80	8.25

* Cantidades en % atómico.

El manganeso, el oxígeno y el hierro se mantienen estables. En tanto se presentan otros componentes que no corresponden a la espinela, como el carbono y el cromo. La existencia de este último puede explicarse por el uso de instrumental inoxidable a la hora del manejo de los reactivos – como las espátulas. El spectrum 1 podría ser el más prometedor porque tiene baja cantidad de elementos extraños u ausencia de los mismos.

Como se mencionó anteriormente, este método no es totalmente cuantitativo, permite identificar los elementos presentes (análisis cualitativo) y es útil para comparar la cantidad de un elemento en dos o más muestras. Así, las cantidades anteriores permiten relacionar el manganeso, hierro y oxígeno (se descarta el Cr). Considerando al hierro con el valor más bajo y equiparándolo a uno se obtiene: Fe \approx 1, Mn \approx 4 y O \approx 7 y la fórmula química que arroja es Mn₄O₇Fe para ambos espectros.

7.3.3.2 Muestra once

El EDS de la muestra 11 estudia cuatro zonas, mismas que se muestran en la figura 34. El spectrum 2 es la selección más pequeña, le sigue el spectrum 1 que además está en un la región más oscura. El spectrum 3 está en el centro de una conglomeración medio claro y el spectrum se localiza en la zona más clara de todas.

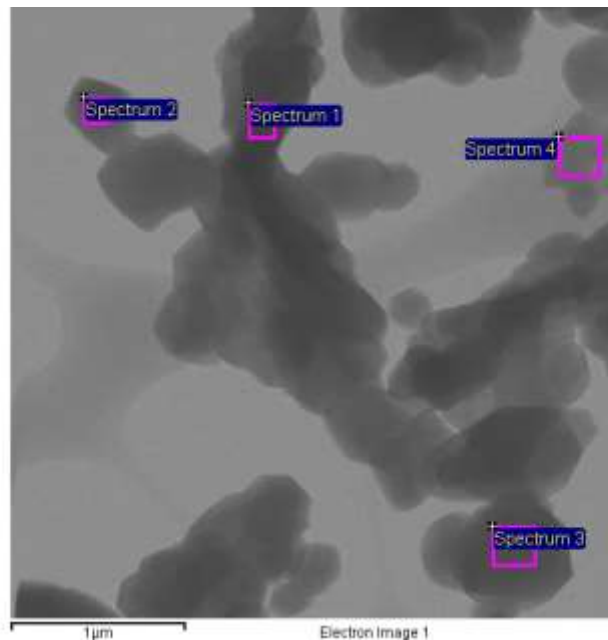


Fig. 34 Zonas de estudio de la muestra once.

En tanto los materiales y cantidades están en la tabla 6.

Tabla 6 Elementos encontrados en la zona de estudio de la muestra once.

Spectrum	In stats.	C	O	Mn	Fe
Spectrum 1	Si	0.97	63.25	23.56	12.12
Spectrum 2	Si	1.07	69.95	20.42	8.56
Spectrum 3	Si	--	53.75	33.89	12.36
Spectrum 4	Si	23.77	48.35	21.78	6.11
Max.		23.77	69.95	33.89	12.36
Min.		0.97	48.34	20.42	6.11

* Cantidades en % atómico.

Como puede observarse, en esta muestra hay más variación que en el espécimen 10. Lo anterior puede deberse a que se analizan más áreas. Por lo anterior los componentes no se muestran estables. El oxígeno en el spectrum 4 es más bajo en tanto en el 2 es más alto, teniendo una diferencia de 21.61. El manganeso en el spectrum 2 es bajo con respecto a la 3. El hierro posee una marcada discrepancia en el spectrum 4 que es de 6.11, mientras que en el 1 casi se va a doble. El spectrum 3 muestra ser el más estable.

Al igual que en el análisis anterior los compuestos se relacionan. Debido a sus porcentajes, las formulas químicas difieren, como se muestra en la tabla 7.

Tabla 7 Fórmulas químicas de los cuatro espectros de la muestra once.

Spectrum	Fórmula química
Spectrum 1	Mn ₂ O ₅ Fe
Spectrum 2	Mn ₂ O ₈ Fe
Spectrum 3	Mn ₂ O ₄ Fe
Spectrum 4	Mn ₃ O ₈ Fe

En la fig. 35 se puede apreciar, de este mismo estudio, la distribución de los compuestos del LiMn₂O₄ dopado con Fe.

Puede verse que el hierro empieza su ascenso, aproximadamente a un tercio de su recorrido tiene un leve bajón que da lugar a un pequeño pico, mismo que vuelve a decaer. Al recuperarse da lugar al más elevado y que contiene en su centro una leve caída. Aproximadamente a un tercio desciende.

El oxígeno, marcado en azul, en tanto inicia elevándose más y coincide al decaer igual que el hierro. También da su pico más alto en la misma zona central. Pasando este vuelve a decaer y no se recupera.

Un comportamiento similar al oxígeno sigue el manganeso, ya que tiene elevaciones y caídas en prácticamente los mismos puntos, con la diferencia de que sus valores son más elevados.

Las tres distribuciones tienen el mismo pico más alto, en la región donde hay partículas conglomeradas.

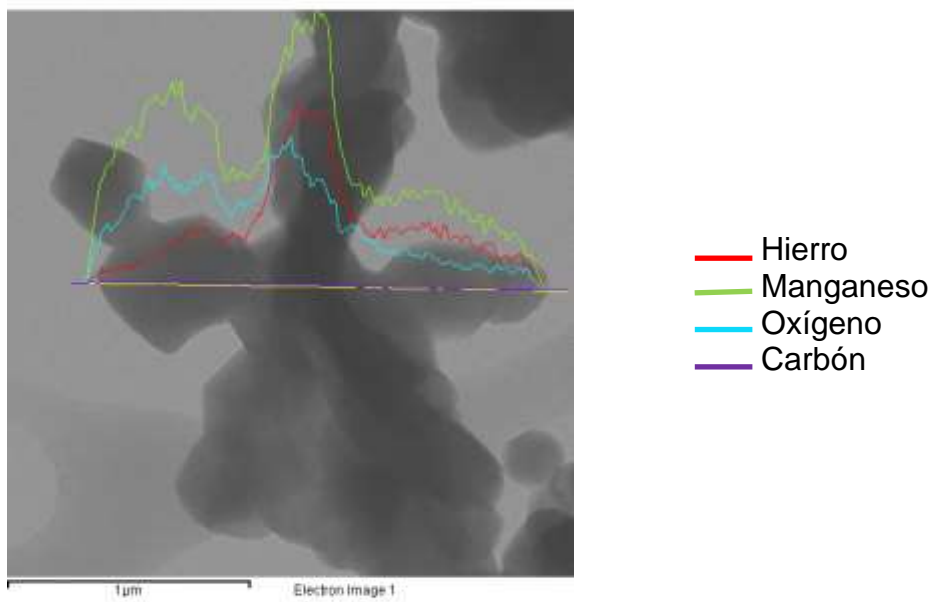


Fig. 35 Análisis elemental en línea del LiMn_2O_4 dopado con Fe.

CONCLUSIONES

La obtención de las nanopartículas de óxido de litio manganeso, ya sea pura o dopado con un material de transición como el hierro, requirió de varios ensayos a prueba y error.

Las primeras muestras no fueron satisfactorias debido a que no se encontraban en la fase correcta. A primera instancia se teorizó que esta falla pudo deberse a diversos factores: humedad en los reactivos, velocidad en el mezclado y/o necesidad de un proceso posterior a la calcinación. Sin embargo, el error radicaba en el orden y mezclado de los precursores. Aplicando la solución, en el segundo grupo de muestras; fue posible estudiar a fondo un material nanométrico. En este grupo se realizó la síntesis usando 2.7108gr de Acetato de Manganeso el cual fue disuelto en 4 ml de agua desionizada para obtener una solución saturada, posteriormente se pesó 0.5642gr de Acetato de Litio y se disolvió en 2ml agua desionizada, esta solución se agregó lentamente gota a gota a la solución de Acetato de Manganeso con una agitación lenta. Después una solución acuosa saturada de Acido Cítrico (pesar 3.18gr y disolver en 2.5ml agua) fue agregada con una relación molar de Li:Mn:AC=1:2:3, el pH de la solución de la mezcla se mantuvo a un pH de 7 añadiendo una solución de Hidróxido de Amonio al 25%. Posteriormente la solución fue calentada a 80°C por 45 min con una fuerte agitación para remover el exceso de amonio y agua. El gel fue secado a 100°C por 8hrs, los precursores fueron descompuestos a 300°C por 6 hrs utilizando una mufla con una rampa de 1°C/min para eliminar el contenido orgánico. Después el polvo es ligeramente molido en un mortero y calcinado a 800°C por 6 hrs con una rampa de 1°C/min.

Con lo anterior, utilizando la técnica de sol-gel; se logró sintetizar la espinela de óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4), como se deduce del análisis mediante Difractometría de Rayos-X (DRX), obteniéndose partículas de tamaño nanométrico, caracterizadas mediante microscopía electrónica de transmisión. Los parámetros que controlan el proceso de síntesis, en particular el orden en que se incorporan los precursores y el mezclado, son esenciales para la obtención de partículas nanométricas.

También se obtuvo la espinela dopada con Fe, a dos concentraciones: ($\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$), pero en este caso el tamaño de las partículas fue del orden de las micras. La presencia del Fe en las muestras, se observó mediante la técnica de Espectrometría de Dispersión de Rayos-X (EDS). En los difractogramas se observa un corrimiento hacia ángulos menores, de acuerdo a la fórmula de Bragg, puede deberse a un aumento en la separación interplanar causado por la inclusión de los átomos de Fe, por lo demás el patrón es muy parecido a la espinela pura.

Físicamente, este tipo de polvos posee un color negro – resultado de la calcinación, es extremadamente sensible al movimiento porque, debido a la fineza del mismo da la impresión de que flota y no se adhiere a las paredes del recipiente que lo contiene.

Finalmente, este trabajo de investigación solo es el inicio para otros estudios más específicos que involucran su comportamiento y aplicaciones. Especialmente en la obtención del $\text{LiMn}_{1.25}\text{Fe}_{0.75}\text{O}_4$ y $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$, abre una importante área de oportunidad para trabajos futuros.

BIBLIOGRAFÍA

E.G. Avvakumov, in: Mechanical Methods for Activation of Chemical Processes, Nauka, Novosibirsk, 1986, (in Russian).

Y.Chen, K. Xie, Y. Pan, C. Zheng (2010) Nano sized LiMn_2O_4 spinel cathode materials exhibiting high rate discharge capability for lithium-ion batteries. Journal of power Sources 101 (10-16).

B.J. Hwang, R. Santhanam, D.G. Liu (2001) Characterization of nanoparticles of LiMn_2O_4 synthesized by citric acid sol-gel method. Journal Power Sources. 97-98 (443-446).

N.V. Kosova, S.G. Kozlova, S.P. Gabuda, E.G. Avvakumov, Dokl. A.N. 342 (1998) 493.

N.V. Kosova, I.P. Asanov, E.T. Devyatkina, E.G. Avvakumov, J. Solid State Chem. 146 (1999) 184.

N.V. Kosova, N.F. Uvarov, E.T. Devyatkina, E.G. Avvakumov. (2000) Mechanochemical synthesis of LiMn_2O_4 cathode material for lithium batteries. Solid State Ionics. 135 (107–114).

Martin Winter, Jorgen O. Besenhard, Michael E. Spahr, and Petr Novak, Adv. Mater. 1998, No. 10, 10.

V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini et al., J. Solid State 97-03-33524a). Chem. 131 (1997) 94.

L.J. Ning, Y.P. Wua, S.B. Fang, E. Rahmb, R. Holze. (2004) Materials prepared for lithium ion batteries by mechanochemical methods. Journal of Power Sources 133 (229–242).

M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw et al., J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 363.

J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi et al., J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2859.

A. Yamada, J. Solid State Chem. 122 (1996) 160.

Jin Yi Shi, Cheol-Woo Yi, Lianhua Liang, Keon Kim. Enhanced Electrochemical Properties of surface Modified LiMn_2O_4 by composites for rechargeable Lithium Ion Batteries. Bull Korean Chem. Soc. 2010, vol 31, No.2.

<http://servolab.com.ve/productos/itemlist/category/22-difraccion-de-rayos-x>

ANEXOS

Tabla 8. Equivalencias para el microscopio Phillips.

TABLA DE EQUIVALENCIAS DEL MICROSCOPIO PHILLIPS		
Tradicional		$y = 12424x - 1.005$
Magnificación Kx	Ancho imagen Pantalla (nm)	Fórmula
3.8	3248	3248
5	2380	2465
8.8	1476	1397
11.5	1026	1067
15	835	817
20	602	612
27.5	445	444
38	313	321
50	238	244
66	185	184
88	137	138
115	106	106
150	82	81
200	59	60
250	49	48
310	40	39
400	30	30

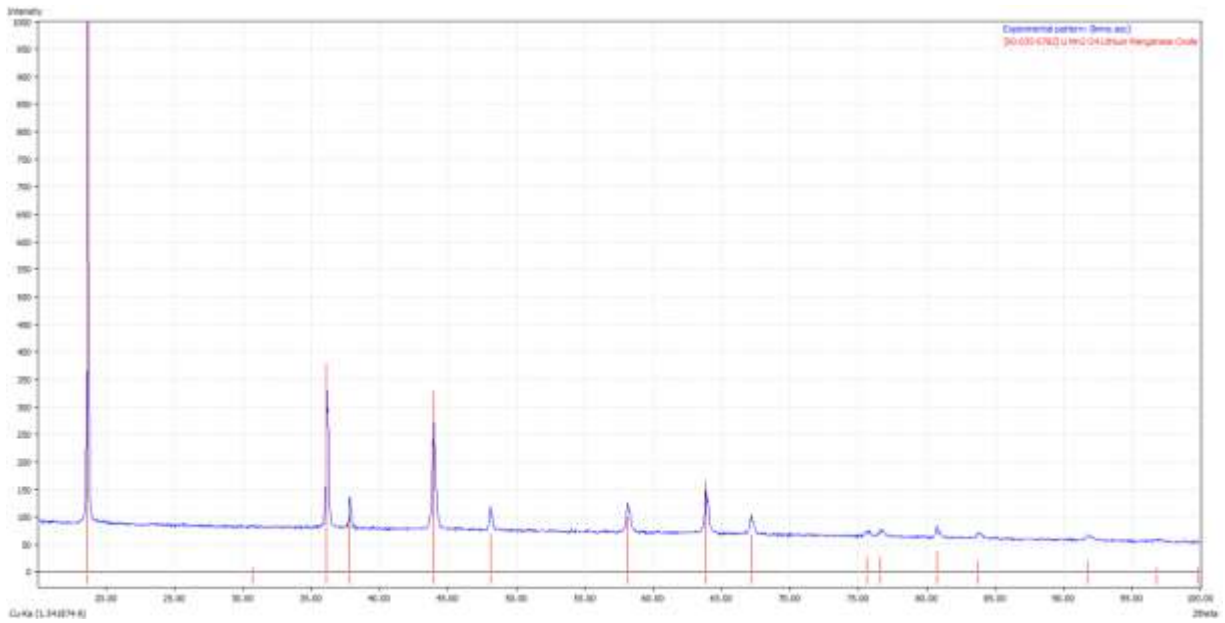


Fig. 36 Espectrograma de referencia del LiMn_2O_4 comercial.