



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

Soluciones sólidas en el sistema
 $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

ANTONIO ARAGON PIÑA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

I-	RESUMEN -----	1
II-	INTRODUCCION -----	2
	Soluciones sólidas -----	2
	Tipos de soluciones sólidas -----	2
	Grado de solubilidad en soluciones sólidas -----	4
	Sistema KCl-RbCl -----	4
	" KCl-NaCl -----	4
	" RbCl-NaCl -----	6
	" Na ₂ SiO ₃ -Li ₂ SiO ₃ -----	6
	" CaCl ₂ -NaCl -----	8
	Soluciones sólidas sustitucionales -----	8
	Substitución simple -----	8
	Creación de sitios vacantes -----	10
	Doble sustitución -----	10
	Substitución entre aniones -----	10
	Estructura de la sal de roca -----	11
	Solución sólida con estructura tipo sal de roca ----	16
	Energía de la red de un cristal -----	16
	Transición orden-desorden -----	19

III-	PARTE EXPERIMENTAL -----	20
	Materiales -----	20
	Métodos -----	20
	Preparación de muestras -----	22
	Tabla de composiciones -----	22
	Ecuaciones de reacción -----	23
IV-	RESULTADOS Y DISCUSION -----	24
	Interpretación de resultados por difracción de rayos X -	24
	Mecanismo de sustitución -----	24
	Cálculo de la distancia interplanar -----	26
	Cálculo del parámetro "a" -----	28
	Gráfica a-x -----	29
	Transición orden-desorden -----	31
	a) Efecto de la temperatura -----	31
	b) Efecto del tiempo de calentamiento -----	35
	Construcción del diagrama de fases -----	37
V-	CONCLUSIONES -----	41
VI-	BIBLIOGRAFIA -----	42

I- RESUMEN

En este trabajo experimental se estudiaron las soluciones sólidas que existen sobre la línea $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ (figura 9) que presentan estructura tipo sal de roca (de empaquetamiento cúbico compacto) a temperaturas elevadas. En la introducción se describe someramente lo que es una solución sólida y sus tipos, con un enfoque particular a las soluciones de tipo sustitucional, que son de las que trata este trabajo. También, se describe detalladamente la estructura de la sal de roca y se analiza el arreglo de los cationes y aniones para dicha estructura en una solución sólida.

Los resultados obtenidos en el trabajo experimental pueden resumirse de la siguiente manera:

El titanato de litio, Li_2TiO_3 , forma una extensa serie de soluciones sólidas con el niobato de litio, Li_3NbO_4 , para la cual el mecanismo de sustitución es $4 \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + 3 \text{Nb}^{5+}$; y la fórmula puede representarse como, $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3$ en la que $0 < x \leq 0.22$.

A temperaturas elevadas las soluciones sólidas tienen un arreglo de cationes desordenado con la estructura de sal de roca. A bajas temperaturas y valores pequeños de x (menores o iguales a 0.09) las soluciones sólidas tienen la forma ordenada de la estructura monoclinica del Li_2TiO_3 , que se transforma a la estructura cúbica desordenada a temperaturas altas.

Se determinó el diagrama de fases para la línea $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ y se presenta un estudio del mecanismo de la transición orden-desorden.

II- I N T R O D U C C I O N

Soluciones sólidas.

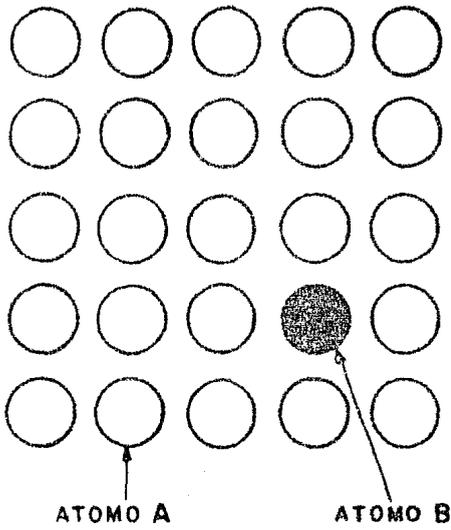
Los materiales sólidos que resultan de la solubilidad entre sólidos presentan un cambio en sus propiedades que pueden aprovecharse en diversos campos. Por ejemplo, el zinc disuelto en cobre comunica a la aleación una alta resistencia mecánica; el fósforo en silicio da como resultado un semiconductor que tiene amplias aplicaciones en la electrónica; el óxido de cromo III disuelto en óxido de aluminio da como resultado el rubí, que posee cualidades ópticas utilizadas en el laser; el carbón y el hierro forman una solución sólida de tipo intersticial dando como resultado el acero.

Existen fundamentalmente dos tipos de soluciones sólidas que son las sustitucionales y las intersticiales.

En una solución sólida sustitucional los átomos o iones se introducen por sustitución directa de partículas con la misma carga en la estructura cristalina. En una solución sólida intersticial las partículas que se introducen ocupan un sitio normalmente vacío en la estructura cristalina, sin que éstas sustituyan a otras partículas en la red.

Ambos tipos de soluciones sólidas se representan en la figura (1).

SOLUCION SOLIDA SUBSTITUCIONAL



SOLUCION SOLIDA INTERSTICIAL

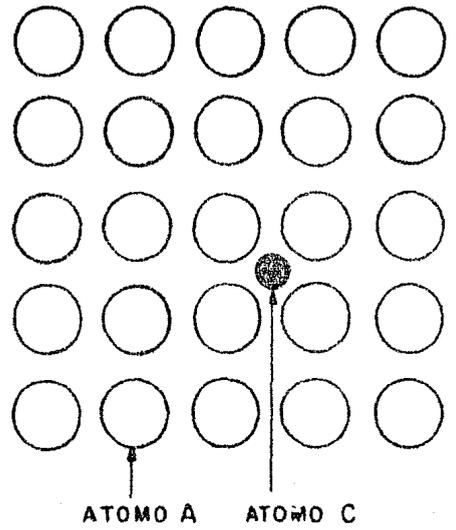


FIG. 1 SOLUCIONES SOLIDAS EN LA SUSTANCIA PURA A

En una solución sólida el grado de solubilidad depende de los tamaños relativos, de las valencias de sus átomos e iones y de si sus retículas cristalinas son del mismo tipo.

Por ejemplo, los cationes de potasio y rubidio, K^+ y Rb^+ , difieren en tamaño en sólo un 11%, el KCl forma una serie completa de soluciones sólidas con el RbCl (esto quiere decir que en la fórmula para la solución sólida, $K_{1-x}Rb_xCl$, el valor x va desde cero hasta uno) y ambos tienen la misma estructura cúbica de la sal de roca (figura 2).

En la figura 3 se muestra que la solubilidad entre el KCl y el NaCl es más limitada; la causa es la diferencia de tamaño entre los iones K^+ y Na^+ , que es del 40%. A bajas temperaturas la energía de deformación resultante en la solución sólida hace que ésta se convierta en una mezcla de dos fases, que tiene una energía menor que la de una solución sólida simple. Cuando la diferencia en tamaños es aún mayor la solubilidad es mínima (figura 4), aunque en principio una cantidad finita (pero no mensurable) de NaCl se disuelve en RbCl, y viceversa.

La formación de soluciones sólidas para metales se limita si la relación de los radios atómicos excede del 15%. En metales con la misma estructura cristalina hay completa solubilidad si la relación de radios atómicos es inferior al 8%. En cristales iónicos y covalentes la razón crítica de tamaños tiene valores algo más altos que en los metales.

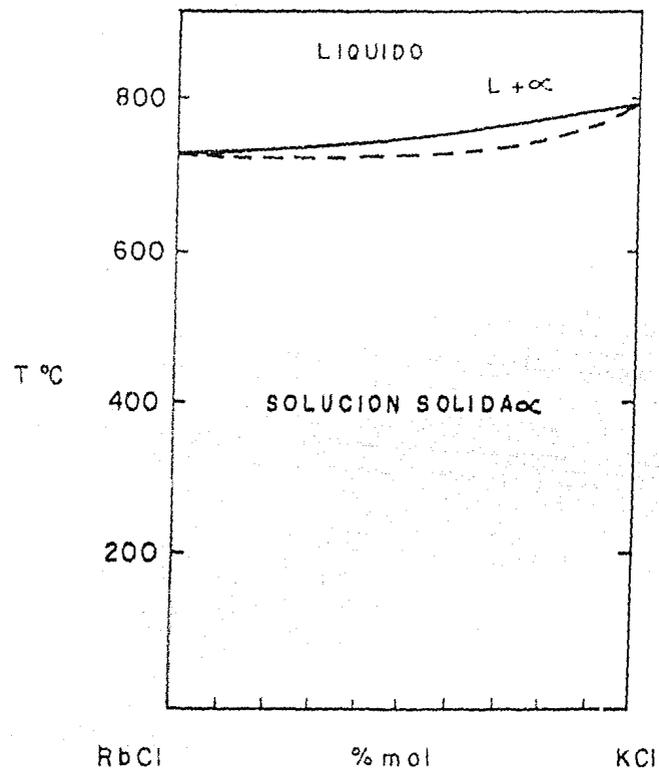


FIG.2 SERIE COMPLETA DE SOLUCIONES SOLIDAS ENTRE ATOMOS SEMEJANTES DEL MISMO TAMANO

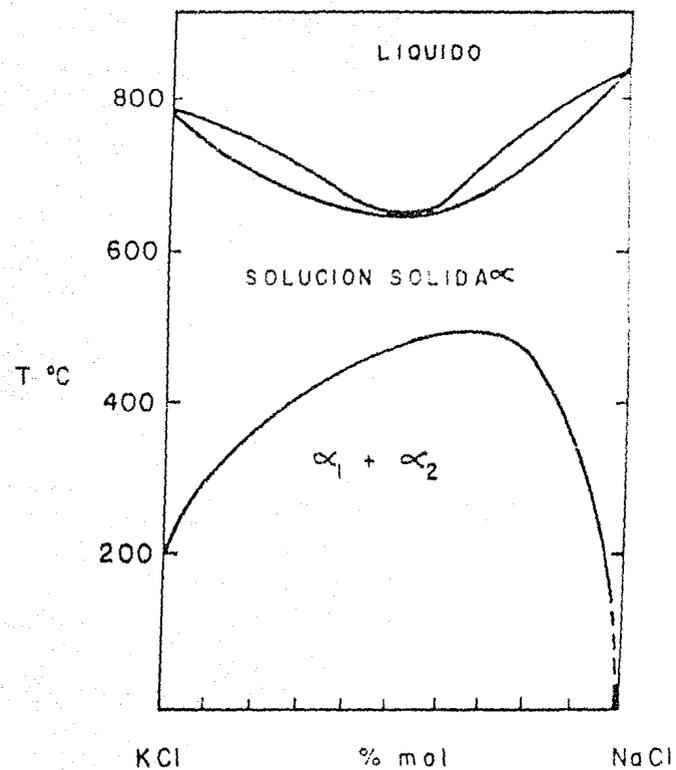


FIG.3 LIMITACION DE LA SOLUBILIDAD SOLIDA ENTRE ATOMOS DE IGUAL CARGA Y TAMANO DIFERENTE

En sistemas donde son posibles dos substituciones de iones de considerable diferencia en tamaño es lógico encontrar que el ión más grande puede ser substituido por uno más pequeño, pero es mucho más difícil que suceda lo contrario, o sea, que un ión pequeño sea substituido por uno grande (esto es porque la estructura tiene que expandirse para aceptar un catión de mayor tamaño, y si lo hace demasiado, entonces se rompe la estabilidad de la energía de la red del cristal). Por ejemplo, en los metasilicatos alcalinos, algo más de la mitad de los iones sodio Na^+ en el Na_2SiO_3 pueden substituirse por Li^+ a temperaturas altas (800°C Aprox.), para dar soluciones sólidas $(\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x)\text{SiO}_3$; pero sólo el 10% de iones Li^+ en el Li_2SiO_3 puede substituirse por el ión Na^+ .

El efecto de la estructura es otra restricción para la solubilidad en sistemas sólidos. En sistemas que forman una serie completa de soluciones sólidas es necesario que las dos sales de que se parte sean isoestructurales.

Los efectos de la estructura cristalina y de las valencias relativas se ilustran con el siguiente ejemplo:

Los iones Ca^{2+} y Na^+ tienen casi el mismo tamaño pero la estructura cristalina de los cloruros respectivos es diferente y, por tanto, es aplicable la siguiente regla: "Una serie continua de soluciones sólidas es posible sólo cuando los dos componentes tienen el mismo tipo de estructura cristalina".

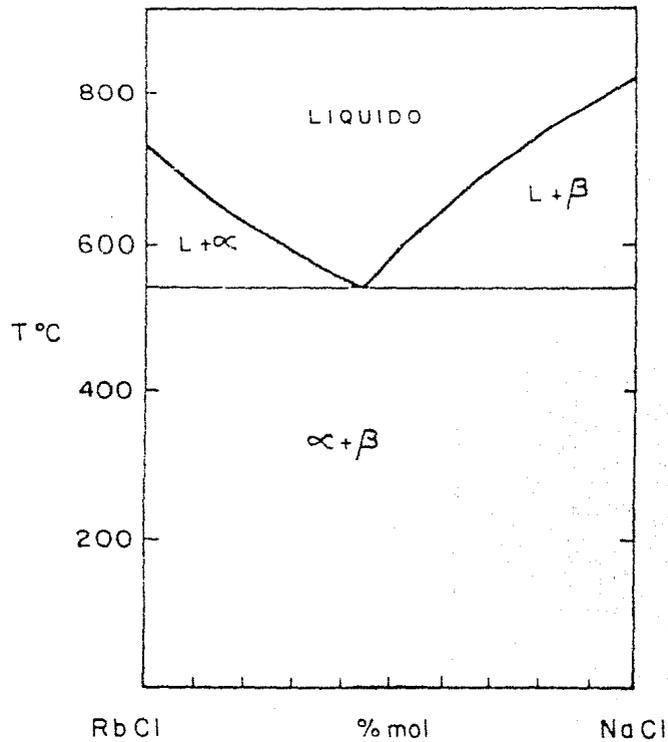


FIG.4 SOLUBILIDAD DESPRECIABLE ENTRE ATOMOS SEMEJANTES CUANDO LA DIFERENCIA DE TAMAÑO ES GRANDE.

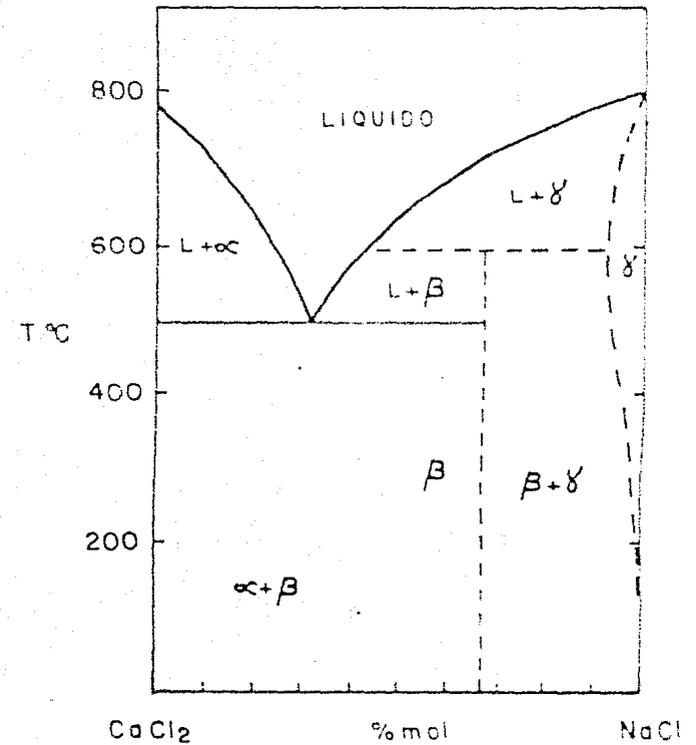


FIG.5 SOLUBILIDAD LIMITADA ENTRE CRISTALES QUE TIENEN DIFERENTES ESTRUCTURAS CRISTALINAS. LA SOLUBILIDAD ES MAYOR EN EL CRISTAL DE BAJA VALENCIA.

La solubilidad de sólidos puede ser limitada en los extremos del diagrama de fases (figura 5) conforme a la siguiente regla de las valencias relativas: "La solubilidad es mayor para el componente de mayor valencia". Pero si los dos componentes difieren mucho químicamente, aunque no es criterio formal, tenderán a formar una mezcla química y no una solución sólida.

En este trabajo se estudió una solución sólida substitucional con estructura tipo sal de roca por lo que se describirán algunos ejemplos de éstas, así como la estructura de la sal de roca.

Un ejemplo de solución sólida substitucional es la que resulta de la mezcla de los óxidos Al_2O_3 y Cr_2O_3 ; ambos tienen la misma estructura cristalina de empaquetamiento hexagonal compacto y la fórmula de la solución sólida puede representarse por $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$ en donde $0 < x < 2$. Para valores intermedios de x los iones Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen al azar sobre los sitios octaédricos que están normalmente ocupados en el Al_2O_3 . De este modo, un sitio particular debe contener un ión Cr^{3+} ó Al^{3+} , y la probabilidad de que un ión se halle en un sitio octaédrico está en función de la composición x . Cuando la ocupación de todos los sitios octaédricos es total, se considera que cada sitio está ocupado por un "catión promedio" cuyas propiedades, número atómico, tamaño, etc., son intermedias entre el Al^{3+} y Cr^{3+} (figura 6).

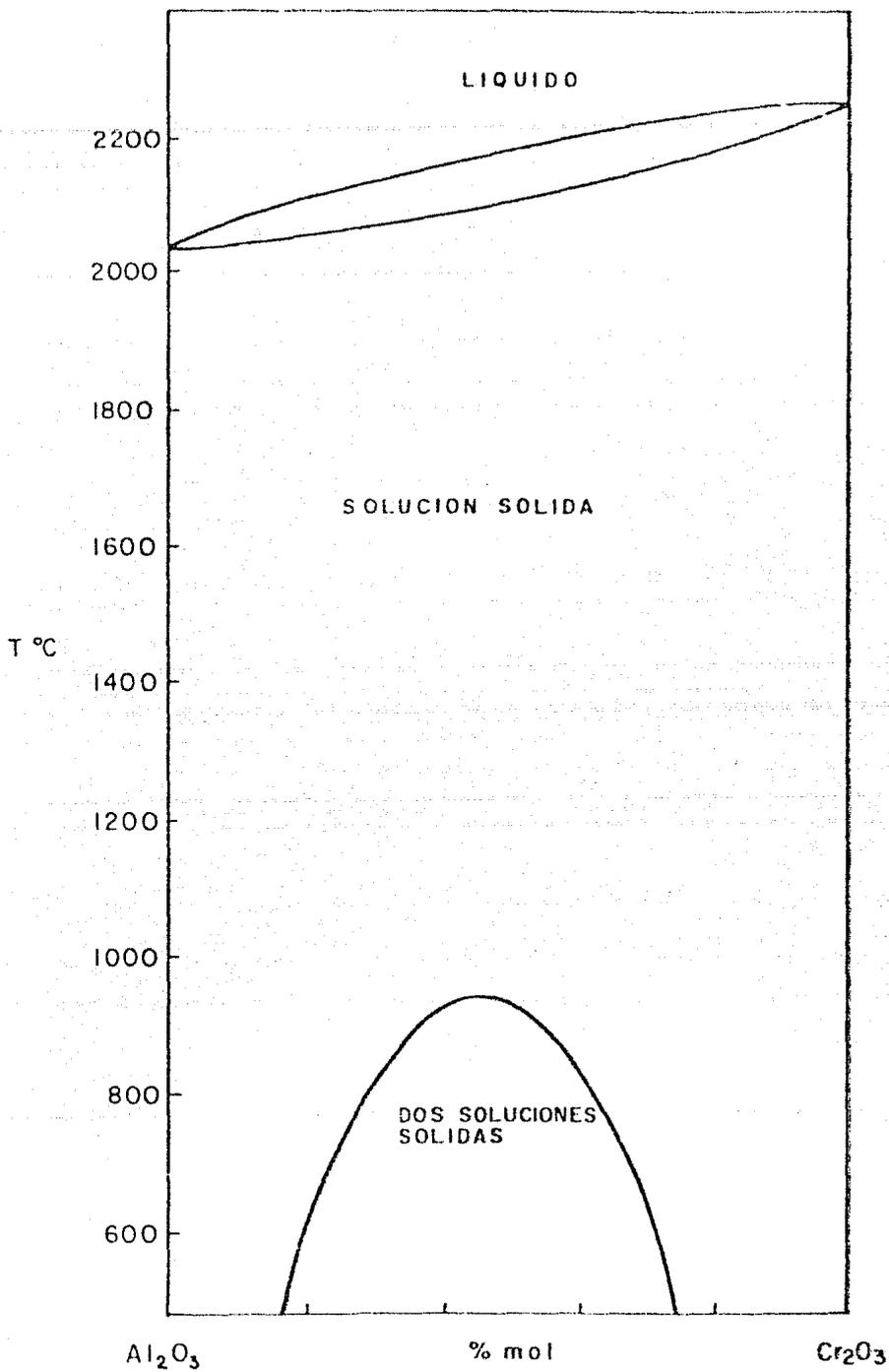


FIG.6 DIAGRAMA DE FASES PARA EL SISTEMA $Al_2O_3-Cr_2O_3$

En el sistema NaCl-CaCl₂ (figura 5), el NaCl, es capaz de disolver una pequeña cantidad de CaCl₂. Para este caso, si el catión que se va a reemplazar por otro en la estructura, tiene una carga menor que el catión que lo va a substituir, es necesario que ocurran cambios adicionales para preservar la electroneutralidad. Una forma es crear vacantes de cationes, entonces el mecanismo de formación de la solución sólida involucra la substitución de dos iones Na⁺ por un ión Ca⁺², y el sitio desocupado por el ión Na⁺ permanecerá vacante por consiguiente. La fórmula puede escribirse como Na_{1-2x}Ca_x□_xCl donde 0 < x ≤ 0.15 a 600°C, en la cual □ representa un sitio vacante.

Existe también un proceso en donde se lleva a cabo una doble substitución simultánea, por ejemplo, en olivinas sintéticas el catión Mg²⁺ es reemplazado por Fe²⁺ al mismo tiempo que el ión Si⁴⁺ lo es por Ge⁴⁺, para dar soluciones sólidas cuya fórmula puede representarse por (Mg_{2-x}Fe_x)(Si_{1-y}Ge_y)O₄.

Puede haber una substitución entre aniones en soluciones sólidas substitucionales, por ejemplo, en el sistema AgCl-AgBr; sin embargo, éstas no son tan comunes como las soluciones sólidas formadas por substitución de cationes, posiblemente porque no hay muchos pares de aniones que tengan un tamaño similar ni tampoco existe la coordinación y enlace requeridos.

A continuación se explicará en detalle la estructura de la sal de roca, que es la estructura del sistema de soluciones sólidas $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$, estudiado en este trabajo; posteriormente se relacionará dicha estructura con una solución sólida.

Estructura de la sal de roca.

La estructura más común y que ilustra este caso es la del cloruro de sodio, NaCl , a la cual se hace referencia para describir muchas estructuras cristalinas de configuración análoga. Al tipo de estructura del cloruro de sodio se le ha denominado estructura de sal de roca.

El cloruro de sodio es un cristal iónico con iones Na^+ y iones Cl^- , que consta de dos redes cúbicas compactas centradas en las caras, que se interpenetran. Las posiciones de una red están ocupadas por iones positivos y los de la otra por iones negativos.

Para comprender mejor esta situación consideremos una celda unitaria de estructura cúbica centrada en las caras, en donde se observa que existe un sitio, representado por el octaedro, en el centro del cubo (figura 7). Se encuentran sitios octaédricos análogos centrados en cada arista del cubo unitario. Cada sitio se encuentra en el centro de un octaedro que tiene átomos en cada uno de sus seis ápices.

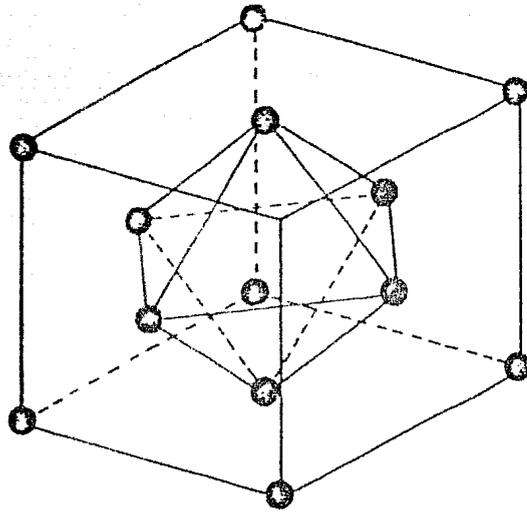
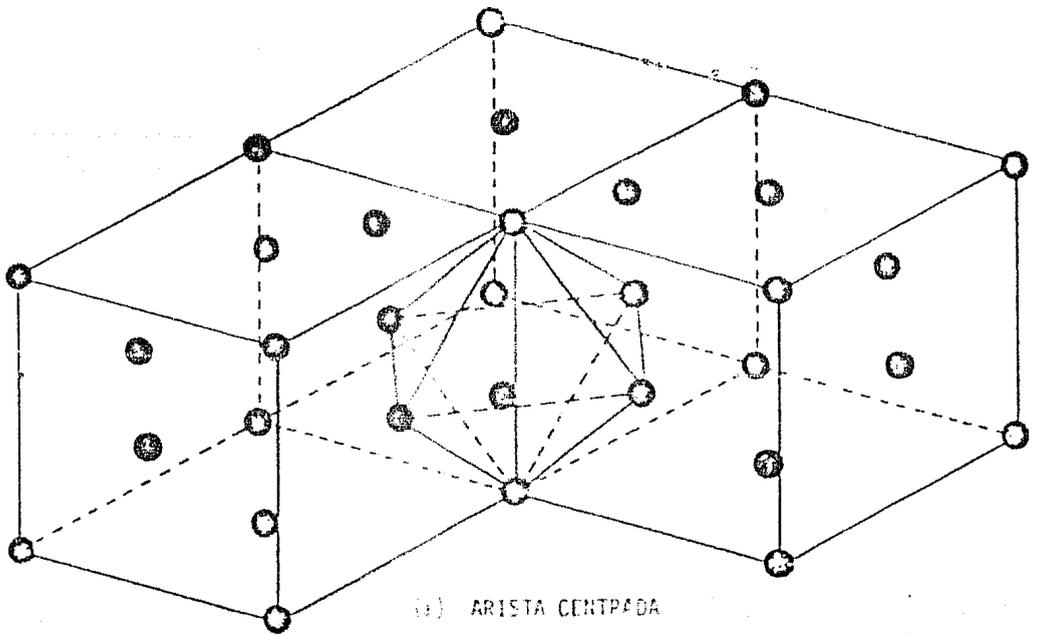


FIG.7 SITIOS OCTAEDRICOS EN LA ESTRUCTURA CUBICA CENTRADA EN LAS CARAS

Los centros de los sitios octaédricos ocupan las posiciones de una red cúbica centrada en las caras que interpenetran la red de átomos.

Si se coloca en estos sitios partículas comparativamente más grandes todas las partículas de la red original deben separarse, la estructura se expande hasta que los sitios octaédricos obtengan el tamaño adecuado. En cristales iónicos el tamaño de un intersticio octaédrico se puede calcular por simple geometría, como aproximación, si se considera la situación ficticia en que los seis aniones que forman el octaedro están en contacto y el catión que está en el intersticio octaédrico está en contacto con los seis aniones, entonces se puede calcular una relación límite de radios $r_+/r_- = 0.414$, puesto que un catión será estable en un sitio octaédrico si éste es, por lo menos, lo suficientemente grande como para evitar que los aniones se toquen, es decir $r_+/r_- > 0.414$. Mediante un cálculo geométrico es posible determinar el límite superior, $r_+/r_- = 0.732$, a partir del cual se orienta hacia la coordinación 8-8.

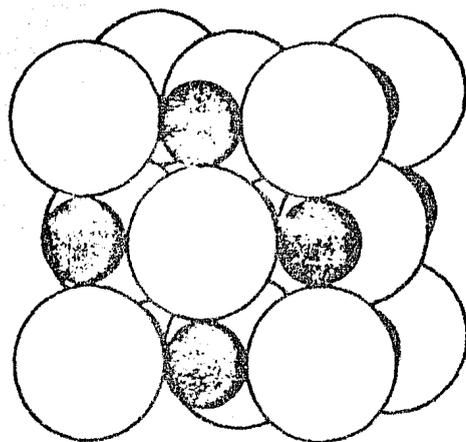
Valor de r_+/r_-	$r_+/r_- < 0.414$	$0.414 < r_+/r_- < 0.732$	$r_+/r_- > 0.732$
Coordinación	4-4	6-6	8-8
Estructura	blenda de zinc	NaCl	CsCl

Es posible predecir que los iones Na^+ preferirán sitios octaédricos en una red cristalina formada por iones Cl^- ($r_+/r_-=0.52$) con lo cual se forma la red cristalina del NaCl .

Con frecuencia la relación de radios predice el número de coordinación correcto de los iones en las redes cristalinas, sin embargo, se deben tener en cuenta otros factores como el carácter del enlace covalente, los iones no son esferas rígidas, los iones de cargas opuestas no están en contacto.

En consecuencia se puede concebir la estructura de cloruro de sodio como una disposición cúbica centrada en las caras de iones Cl^- , que se han expandido lo suficiente para admitir los iones Na^+ en los sitios octaédricos y viceversa.

En la figura (8) se ilustra la estructura del NaCl ; la disposición cúbica centrada en las caras de los iones Cl^- es clara; existe un ión sodio en el centro del cubo.



0 1 2 3 Å

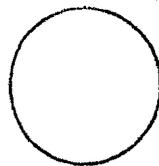


FIG.8 ESTRUCTURA DEL CLORURO DE SODIO (SAL DE ROCA)

Lo anterior se puede aplicar, por ejemplo, al sistema KCl-RbCl que presenta solubilidad total ($K_{1-x}Rb_xCl$ en la que $0 < x < 1$) pues ambos tienen la estructura de sal de roca y los cationes son de tamaño similar. La estructura de la solución sólida es cúbica de empaquetamiento compacto, o sea, que el cristal consta de dos redes cúbicas centradas en las caras, en donde los cationes están distribuidos al azar sobre los sitios octaédricos y en los ápices del octaedro se encuentran los iones Cl^- , es decir, que cada catión está en contacto con seis iones Cl^- en coordinación 6-6. La proporción de cationes K^+ y Rb^+ está en función de la concentración de los cloruros iniciales KCl y RbCl, y la concentración influirá en los parámetros de la red del cristal, en este caso en la constante reticular del cristal.

Para calcular la energía de la red de un cristal se debe considerar la energía electrostática de atracción que está expresada por la ley de Coulomb. Esta ley, sin embargo, considera sólo dos cargas puntuales y, en un cristal iónico, para calcular la energía electrostática de atracción se debe considerar la contribución de todas las interacciones de las cargas en la estructura, para lo cual se debe introducir un factor M conocido como constante de Madelung:

$$U_a = M \frac{Z^+ Z^- e^2}{r}$$

El valor de la constante de Madelung está determinado sólo por la geometría de la red cristalina, y es independiente del radio y la carga

iónica, sin embargo, algunos autores incorporan la carga iónica al valor que utilizan para la constante de Madelung.

Además de la energía electrostática de atracción se debe tomar en cuenta la energía de repulsión que mantiene la red cristalina estable. Esta está expresada por la siguiente relación:

$$U_r = \frac{B}{r^n}$$

en donde B es una constante, n es conocido como exponente de Born y se puede obtener información sobre éste por medio de datos de compresibilidad, ya que lo que se mide es la resistencia que presentan los iones cuando se les obliga a acercarse estrechamente uno al otro.

La energía total para una mol de red cristalina que contiene un número de Avogadro (N) de unidades es:

$$U = U_a + U_r = \frac{MNZ^+Z^-e^2}{r} - \frac{nNB}{r^n}$$

Se puede eliminar B de la ecuación mediante los siguientes pasos: derivando la energía con respecto a la distancia se obtiene una expresión que corresponde al equilibrio, es decir, cuando la energía de la red cristalina es mínima.

$$\frac{dU}{dr} = 0 = \frac{MNZ^+Z^-e^2}{r^2} - \frac{nNB}{r^{n+1}}$$

despejando B:

$$B = \frac{MZ^+Z^- e^2 r^{n-1}}{n}$$

y substituyendo en la ecuación original:

$$U = \frac{MNZ^+Z^- e^2}{r} (1-1/n)$$

que es la ecuación para calcular la energía de la red del cristal, donde r es la distancia más corta entre iones de carga opuesta y e es la carga del electrón.

Transición "orden-desorden".

Existe una gran variedad de óxidos complejos que tienen estructuras cristalinas referidas a la sal de roca (NaCl) en su forma desordenada. Estos polimorfos desordenados tienen la estructura cúbica centrada en las caras, como el NaCl, en los cuales los cationes están distribuidos al azar en los sitios octaédricos en un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos (coordinación 6-6).

Ejemplos de este arreglo son: LiFeO_2 , Li_3NbO_4 , Li_2TiO_3 .

En los polimorfos ordenados son posibles diferentes arreglos de los cationes, por ejemplo, LiFeO_2 , tetraédrico; Li_3NbO_4 , cúbico; Li_2TiO_3 , monoclinico.

Los polimorfos desordenados son fases metaestables que se preparan por reacción de los óxidos simples a temperaturas relativamente bajas, al aumentar la temperatura se obtiene la fase en equilibrio.

El Li_2TiO_3 existe como polimorfo desordenado en equilibrio a temperaturas elevadas, en este caso, a partir de 1213°C .

III- PARTE EXPERIMENTAL

Materiales:

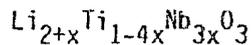
Los reactivos empleados fueron los siguientes:

	Pureza
Li_2TiO_3	99.5%
TiO_2	99.2%
Nb_2O_5	99.9%

Estos reactivos se mezclaron de acuerdo al diagrama ternario en las cantidades apropiadas. Se prepararon varias mezclas tomando una secuencia de composiciones a lo largo de la línea que une el Li_3NbO_4 y el Li_2TiO_3 (figura 9).

Métodos:

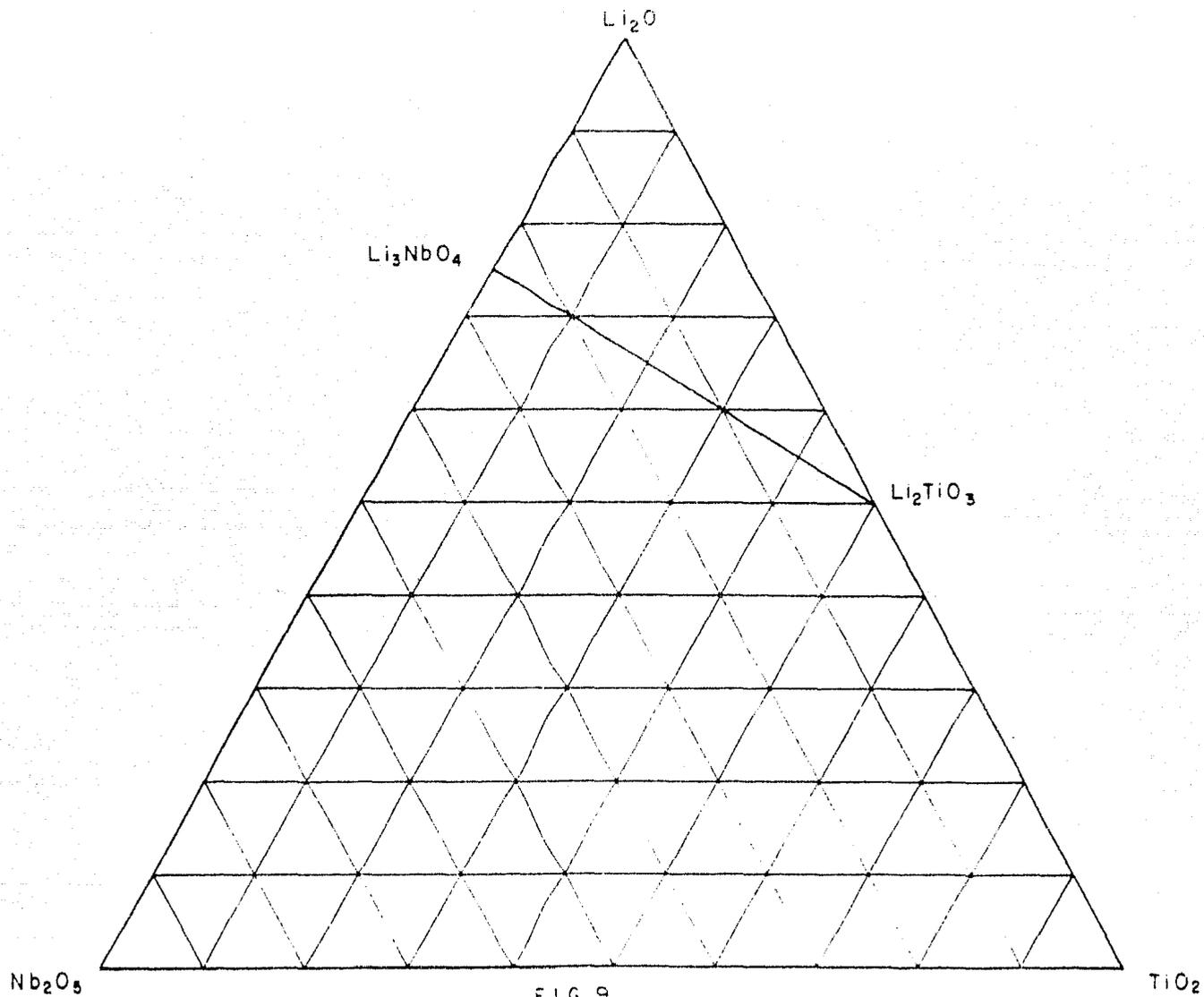
Con el fin de facilitar los cálculos la composición de cada muestra está expresada por x según la siguiente fórmula general propuesta:



en donde si $x = 0$ se tiene Li_2TiO_3

y si $x = 0.25$ se tiene Li_3NbO_4

Cada composición la mezcla se preparó en un mortero de ágata agregando acetona con el fin de formar una suspensión, que facilita el mezclado de los tres reactivos, agitando constantemente hasta la evaporación total de la acetona. Finalmente se obtiene una muestra en forma de polvo fino suficientemente homogénea.



La composición para cada una de las mezclas, de acuerdo al diagrama ternario de cada uno de los reactivos y en términos de x es la siguiente:

Muestra	L	T	N	x
1	0.750	0.000	0.250	0.250
2	0.735	0.030	0.235	0.239
3	0.725	0.050	0.225	0.231
4	0.700	0.100	0.200	0.211
5	0.675	0.150	0.175	0.189
6	0.650	0.200	0.150	0.167
7	0.625	0.250	0.125	0.143
8	0.600	0.300	0.100	0.118
9	0.585	0.330	0.085	0.102
10	0.575	0.350	0.075	0.091
11	0.565	0.370	0.065	0.080
12	0.560	0.380	0.060	0.074
13	0.550	0.400	0.050	0.063
14	0.540	0.420	0.040	0.051
15	0.525	0.450	0.025	0.032
16	0.515	0.470	0.015	0.020
17	0.500	0.500	0.000	0.000

en donde L, T, N son las fracciones mol de Li_2CO_3 , TiO_2 y Nb_2O_5 respectivamente. El término x es la composición (mencionada anteriormente).

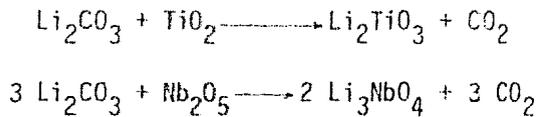
IV- RESULTADOS Y DISCUSION

En la fórmula $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3$ la composición x puede calcularse mediante:

$$x = 4N / (3 + 4N)$$

Una vez hechas las mezclas se colocan en recipientes de oro y se efectúa la reacción en un horno eléctrico.

Como se observa los reactivos iniciales son Li_2CO_3 , Nb_2O_5 y TiO_2 , por lo que se requiere llevar cada mezcla a una temperatura de reacción inicial entre 600-700°C durante 4 ó 5 horas, habiendo un desprendimiento de CO_2 . Las ecuaciones de reacción son las siguientes:



Finalmente se aumenta la temperatura a 950°C y se mantiene ésta de 1 a 3 días.

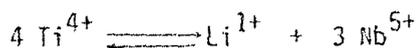
Las muestras se analizaron por difracción de rayos X.

El análisis de cada muestra se efectuó mediante un difractor de rayos X Siemens D 500 con radiación K_{α} del cobre.

Los espectros se corrieron entre los valores de 2θ de 10° a 65° (velocidad de papel 1 cm/min y de goniómetro $1^{\circ}/\text{min}$) y globalmente se observa que hay un desplazamiento de los máximos de difracción entre muestra y muestra, lo que indica que hubo una variación en los parámetros de la celda y por tanto existe una serie de soluciones sólidas.

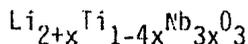
Más específicamente, cuando $x \leq 0.05$, $(\text{Li}_{2+2x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3)$ se observa que las soluciones sólidas tienen un arreglo de cationes ordenado, o sea, que tienen estructura monoclinica de acuerdo a los patrones de polvos de rayos X reportados. Cuando $x \geq 0.05$ se tiene la forma desordenada, o sea, un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto. Existe un límite de solubilidad que se presenta cuando $x = 0.22$. En otras palabras, cuando $x \geq 0.22$ se obtiene una mezcla de la solución sólida con Li_3NbO_4 .

Si se toma en cuenta que tanto el número de cationes como el número de cargas eléctricas tienen que estar en equilibrio, entonces se puede proponer el siguiente mecanismo de sustitución:



en donde los cationes están distribuidos al azar en los sitios octaédricos y en los vértices del octaedro se encuentran los oxígenos, es decir, en un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto.

La fórmula general para esta serie de soluciones sólidas es:



en donde $0 < x \leq 0.22$.

Las soluciones sólidas con estructura de sal de roca se pueden obtener en el laboratorio dentro del intervalo $0.05 \leq x \leq 0.22$.

Para observar mejor el desplazamiento de los máximos de difracción entre muestra y muestra, se decidió correr las muestras a altos ángulos de difracción debido a que el desplazamiento es más sensible en estas regiones; para hacerlo se eligió el máximo de difracción correspondiente al plano (220) -índice de Miller- que se localiza entre los valores de 2θ de 62° a 64° .

Además en esta región se encuentra un máximo de difracción de alta intensidad de Li_3NbO_4 , el cual indica la pureza de las soluciones sólidas según la ausencia o presencia de este compuesto.

Este corrimiento se llevó a una velocidad de papel de 2 cm/min, y a una velocidad de goniómetro de $1/2^\circ/\text{min}$, para observar mejor la resolución de los máximos de difracción.

También se usó un estándar interno de cuarzo (cuyo máximo de difracción se encuentra entre los valores de 2θ de 62° y 64°) para evitar errores ocasionados en el difractómetro como fallas mecánicas, montaje de la muestra y sincronización del graficador.

Ahora teniendo para cada composición x un valor de 2θ para el máximo de difracción correspondiente al plano (220), entonces se puede calcular la distancia interplanar de acuerdo a la ley de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

donde $n = 1$, $\lambda = 1.5405$ (radiación K_{α} del cobre)

$$\text{entonces } d = \lambda / (2 \sin \theta)$$

En el intervalo $0.05 \leq x \leq 0.22$ se tienen soluciones sólidas, sin impurezas de Li_3NbO_4 , con la estructura de sal de roca (figura 10).

Hay que hacer la aclaración de que la figura que representa la solución sólida, no es exactamente como se ilustra, ya que ésta contiene cationes de tamaños diferentes (Li^{1+} , Nb^{5+} , Ti^{4+}) lo cual ocasiona una distorsión en la estructura cristalina.

La constante reticular "a" de la celda unitaria se puede calcular mediante la siguiente relación:

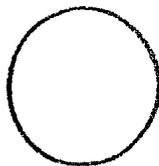
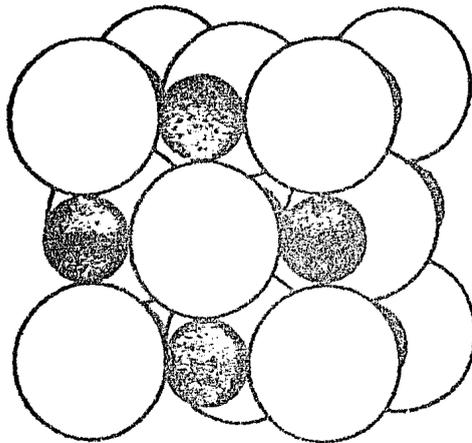
$$d^2 = \frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2}$$

en donde "d" es conocido y los índices de Miller h, k, l son: 2, 2 y 0 respectivamente.

Entonces substituyendo se obtiene:

$$a^2 = d^2 (2^2 + 2^2 + 0^2)$$

$$a = d \sqrt{8}$$



O^{2-}



Li^{1+} , Nb^{5+} , Ti^{4+}

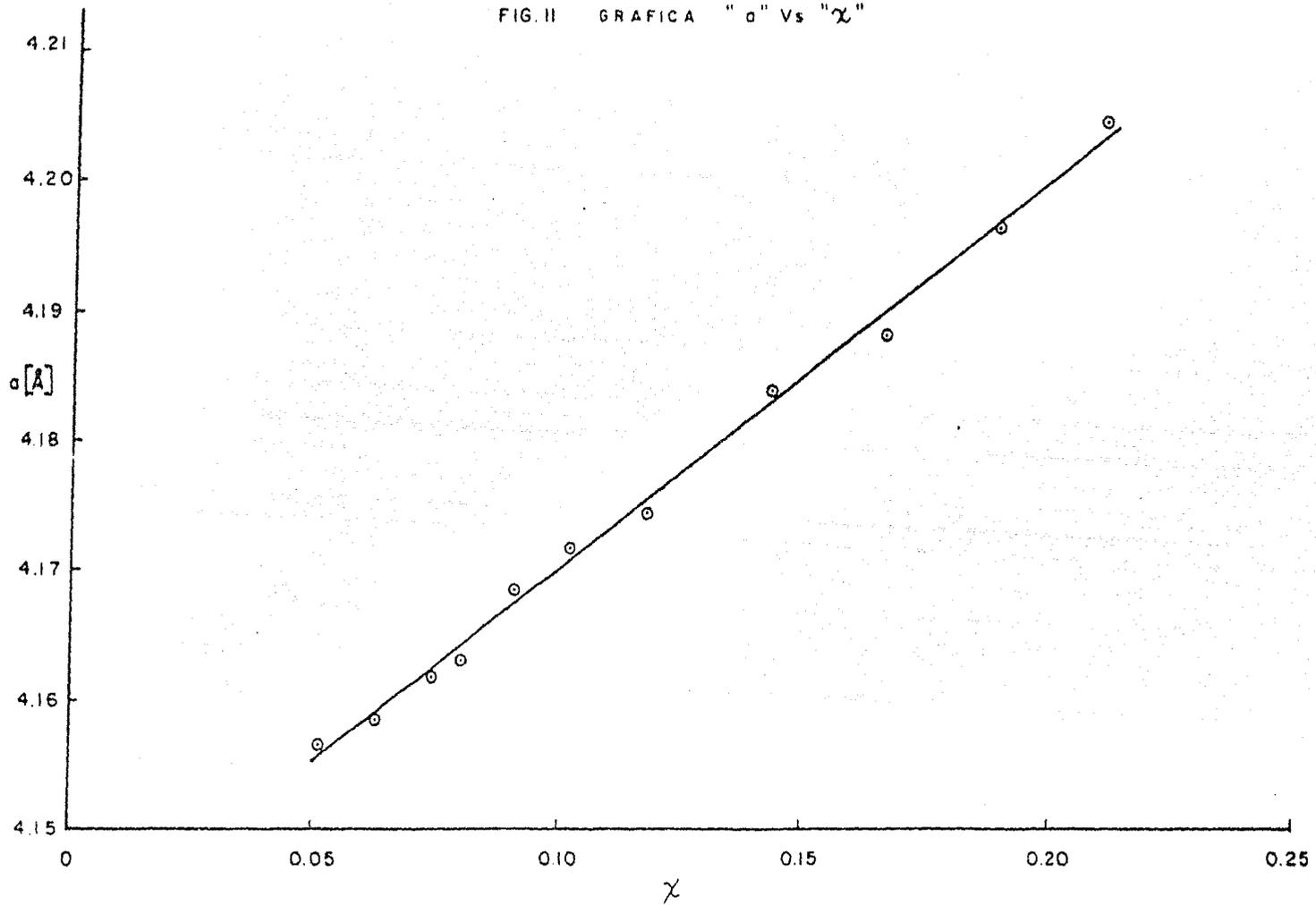
FIGIO ESTRUCTURA DE LA SOLUCION SOLIDA

A continuación se muestra una tabla con los valores obtenidos en el intervalo de composiciones $0.05 \leq x \leq 0.22$ donde las soluciones sólidas tienen la estructura de sal de roca y no contienen impurezas de Li_3NbO_4 .

Muestra	x	2θ	d (Å)	a (Å)
4	0.211	62.42	1.4865	4.2044
5	0.189	62.55	1.4837	4.1965
6	0.167	62.69	1.4807	4.1881
7	0.143	62.76	1.4792	4.1839
8	0.118	62.92	1.4758	4.1743
9	0.102	62.96	1.4750	4.1719
10	0.091	63.02	1.4737	4.1684
11	0.080	63.11	1.4719	4.1631
12	0.074	63.13	1.4714	4.1619
13	0.063	63.19	1.4702	4.1583
14	0.051	63.22	1.4696	4.1566

Los valores de "a" y "x" están relacionados según se muestra en la gráfica de la figura 11.

FIG. II GRAFICA "a" Vs " χ "



La gráfica muestra que a medida que aumenta la composición el tamaño de la celda unitaria crece, lo que indica que hubo una substitución de cationes por otros de mayor tamaño en promedio, lo que ocasiona el aumento de la constante reticular "a" del cristal a medida que aumenta la composición "x". Esto quiere decir que se formó la solución sólida. El límite de solubilidad es $x = 0.22$; más allá de esta composición la pendiente de la recta tiene un valor de cero, es decir, que el tamaño de la celda unitaria ya no aumenta y por tanto se tiene una mezcla de dos fases (solución sólida y Li_3NbO_4).

Estudio de la transición orden-desorden.

Para este estudio se realizaron dos experimentos; en uno de ellos se observó el efecto de la temperatura, y en el otro el tiempo de calentamiento.

a) Efecto de la temperatura en la transición orden-desorden.

Se eligieron dos composiciones: $x = 0.063$ y $x = 0.071$, debido a que en esta región la transición se puede observar con facilidad. Para $x \geq 0.10$ la forma ordenada no se puede obtener, para $x \leq 0.05$ la transición se lleva a cabo a temperaturas elevadas y por tanto no se puede observar mediante el procedimiento seguido en este experimento.

Se eligió el máximo de difracción correspondiente al plano (002) ya que los cambios producidos en éste pueden indicar si la transición orden-desorden se está llevando a cabo. Cuando está presente se tiene la forma ordenada o mezcla de ambas formas, y cuando está ausente entonces se tiene la forma desordenada con estructura de sal de roca.

Se realizó una prueba preliminar para determinar la temperatura a la cual ya no está presente la forma ordenada. En base a esto se trabajó en el intervalo de temperaturas de 850 a 1000°C.

Para este experimento la muestra se calentó durante 30 minutos para que alcanzara el equilibrio termodinámico.

Posteriormente se sometió la muestra a un enfriamiento brusco con mercurio, para evitar que la forma desordenada cambiara a la ordenada durante un enfriamiento lento a temperatura ambiente. La muestra se envolvió en un pequeño sobre de platino durante el tratamiento.

Se tomaron varias porciones de la muestra para observar el fenómeno a varias temperaturas.

Para medir la intensidad del máximo de difracción (002) se tomó como estándar interno el máximo correspondiente al plano (111) ya que si no se hace de esta manera, se corre el riesgo de tomar una lectura errónea de la intensidad de éste, porque el montaje de la muestra en el difractómetro difícilmente llega a ser el mismo para todas las pruebas a analizar.

Tabla de resultados

x= 0.063		x= 0.074	
T°C	Intensidad relativa	T°C	Intensidad relativa
900	4.484	850	3.407
925	3.595	875	3.221
960	2.800	900	2.446
975	1.500	925	1.265
1000	0.000	950	0.000

En las figuras (12) y (13) se muestran las gráficas que señalan la influencia de la temperatura en la intensidad relativa del máximo de difracción correspondiente al plano (002).

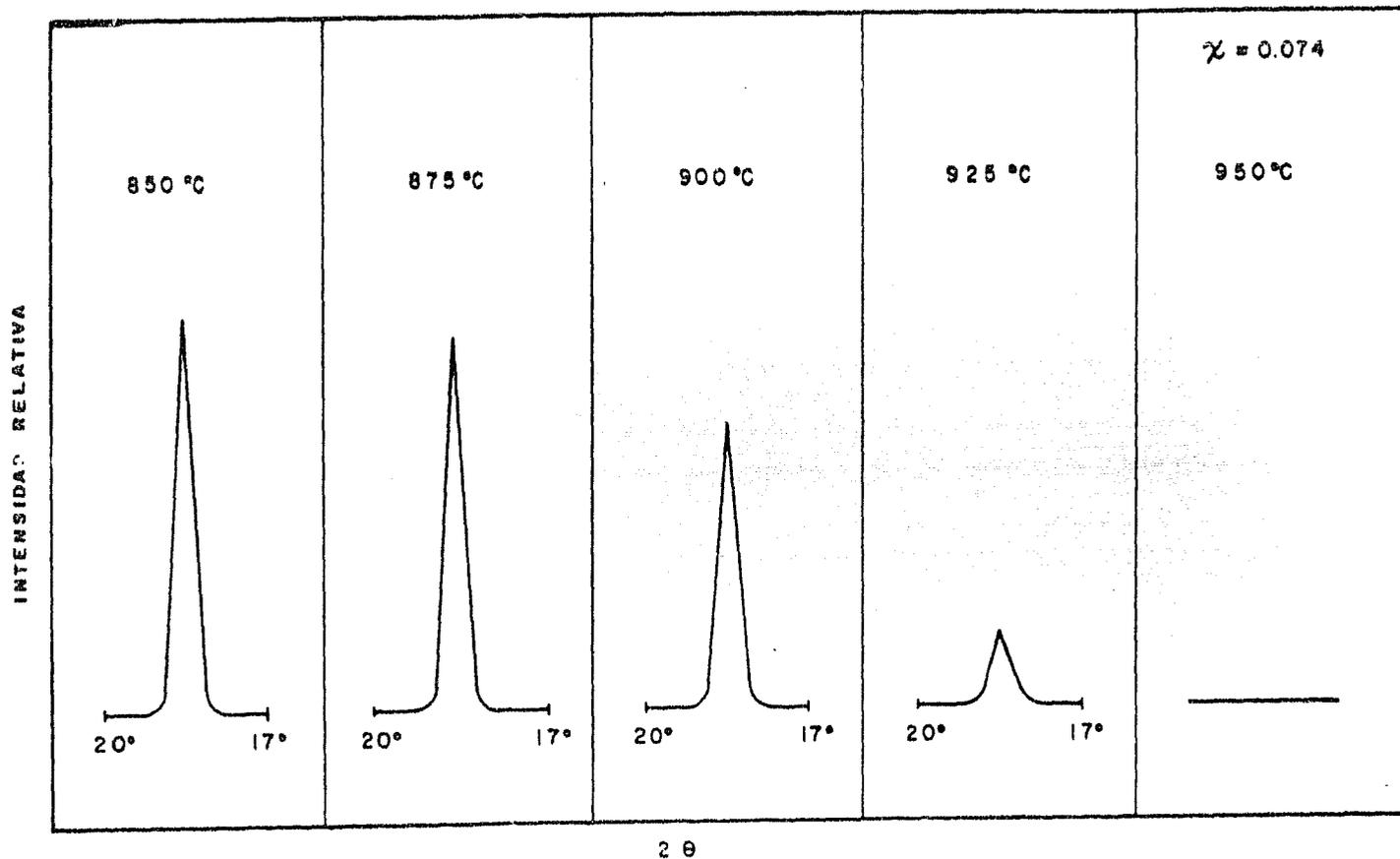
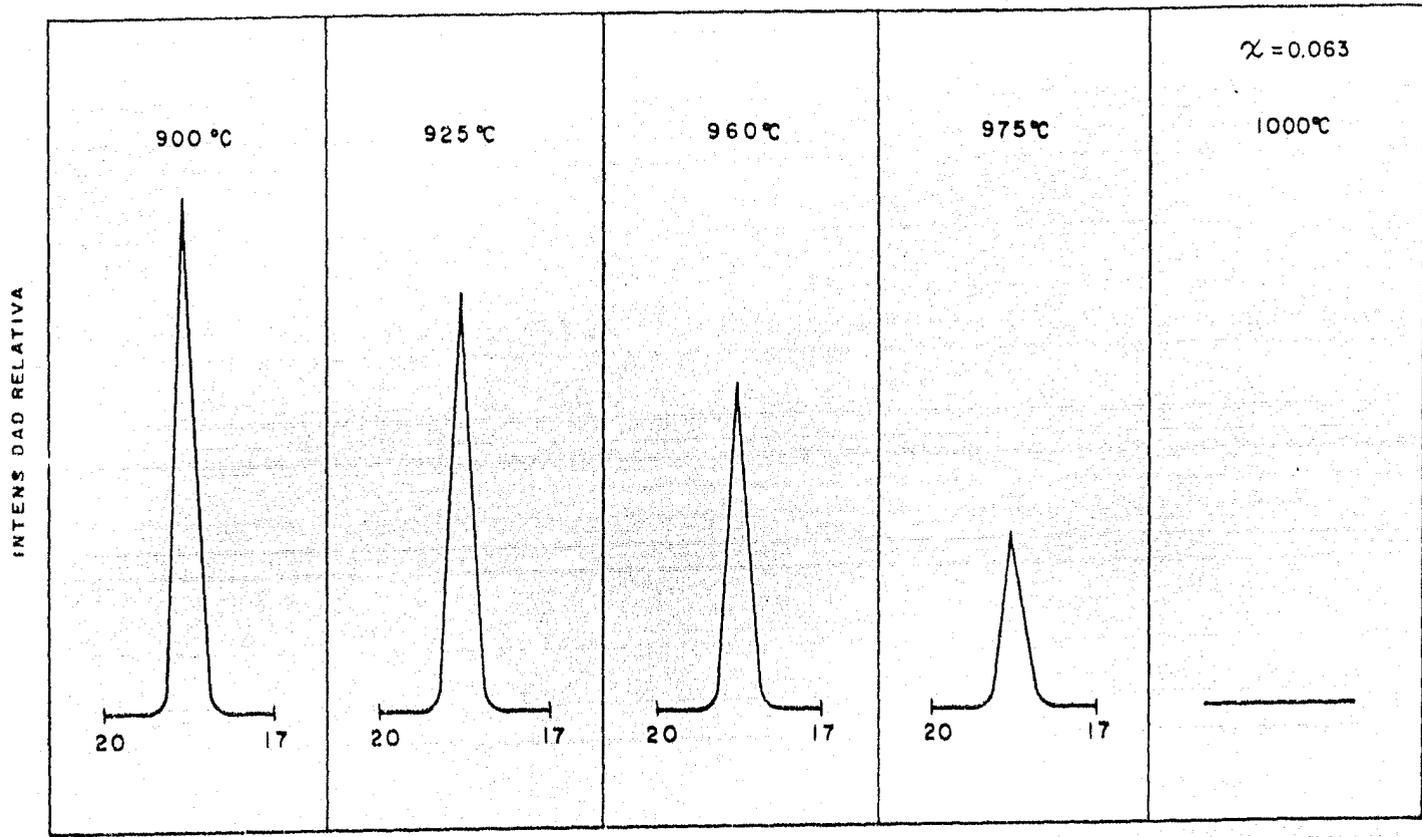


FIG. 12 TRANSICION ORDEN-DESORDEN



2 θ

FIG. 13 TRANSICION ORDEN — DESORDEN

b) Efecto del tiempo de calentamiento en la transición orden-desorden.

En este experimento se escogió una composición $x = 0.091$ para observar como cambia la forma del máximo de difracción correspondiente al plano (002), con el tiempo de calentamiento a una temperatura constante de 600°C . De esta manera se obtiene la forma ordenada, o sea, con estructura monoclinica.

Se partió de una muestra con estructura de sal de roca, forma desordenada, la cual se preparó a 900°C y posteriormente se enfrió bruscamente en mercurio.

Se tomaron varias porciones de la muestra, cada una de éstas se calentaron a 600°C en recipientes de platino. El experimento se llevó a cabo con tiempos de calentamiento de: 5, 15 minutos y 2 horas.

Los patrones de rayos X se corrieron a una velocidad de papel de 2 cm/min, y a una velocidad de goniómetro de $1/2^{\circ}/\text{min}$.

Analizando cuidadosamente estos patrones, se observó que el máximo de difracción correspondiente al plano (002), inicialmente a los 5 minutos éste es ancho, pero se va adelgazando con el calentamiento continuo (figura 14).

El mecanismo de ordenamiento es posiblemente de nucleación y crecimiento. Los tamaños de las regiones ordenadas están dados por la anchura asociada con la estructura de los máximos de difracción del patrón de rayos X.

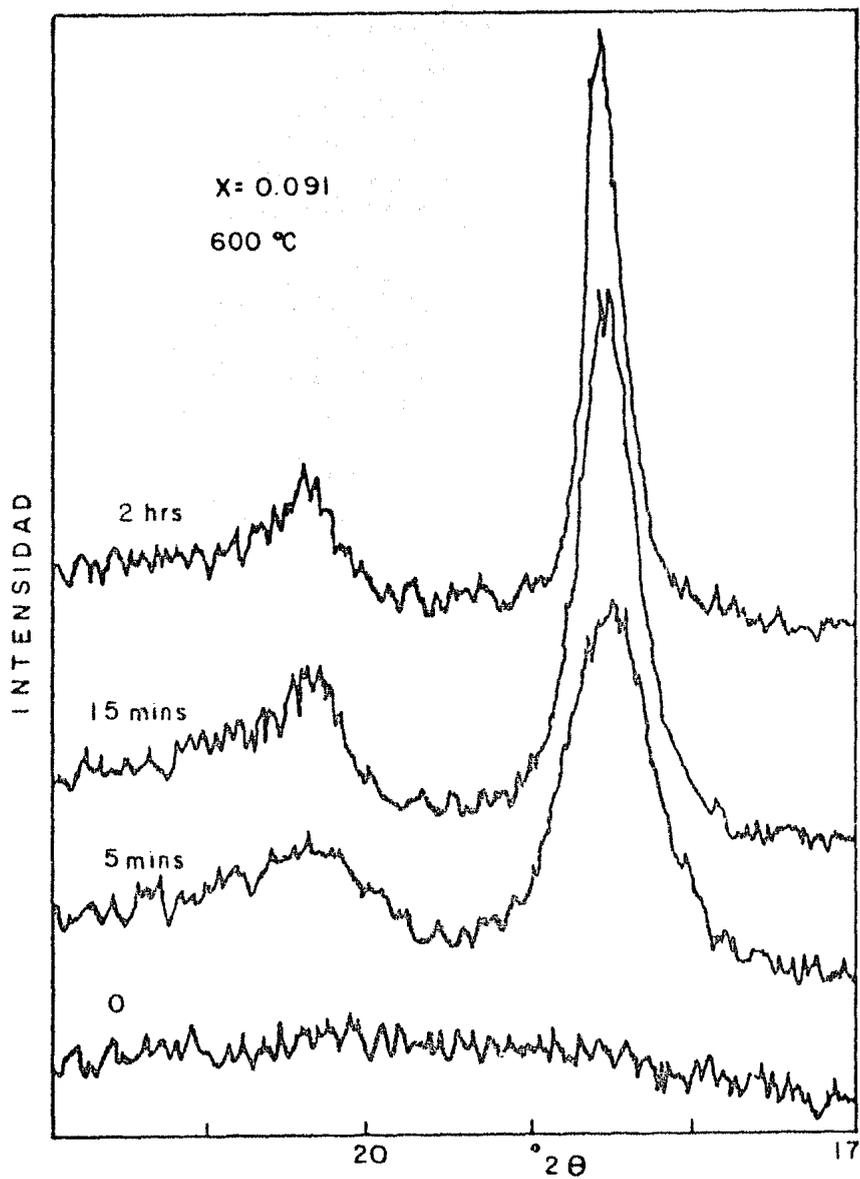


FIG. 14

Construcción del diagrama de fases.

Se prepararon pastillas para determinar las curvas de calentamiento de muestras de distintas composiciones. De este modo se tiene la muestra en forma compacta y se puede observar mejor su comportamiento térmico. Cada pastilla se somete a tratamiento térmico en una mufla eléctrica. La temperatura se va aumentando a intervalos cortos hasta observar la fusión de ésta. A cada pastilla le corresponde una curva de calentamiento, o mejor dicho, una evolución térmica de ésta ya que en un momento dado se presenta sólido y líquido.

Con las curvas obtenidas se puede localizar los puntos liquidus y solidus, de aquí construir las curvas correspondientes. Una vez localizadas estas curvas en el diagrama de fases se pudo observar claramente un punto invariante, en el que coexisten tres fases en equilibrio: Li_3NbO_4 , solución sólida con estructura de sal de roca ($^{\text{a}}\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ ss), y líquido. También se tomaron en cuenta los puntos de fusión del Li_2TiO_3 puro, (1547°C); y el del Li_3NbO_4 puro, (1408°C); ambos reportados en la literatura. El punto eutéctico resultó ser aproximadamente 1275°C .

Existe un límite de solubilidad para la solución sólida, o sea, que después del tratamiento térmico, se tiene una mezcla de solución sólida y Li_3NbO_4 . Para determinar esta curva en el diagrama de fases, se sometieron a tratamiento térmico varias muestras de diferentes composiciones, a varias temperaturas.

Con ayuda de un análisis por difracción de rayos X se pudo observar si la solución sólida era pura o si estaba mezclada con Li_3NbO_4 . A continuación se muestran los resultados para tres muestras:

x	T (°C) y fases presentes	T (°C) y fase presente
0.167	950 Sol. sólida+ Li_3NbO_4	1000 Sol. sólida pura
0.189	1050 "	"
0.211	1150 "	"

Es posible obtener la solución sólida tanto con la estructura de sal de roca, como con la estructura monoclinica - $\alpha\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ss, $\beta\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ss respectivamente- para ciertas composiciones a las temperaturas correspondientes.

Para determinar la curva en el diagrama de fases se efectuaron los siguientes experimentos:

a) En primer lugar se determinó que para una composición de $x \geq 0.10$, no se puede obtener la solución sólida con estructura monoclinica.

b) Se tomaron varias composiciones las cuales se trataron a diferentes temperaturas durante 15 minutos y posteriormente se enfriaron bruscamente en mercurio para evitar que ocurriera la transición de la forma cúbica a la monoclinica por enfriamiento lento.

x	T(°C) y fase presente	T(°C) y fase presente
0.051	1050 ordenada	1100 desordenada
0.063	950 "	1000 "
0.074	900 "	950 "

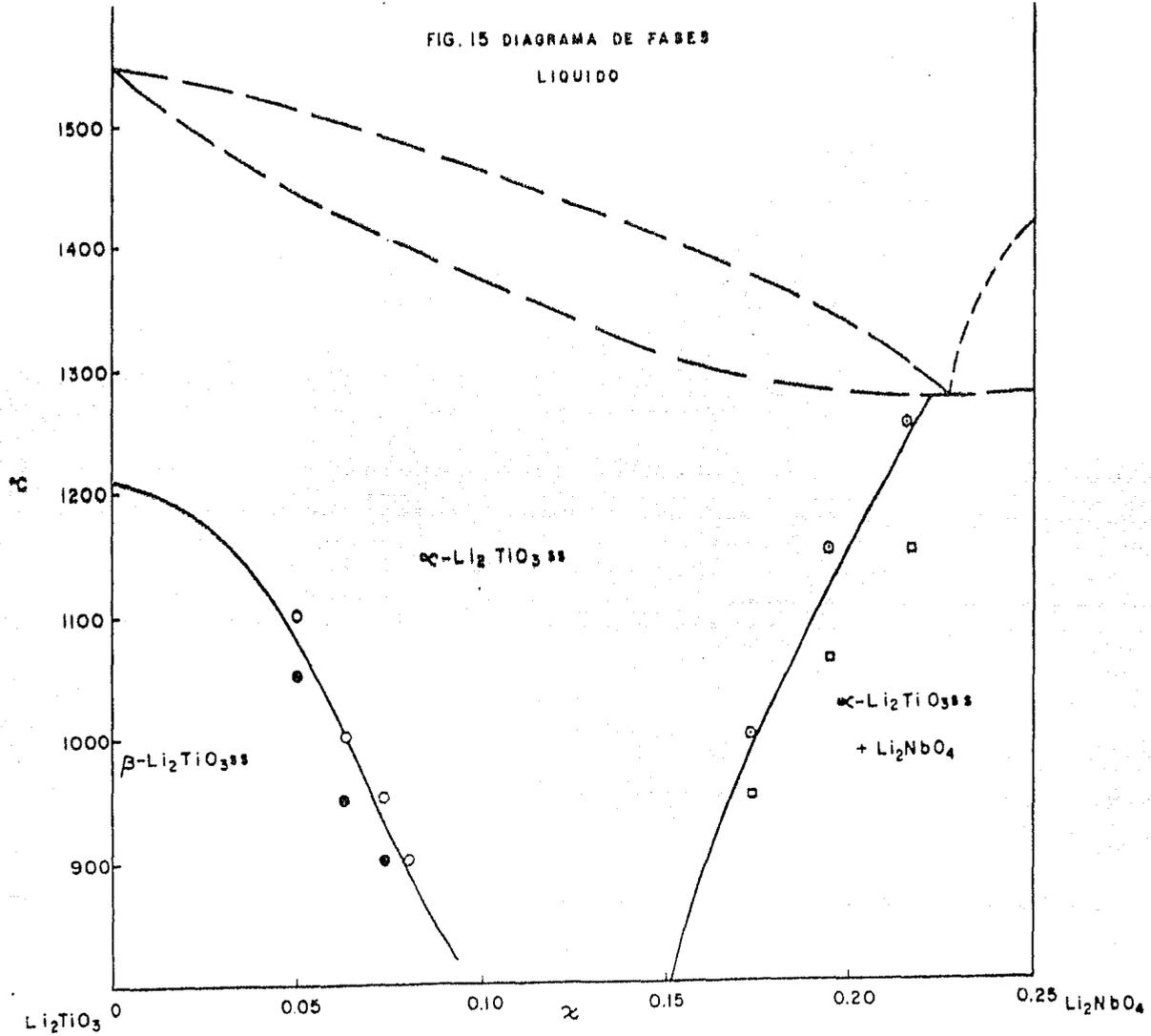
c) En la región cercana al Li_2TiO_3 (en el diagrama de fases), la transición no se puede observar debido a que ésta se lleva a cabo a temperaturas relativamente altas. Entonces se empleó un aparato de análisis térmico diferencial. Para la muestra $x = 0.032$ la temperatura de transición resultó de 1157°C .

Con los resultados anteriores se puede trazar la curva de transición de la forma monoclinica a la cúbica para determinadas composiciones y las temperaturas correspondientes.

De esta manera se tiene que debajo de la curva existe solución sólida con estructura monoclinica o forma ordenada, y por encima de ésta existe solución sólida con estructura de sal de roca o forma desordenada.

En la figura 15 se muestra el diagrama de fases.

FIG. 15 DIAGRAMA DE FASES
LIQUIDO



V- CONCLUSIONES

Conclusiones.

- 1) Existe una serie de soluciones sólidas en el sistema Li_2TiO_3 - Li_3NbO_4 dentro del intervalo $0 < x < 0.22$ donde x es la composición según la fórmula $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3$.
- 2) El límite de solubilidad de Li_3NbO_4 en Li_2TiO_3 es $x = 0.22$.
- 3) El mecanismo de sustitución propuesto es $4 \text{Ti}^{4+} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + 3 \text{Nb}^{5+}$.
- 4) Las soluciones sólidas formadas tienen una estructura de empaquetamiento cúbico compacto dentro del intervalo $0.05 < x < 0.22$.
- 5) Para valores pequeños de x (menores o iguales a 0.09) las soluciones sólidas tienen estructura monoclinica a bajas temperaturas y se transforman a la cúbica a temperaturas elevadas.
- 6) Para $x \geq 0.1$ no se puede obtener la solución sólida con estructura monoclinica.
- 7) El proceso de desordenamiento se lleva a cabo en un amplio intervalo de temperaturas. La temperatura de transición es la temperatura a la cual la forma ordenada (monoclinica) desaparece por completo.

VI- BIBLIOGRAFIA

Bibliografía.

- 1) "Refinement of the structure of Li_2TiO_3 "
J. F. Dorrian and R.E. Newnham, Mat. Res. Bull.,
4 179 (1969).
- 2) "Order-disorder phenomena in oxides with rock salt
structures: the system $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-MgO}$ ".
M. Castellanos and A. R. West, J. Mat. Sci.,
14 450 (1979).
- 3) "Desviations from Vegard's law in oxide solid solutions"
M. Castellanos and A. R. West, J. Chem. Soc. Faraday I,
76 2159 (1980).
- 4) "Phase equilibria in the system $\text{Na}_2\text{SiO}_3\text{-Li}_2\text{SiO}_3$ "
A. R. West, J. American Ceramic Society,
59 118 (1976).
- 5) "Phase equilibria and transformations in the system
 $\text{Li}_2\text{GeO}_3\text{-Na}_2\text{GeO}_3$ ".
A. R. West and A. J. Blake, J. Mat. Sci.,
11 801 (1976).
- 6) "Crystal Lattice energy and the Madelung constant"
Denis Quane, J. Chemical Education.

- 7) Crystal chemistry
R. C. Evans, Ed. Cambridge University Press (1979), Pags. 31-47.
- 8) Fundamentos de ciencia de materiales
A. G. Guy, Ed. McGraw-Hill (1981), Pags. 42-47, 88-93.
- 9) Fisicoquímica
G. W. Castellán, Fondo educativo interamericano, S. A.
(1976), Pags. 621-647.
- 10) Introduction to solid state physics
C. Kittel, Ed. Willey & Sons (1976). Pags. 86-93.
- 11) Química inorgánica
J. E. Huheey, Ed. Harla (1981), Pags. 59-93.
- 12) Solid state chemistry and its applications
A. R. West, Ed. Willey (1984). (en impresión).