

1. SÍNTESIS DE UN CERÁMICO AVANZADO EN POLVO POR REACCIÓN DE ESTADO SÓLIDO

1.1. Objetivos docentes

Familiarizarse con las materias primas y utilización del instrumental necesario para la preparación de materiales cerámicos avanzados en polvo por reacciones en estado sólido.

1.2. Objetivo del trabajo práctico

Preparar una muestra de 1 g de manganato de litio (LiMn_2O_4), un material cerámico con estructura espinela que se utiliza en la fabricación de los cátodos para las baterías de ión litio.

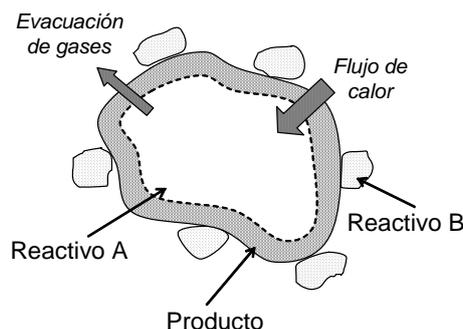
1.3. Fundamento teórico

Síntesis de sistemas materiales en polvo por reacciones de estado sólido

Las reacciones de estado sólido son aquellas que se producen entre reactivos en estado sólido mediante la aplicación de un tratamiento térmico sin que ninguno de los reactivos llegue a fundir.

Los reactivos (A y B) deben mezclarse en la proporción correcta para obtener el producto con la estequiometría deseada. Para ello, la pesada debe realizarse con gran precisión.

Para que tenga lugar la reacción en estado sólido las especies a reaccionar deben estar en contacto íntimo mientras el tratamiento térmico las descompone o transforma. La temperatura del ciclo térmico ha de ser adecuada para que se produzcan las transformaciones oportunas, y el tiempo de aplicación ha de ser suficiente para que todo el material reaccione. La reacción avanza mediante procesos difusivos en estado sólido.



La ecuación de Carter indica cuanto reactivo A se va transformando en función del tiempo:

$$[1 + (z-1)x]^{2/3} + (z-1)(1-x)^{2/3} = z + 2(1-z) \frac{Kt}{r_A^2}$$

donde x es el volumen de reactivo A transformado en producto de la reacción, r_A es el radio de partícula del reactivo A, y z es el volumen de producto formado de una unidad de volumen del reactivo A. El efecto de la temperatura se encuentra en la constante K, que suele tener una dependencia de tipo Arrhenius como en otros procesos difusivos

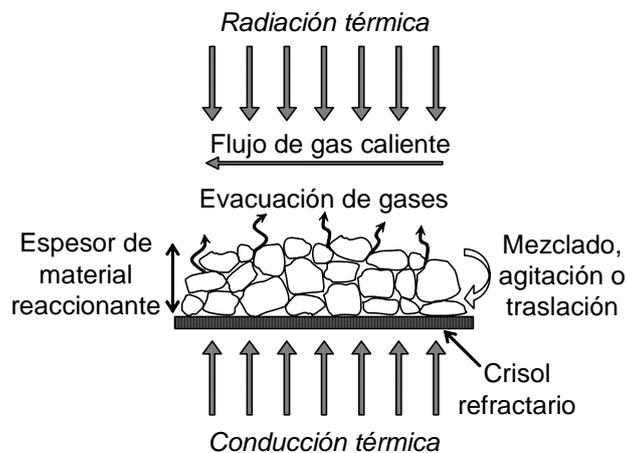
$$K = K_0 \exp \frac{-Q}{RT}$$

donde Q es la energía de activación del proceso difusivo y K_0 es una especie de coeficiente de difusión.

Por tanto, la velocidad de crecimiento del nuevo producto depende tanto del tiempo como de la temperatura, siendo la influencia de la temperatura mucho mayor (de tipo exponencial).

En la ecuación de Carter también se ve que el tiempo para alcanzar la reacción total de los precursores depende del tamaño de partícula de los reactivos, lo cual se comprende fácilmente observando el esquema de los dos polvos reaccionando. Por tanto, los tamaños de grano y la polidispersidad (distribución de tamaños de partículas) de las materias primas van a influir en el tiempo y la temperatura que hay que utilizar para que se complete la reacción de estado sólido.

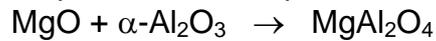
Otras variables importantes que afectan a las reacciones de estado sólido son la homogeneidad de la mezcla de reactivos, los efectos exotérmicos y endotérmicos que se produzcan por la propia reacción química, la composición y el flujo de gases durante la calcinación, los gases que se desprendan de las reacciones químicas y la cantidad total de material que se prepare (a mayor cantidad más difícil es mantener la temperatura homogénea en todo el volumen de material). Los hornos rotatorios son los mejores para este tipo de reacciones porque facilitan los flujos de gases y de calor que se indican en el siguiente dibujo:



Si las condiciones no son las óptimas, se forman fases no deseadas con distinta estructura cristalina y/o composición química.

La calcinación normalmente produce cierta sinterización, es decir, las partículas del producto pueden quedar agregadas.

El cemento Portland se obtiene industrialmente por reacción de estado sólido. Otros cerámicos avanzados que se obtienen por este método son:



Para preparar el manganato de litio seguiremos la síntesis propuesta por B. Ammundsen *et al.* en la referencia *Chem. Mater.* **7** (1995) 2151-2160, utilizando como precursores carbonato de litio y carbonato de manganeso en polvo.

1.4. Material e instrumental necesarios

Guantes y mascarilla protectora para el polvo
Mortero de vidrio
Cucharas o espátulas para pesar
Vidrio de reloj, papel satinado o bandejitas para pesar
Crisol de porcelana refractaria
Frasco pequeño de cristal con tapón a rosca
Reactivos de alta pureza en polvo: Li_2CO_3 , MnCO_3
Balanza de sensibilidad 0.001 g
Horno mufla hasta 1000°C con programador de rampas

1.5. Protocolo para la realización práctica

Los reactivos son productos químicos tóxicos, por lo que el alumno tiene a su disposición las hojas de seguridad correspondientes.

1- **Calcular la cantidad de cada reactivo que se necesita:**

Con los pesos atómicos del Li, Mn y O, determina el peso molecular teórico del manganato de litio (LiMn_2O_4). Localiza los reactivos en polvo (carbonato de litio (Li_2CO_3) y carbonato de manganeso (MnCO_3)) y anota sus pesos moleculares. Con esta información, determina la cantidad de cada uno de los reactivos que se necesita para preparar 1 g de LiMn_2O_4 .

Advertencia: Los reactivos son **productos químicos tóxicos**. Como se puede ver en la etiqueta informativa, no deben entrar en contacto con la piel, ojos o fosas nasales. Además, los sistemas materiales en **polvo muy finos** se esparcen muy fácilmente por el ambiente al respirar encima de ellos o al mover bruscamente los recipientes que los contienen. **Debes protegerte antes de abrir los botes, y es conveniente que los frascos permanezcan en menor tiempo posible abiertos.**

¡PONTE GUANTES Y MASCARILLA ANTES DE CONTINUAR! y no te los quites hasta el final de la práctica

2- Pesar los reactivos en la balanza de sensibilidad 0,001 g:

- Lleva todo el instrumental necesario para pesar cerca de la balanza de precisión 0.001 g: un vidrio de reloj o un trozo de papel satinado, dos espátulas, el mortero de vidrio y los reactivos.
- Coloca un papel de filtro para proteger el plato de la balanza y encima el papel satinado, previamente doblado en cuatro trozos, y tara la balanza con el compartimento cerrado.
- Abre el compartimento de la balanza y utiliza una espátula limpia para extraer y pesar la cantidad necesaria de carbonato de litio. Cuando lo tengas con una precisión 0.001 g con la balanza cerrada, vierte el polvo con mucho cuidado en el mortero.
- Coloca el mismo papel satinado en la balanza, ciérrala y tálala de nuevo. Procede a pesar el carbonato de manganeso utilizando la segunda espátula limpia. Viértelo en el mortero con cuidado de no perder material.
- Desecha el papel satinado y el papel de filtro que se han utilizado, depositándolos en el contenedor habilitado para ello. Vuelve a tu lugar de trabajo dejando la balanza limpia y tarada.

3- Mezclar íntimamente los reactivos:

Para conseguir un contacto íntimo entre los reactivos se aplican movimientos circulares con la mano del mortero de forma continuada y durante al menos 20 minutos. No es necesario aplicar una presión excesiva ya que solo se pretende mezclar, no reducir el tamaño de grano. Si el polvo se queda adherido a las paredes del mortero, devuélvelo a la parte baja del mortero con una de las espátulas usadas para pesar. El resultado final ha de ser un polvo muy fino, suelto y de color completamente homogéneo.

4- Colocar la mezcla en el crisol:

Utilizando una espátula, vierte la mezcla preparada en el crisol para calcinar, tápalo y déjalo reservado para llevarlo al horno.

5- Lavar el material utilizado en la práctica:

El mortero de vidrio y las espátulas se lavan con agua del grifo frotándolos con una esponja suave con un poco de jabón. Se elimina el jabón y los restos de polvo que puedan quedar enjuagando con abundante agua del grifo. Finalmente se le da un último enjuague con un poco de agua destilada, se seca ligeramente con papel y se introducen en la estufa para secar a 70 - 80 °C.

Ya puedes quitarte los guantes y la mascarilla.

6- Cálculos del ciclo térmico:

Para aplicar el ciclo térmico se dispone de un horno mufla de laboratorio con un controlador de temperatura capaz de realizar rampas de subida y bajada de temperatura.

Los datos que conocemos del ciclo térmico (B. Ammundsen *et al.*) son:

- Rampa de subida: 2 °C/min
- Calcinación a 800 °C durante 20 horas
- Rampa de bajada: 5 °C/min

Con estos datos, y sabiendo que la temperatura ambiente del laboratorio es de unos 25 °C, determina los tiempos (en horas : minutos) y las temperaturas (en °C) para cada uno de los tres tramos del ciclo térmico.

6- Aplicación del ciclo térmico:

- Introduce el crisol con la mezcla en la cámara del horno. Una vez dentro retira la tapa del crisol. Cierra la puerta del horno y enciéndelo.
- Con ayuda del manual del controlador, introduce los parámetros correspondientes a tu ciclo térmico en el Programa 1 y ejecútalo.

El ciclo térmico tiene una duración superior a 24 horas, por lo que **en la siguiente sesión de prácticas** se recuperará el crisol con la muestra y se terminará la práctica.

7- Determinación de la cantidad de producto obtenido y finalización de la práctica:

- Pesa un frasco pequeño de cristal en la balanza de precisión.
- Con ayuda de una espátula y un embudo de papel satinado, recupera la muestra de LiMn_2O_4 e introdúcela en el frasco.
- Pesa el frasco con la muestra y determina la cantidad de muestra obtenida por diferencia de pesos.
- Lava el crisol y la espátula como se indicó en el punto 5 y déjalos secando en la estufa.

1.6. Claves para el informe

- Moles de Li y de Mn que se necesitan para hacer un gramo de LiMn_2O_4
- Gramos de Li_2CO_3 y de MnCO_3 necesarios para la síntesis, con más cifras decimales de lo que puede apreciar la balanza
- Masa de Li_2CO_3 y MnCO_3 utilizada en tu síntesis (expresadas correctamente tomando como error la sensibilidad de la balanza)
- Color de cada uno de los reactivos

- Tiempo invertido en el mezclado de los reactivos
- Color final de la mezcla
- Representación gráfica del ciclo térmico, identificando los tiempos y temperaturas de cada una de las rampas y el tiempo total que requiere la aplicación el ciclo térmico
- Color del producto obtenido
- Masa de LiMn_2O_4 obtenida (correctamente expresada)
- Si no has obtenido exactamente 1 g de producto ¿a que puede deberse la pérdida o ganancia de masa? Calcula la cantidad de producto que se debe obtener para las masas de reactivos realmente utilizadas.
- Calcula la fórmula química de tu producto a partir de las masas realmente utilizadas, y discute si tu manganato de litio tendrá algún tipo de vacantes (vacantes Mn o vacantes Li).
- Si no has obtenido un color negro azulado la reacción no ha sido la correcta. Revisa la masa de cada reactivo que se ha utilizado y el ciclo térmico intentando encontrar la causa del fallo.