

00575



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

*ESTUDIO DE OXIDOS COMPLEJOS
DEL TIPO $LiMSnO_4$ ($M^{2+} = Mn,$
 Co, Ni, Cu y Zn)*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN QUIMICA INORGANICA

(C E R A M I C A)

P R E S E N T A

QUIM. ANA MARIA DE LEON GUEVARA



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



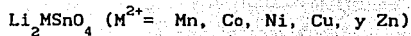
UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

ESTUDIO DE ÓXIDOS COMPLEJOS DEL TIPO



CONTENIDO

Resumen	i
Abstract	ii
1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Óxidos complejos	3
2.2 Óxidos metálicos	5
2.2.1 Óxidos metálicos divalentes de transición	6
2.2.2 Estructuras cristalinas	8
2.2.3 No-estequiometría en óxidos metálicos de transición	15
2.2.3.1 No-estequiometría en óxidos metálicos de transición con estructura tipo cloruro de sodio	18
2.3 Propiedades físicas	25
2.3.1 Conductividad eléctrica	25
2.3.2 Color	32
2.4 Antecedentes bibliográficos	37
3. Parte experimental	40
3.1 Métodos de síntesis	41
3.1.1 Reacción directa en estado sólido	42
Metodología	42
3.2 Técnicas de caracterización	50
3.2.1 Caracterización por difracción de Rayos X	50
3.2.2 Caracterización cristalográfica	50
3.2.3 Caracterización eléctrica	51
4. Resultados y discusión	53
5. Conclusiones	96
6. Apéndices	101
7. Bibliografía	122

RESUMEN

En la búsqueda de óxidos complejos de fórmula Li_2MSnO_4 ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ y Zn) por reacción directa en estado sólido, a partir de Li_2SnO_3 y los óxidos metálicos (II) de transición correspondientes, se encontraron 3 fases nuevas, identificadas por difracción de Rayos X, de posible estequiometría: a) $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$, b) $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ y c) $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ y 3 soluciones sólidas (una en el sistema de $\text{CoO} - \text{Li}_2\text{SnO}_3$ y dos en el de $\text{NiO} - \text{Li}_2\text{SnO}_3$). En el caso del sistema con óxido de cobalto, se determinó el intervalo de existencia de la solución sólida de CoO

($\text{CoO}_{\text{LiSnss}}$) de fórmula: $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Co}_x\text{Sn}_{(1-x)/3}\text{O}$.

Los óxidos complejos $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$ y $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ se caracterizaron cristalográficamente. Los siguientes son los datos obtenidos:

Para el óxido, de fórmula más probable, $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$: simetría ortorrómbica, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 6.81 \text{ g/cm}^3$ y parámetros de la celda elemental: $a = 6.004$, $b = 8.752$, $c = 18.152 \text{ \AA}$ y $V = 953.84 \text{ \AA}^3$; posibles grupos espaciales: Fdd2 o Fddd .

Para el óxido, de fórmula más probable, $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$: simetría cúbica, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 28.9 \text{ g/cm}^3$, y parámetros de la celda elemental: $a_0 = 4.289 \text{ \AA}$ y $V = 78.87 \text{ \AA}^3$.

Al óxido $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ se le estudiaron sus propiedades eléctricas (por el método de impedancias complejas AC); encontrándose que es un semiconductor esencialmente electrónico sin evidencia de conducción iónica de Li^{1+} .

Para los sistemas de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$, de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$, de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$ y de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$ se proponen diagramas preliminares binarios en la región del subsolidus.

ABSTRACT

The main objective of this work was the synthesis of complex oxides with general formula Li_2MSnO_4 ; $\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{y Zn}$. Techniques of direct solid state reaction were utilized. Three new complex oxides of formulae $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$, $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ and $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ were found. The complex oxides $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$ and $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ were crystallographically characterized. The obtained values are: For $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$: orthorhombic system, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 6.81 \text{ g/cm}^3$ and unit cell parameters: $a = 6.004$, $b = 8.752$, $c = 18.152 \text{ \AA}$ y $V = 953.84 \text{ \AA}^3$; spatial groups possible: Fdd2 or Fddd. For $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$: cubic system, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 28.9 \text{ g/cm}^3$ and unit cell parameters: $a_0 = 4.289 \text{ \AA}$ y $V = 78.87 \text{ \AA}^3$. The $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ oxide was electrically studied by the Impedance AC method. An electronic semiconductor behavior, without Li^{1+} conduction evidence, was observed. Three solid solution (one phase in the cobalt oxide system, and two phases in the nickel oxide system) were obtained. For Li_2SnO_3 - CoO system, the existence of a limited range of cobalt oxide solid solution (CoO_{ss}) was determined with the solid solution formula: $\text{Li}_{2(1-x)/3}\text{Co}_x\text{Sn}_{(1-x)/3}\text{O}$. Preliminary binary diagrams, in the subsolidus region, for the Li_2SnO_3 - CoO, Li_2SnO_3 - CuO, Li_2SnO_3 - ZnO and Li_2SnO_3 - NiO are presented.

ESTUDIO DE ÓXIDOS DEL TIPO Li_2MSnO_4 : $\text{M}^{2+} = \text{Mn, Co, Ni, Cu y Zn}$.

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los materiales cerámicos es un tema de creciente interés, especialmente el relacionado con los óxidos complejos (por ejemplo ABO_3 , A_2BO_4 , $\text{A}_2\text{B}_3\text{O}_7$, etc.). Por varios años, en el Laboratorio de Rayos X, de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, se ha trabajado con óxidos complejos con estructura tipo sal de roca y sus derivados. Ellos han sido un campo fértil para la síntesis de nuevos compuestos y así, luego de la síntesis en 1985 del primer óxido con tres cationes ($\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$)⁽¹⁾ manteniendo la estructura de LiFeO_2 - α , surgió el interés por explorar la síntesis y caracterización de compuestos que pudieran integrar una familia completa de óxidos complejos del tipo Li_2MSnO_4 ($\text{M}^{+2} = \text{Mn, Co, Ni, Cu y Zn}$).

El interés por hacer un estudio del estannato de litio (Li_2SnO_3) radica en sus importantes aplicaciones tecnológicas, tales como:

- a) es un buen candidato como material sólido de recubrimiento para reactores de fusión⁽²⁾
- b) contenedor de electrolitos⁽³⁾
- c) posible conductor iónico de Li^{+1} cuando se sintetiza con no-estequiometría en su arreglo estructural^(4,5).

Por otro lado, se sabe que los óxidos metálicos (divalentes) de transición presentan propiedades interesantes. Una motivación especial, en este trabajo, fué investigar la influencia en la

estructura y propiedades del Li_2SnO_3 al combinarse con metales divalentes de transición.

Debido a que el Li_2SnO_3 presenta una estructura tipo cloruro de sodio (halita) y los óxidos: CoO , NiO y MnO tienen el mismo tipo de estructura y en ambos materiales se presentan tamaños de octaedros $[\text{MO}_6]$ similares; las expectativas de reacción son interesantes. En las uniones de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$, $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$ y $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$, las posibilidades de formación de nuevas fases pero con secuencias de ordenamiento catiónico idénticas o distintas parecen muy prometedoras.

En los sistemas de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$ y de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$ se puede esperar que suceda algo semejante ya que el CuO y el ZnO , aunque no tienen la estructura tipo sal de roca, guardan una simetría cúbica y tienen iones de Cu^{2+} y de Zn^{2+} , respectivamente, de tamaño similar al de los iones de Li^{1+} y de Sn^{4+} .

Los objetivos generales de este trabajo fueron: investigar la síntesis de nuevos óxidos complejos de fórmula Li_2MSnO_4 ($\text{M}^{+2} = \text{Mn}$, Co , Ni , Cu y Zn), por reacción química directa en estado sólido a partir de Li_2SnO_3 y adiciones estequiométricas de óxidos metálicos divalentes de transición (MO); al encontrar un compuesto nuevo estudiar si presenta polimorfismo, así como la posible formación de soluciones sólidas y sus intervalos de estabilidad térmica. En las fases nuevas, que así lo permitan, indagar sus propiedades eléctricas.

2.

ANTECEDENTES

2.1 ÓXIDOS COMPLEJOS⁽⁶⁾

En el mundo mineral es rara la existencia de óxidos puros. Compuestos que contienen 2 o más elementos además del oxígeno pueden agruparse someramente, en 2 clases, de acuerdo a si hay una pequeña o gran diferencia entre las electronegatividades de los elementos. Dado que los compuestos $A_x X_y O_z$ que contienen 2 elementos (A y X) muy electronegativos no son numerosos, existen 2 grupos principales, donde:

i) A y X son comparablemente electropositivos

ii) A es electropositivo y X electronegativo

i) Los compuestos del primer grupo, llamados *óxidos complejos*, pueden ser vistos como ensambles de iones de 2 o más metales y iones oxígeno. El número de iones oxígeno que rodean a un catión está en función de la relación de radios $R = r_{cat}/r_{an}$ (1a. regla de Pauling⁷). De acuerdo a su estructura cristalina, podemos distinguir 2 clases principales de óxidos complejos:

I) Las posiciones de los átomos son las mismas (o esencialmente las mismas) que en un óxido binario.

Ia) En la mayoría de los óxidos binarios, donde todos los átomos metálicos están en el mismo estado de oxidación, el ambiente de todos los átomos metálicos es el mismo o aproximadamente el mismo. En los óxidos complejos con cierta estructura puede haber arreglo aleatorio de átomos de 2 o más metales (estructura estadística) o un arreglo regular (superestructura).

Ib) Si el óxido binario contiene al metal en 2 estados de

oxidación puede haber ambientes apreciablemente diferentes de las 2 clases del ión metálico; por ejemplo en el Pb_3O_4 (la coordinación es 3 y 6 para Pb(II) y Pb(IV) respectivamente).

Tales estructuras son también posibles para óxidos complejos, donde la estructura es regular (como la del óxido binario) más que estadística.

Algunas estructuras comunes para óxidos simples y complejos se muestran en la tabla # 1.

TABLA # 1 ESTRUCTURAS COMUNES A ÓXIDOS SIMPLES Y COMPLEJOS

Estructuras comunes a óxidos simples y complejos			
Estructura	óxido simple	óxido complejo estadístico	super-estructura
NaCl	MgO, etc.	Li_2TiO_3	$LiNiO_2$
Wurzita	ZnO		$LiGaO_2$
β -BeO	β -BeO		$LiAlO_2$
Rutilo	TiO_2 , etc.	$CrTaO_4$	$ZnSb_2O_6$
Corundo	α - Al_2O_3		$FeTiO_3$
			$LiNbO_3$

II) En algunos óxidos complejos los ambientes de las distintas clases de ión metálico son tan diferentes que no es posible que tengan la estructura de un óxido binario. La diferencia de tamaño entre los iones, necesaria para la estabilización de la estructura, o los 2 (o más) estados de oxidación, requeridos para el balance de carga en la estructura, algunas veces no son posibles para un metal dado.

Existe una gran variedad de óxidos complejos y muchas son las estructuras que se adoptan.

Algunas de las fórmulas "tipo" de óxidos complejos son las siguientes: ABO_2 , ABO_3 , A_2BO_4 , A_2BO_3 , AB_2O_4 , A_3BO_5 , $A_3B_2O_7$, A_4BO_6 , ...etc. Los compuestos de nuestro interés son óxidos complejos del tipo A_2MCO_4 , donde: $A^{1+} = Li$; $M^{2+} = Mn, Co, Ni, Cu$ y Zn y $C^{4+} = Sn$.

2.2 ÓXIDOS METÁLICOS^(8,9)

Los elementos de la primera serie de transición forman óxidos que desarrollan una gran variedad de fenómenos relacionados a defectos estructurales tales como no-estequiometría y difusión⁹. Los óxidos metálicos de transición, en particular los de la primera serie, son materiales que presentan muchas propiedades interesantes; por ejemplo electrónicas, magnéticas, y químicas. Estos óxidos han sido ampliamente estudiados. Cabe notar que son tecnológicamente importantes y que han encontrado muchas aplicaciones. Por citar algunas, en la industria química, estos óxidos son los componentes funcionales en los catalizadores usados en un gran número de procesos para convertir hidrocarburos en otros compuestos químicos; son usados como electrodos en procesos electroquímicos; en la industria electrónica son utilizados para hacer conductores en películas; los superconductores de alta temperatura son óxidos multicomponentes de metales de transición⁽⁸⁾.

Las propiedades importantes que muestran los óxidos de metales de

la primera serie de transición tienen su origen en la capa electrónica 3d parcialmente llena (del ión metálico). La relativa facilidad con la que se puede adicionar o remover electrones de estos iones significa que ellos pueden frecuentemente existir en numerosos estados de valencia. Esta variedad produce un número potencialmente grande de óxidos; los cuales tienden a presentar desviaciones de su estequiometría exacta produciendo compuestos no-estequiométricos⁽⁹⁾ (tema que será discutido posteriormente).

2.2.1 ÓXIDOS METÁLICOS DIVALENTES DE TRANSICIÓN MO ($M^{2+} = \text{Mn, Co, Ni, Cu, Zn}$).

La estructura, grupo espacial y tipo de empaquetamiento de los óxidos metálicos, MO, se presenta en la tabla # 2.

TABLA # 2 CRISTALOQUÍMICA DE LOS ÓXIDOS METÁLICOS DIVALENTES DE TRANSICIÓN

Nombre mineral	Fórmula	Estructura tipo	Grupo espacial	empaquetamiento
Manganosita	MnO	NaCl	Fm3m	e. c.
-	CoO	NaCl	Fm3m	e. c.
Bunsenita	NiO	NaCl	Fm3M	e. c.
Tenorita	CuO	PdO	C2/c	~e. c. (*)
Zincita	ZnO	wurtzita	P63mc	e. h. c.

e. c. = empaquetamiento cúbico.

e. h. c. = empaquetamiento hexagonal compacto.

(*) = e. c. distorsionado con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por aniones (10).

El sistema cristalino y los parámetros cristalográficos de los correspondientes óxidos se presentan en la tabla # 3.

TABLA # 3 PARÁMETROS CRISTALOGRAFÍCOS DE LOS ÓXIDOS MO

Fórmula	Sistema Crist.	a	b	c	α	β	γ
		(Å)			(°)		
MnO	cúbico	4.445			90		
CoO	cúbico	4.260			90		
NiO	cúbico	4.168			90		
CuO	monoc.	4.683	3.42	5.128	90	99.54'	
ZnO	hexag.	3.249		5.207	90		120

En la tabla # 4 se encuentran los valores de los radios iónicos y la longitud de enlace metal - oxígeno de los iones M^{2+} , Li^{1+} y Sn^{4+} .

TABLA # 4 RADIOS IÓNICOS Y DISTANCIAS DE ENLACE M-O (PARA COORDINACIÓN OCTAÉDRICA)

ión	Radios iónicos (Å) ^a	Número de coordinación (n. c.)	Longitud de enlace (M-O) ^b (Å)
Li^{1+}	0.88	6	2.14
Mn^{2+}	0.81	6	2.10
Co^{2+}	0.79	6	2.05
Ni^{2+}	0.84	6	2.10
Cu^{2+}	0.87	6	1.97-2.66
Zn^{2+}	0.885	6	2.15
Sn^{4+}	0.83	6	2.09

a: radios iónicos basados en el radio del $F^{-1} = 1.19 \text{ Å}$ (Shannon y Prewitt, 1969)¹¹, b: distancia M-O para n. c. = 6⁽¹²⁾.

2.2.2 ESTRUCTURAS CRISTALINAS^(6,11,12)

El estudio de la relación existente entre estructura y propiedades es uno de los temas de mayor importancia en la química del estado sólido. El conocimiento de la estructura cristalina, de un material particular, permite explicar porque éste presenta ciertas propiedades (electrónicas, magnéticas, eléctricas, ópticas, etc.).

Brevemente se discutirán, aquí, las estructuras cristalinas relacionadas con los compuestos utilizados en este trabajo de tesis.

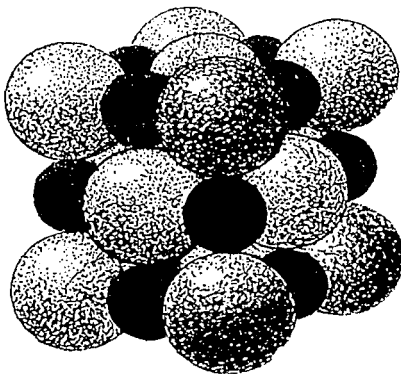
Las 5 estructuras tipo de compuestos AB son: sal de roca (NaCl), cloruro de cesio (CsCl), esfalerita (ZnS), wurzita (ZnS) y nicolita (NiAs).

Estructura tipo cloruro de sodio (halita).

La estructura tipo cloruro de sodio, exhibida por un gran número de compuestos AB, puede ser vista como un empaquetamiento cúbico (e.c.) de aniones donde todos los huecos octaédricos están ocupados por cationes; aunque también puede ser correctamente descrita como un arreglo tridimensional de aniones y cationes alternados (fig. 1). Cada catión está rodeado por 6 aniones equidistantes en las esquinas de un octaedro y de la misma manera cada anión está rodeado por 6 cationes; por lo anterior la coordinación es 6:6⁽¹³⁾. De esta manera, podemos considerar a la estructura tipo NaCl como una construida de octaedros compartiendo todas sus aristas (fig.2). La celda unitaria del NaCl contiene 4 unidades fórmula ($Z=4$) de NaCl⁽¹⁴⁾.

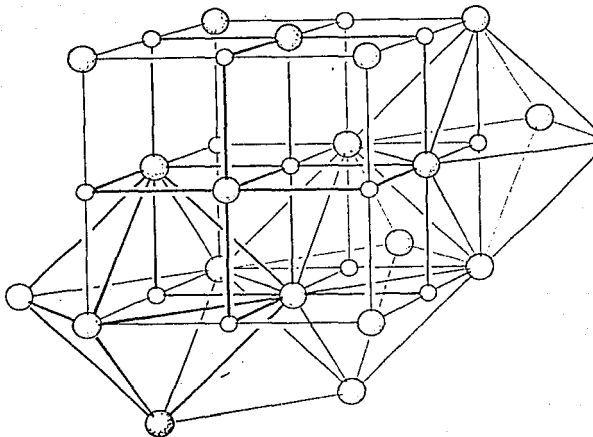
Ejemplos típicos de compuestos AB que cristalizan en esta estructura son: a) haluros alcalinos excepto CsCl, CsBr y CsI; b) óxidos de metales alcalinotérreos y calcogenuros excepto las sales de berilio y MgTe; c) *óxidos de metales divalentes de transición (3d) excepto CuO y ZnO* y d) óxidos y calcogenuros de lantánidos y actínidos divalentes. Varios compuestos III-V tales como GaP y InP y compuestos II-VI como CdS y CdSe sufren transformaciones a la estructura NaCl a altas presiones. Varios compuestos ternarios que contienen 2 iones metálicos diferentes también cristalizan en estructuras relacionadas a la del NaCl; por ejemplo, en compuestos tipo $AA'B_2$ los 2 cationes presentes pueden estar distribuidos estadísticamente como en $LiAlO_2-\alpha$, $NaTiO_2-\alpha$ y $NaLaS_2$.

FIGURA # 1 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL NaCl (ARREGLO TRIDIMENSIONAL DE ANIONES Y CATIONES)



Estructura tipo NaCl

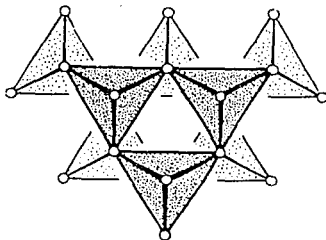
FIGURA # 2 ESTRUCTURA DEL NaCl. ARREGLO DE OCTAEDROS QUE COMPARTEN ARISTAS



Estructura del ZnS (wurtzita).

Ésta, ha sido descrita mediante un empaquetamiento hexagonal compacto (e.h.c.) de aniones con la mitad de los huecos tetraédricos ocupados por cationes (todos los T_+ o todos los T_-). Está construida de tetraedros que comparten todos sus vértices (fig. # 3) ⁽¹⁰⁾. Cada ión está en el centro de un tetraedro cuyos vértices son iones de signo opuesto, es decir; tanto el ión metálico como el anión (oxígeno en el caso del ZnO) están tetraédricamente coordinados (figura # 3a); por lo que ambos tipos de iones tienen la misma coordinación (4:4). En la figura # 3 la estructura es proyectada a lo largo del eje C. Todos los tetraedros con bases coplanares, de cada capa, apuntan en la misma dirección.

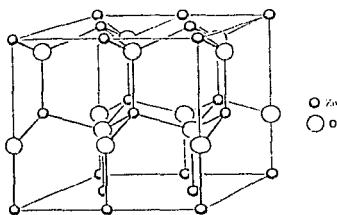
FIGURA # 3 (ESTRUCTURA DE LA WURZITA). REPRESENTACIÓN MEDIANTE UN ARREGLO DE TETRAEDROS



Un detalle interesante de esta estructura es que contiene huecos relativamente grandes en los cuales los átomos o iones intersticiales pueden acomodarse.

Ejemplos de compuestos AB que cristalizan con la estructura de la wurzita son: CuCl, CuBr, CuI, AgI- β , BeO, ZnO, ZnS, MnS, ...etc.

FIGURA 3a ESTRUCTURA DEL ZnO (TIPO WURZITA). SE MUESTRA LA COORDINACIÓN TETRAEDRICA PARA EL Zn^{2+} Y EL O^{2-} .

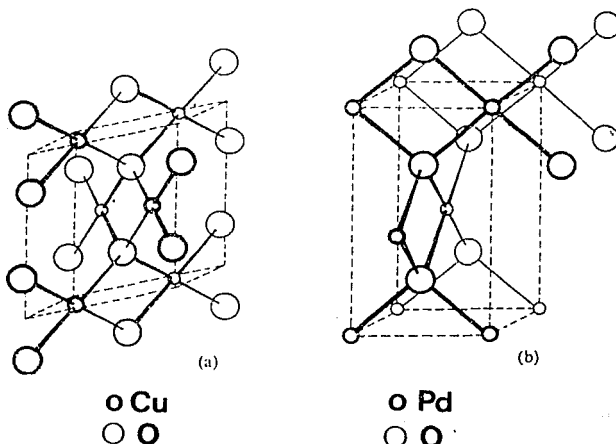


aniones : $(0,0,0)$ y $(1/3, 2/3, 1/2)$
 cationes: $(0,0,U)$ y $(1/3, 2/3, U + 1/2)$, para el ZnO
 U vale 0.35

Estructura del CuO (tenorita)^(15,16).

El óxido de cobre (II) se presenta en la naturaleza como el mineral tenorita. Su estructura, tipo PdO distorsionada (fig. # 4), muestra al Cu(II) con coordinación esencialmente cuadrado plana de átomos de oxígeno rodeando a los átomos de cobre (fig. # 5). Este tipo de coordinación implica el uso de orbitales de enlace híbridos dsp^2 por parte del catión de cobre divalente. El grupo espacial, del CuO, es C2/c con los siguientes parámetros de red: $a = 4.6837(5)$, $b = 3.4226(5)$, $c = 5.1288(6)$ Å y $\beta = 99.54(1)^\circ$ (7,15), $Z = 4$ (16). Los ángulos O-Cu-O son: 2 de 84.5° y 2 de 95.5° ; el cobre tiene 4 oxígenos vecinos (O') a 1.96 Å y los siguientes vecinos más próximos son 2 oxígenos a 2.78 Å (O''). La relación de estas distancias es mucho más grande que la

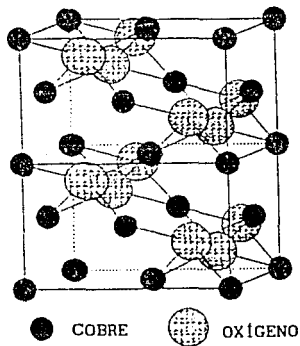
FIGURA # 4 ESTRUCTURA DEL PdO (b). EL CuO PRESENTA UNA ESTRUCTURA TIPO PdO DISTORSIONADA (a).



usual para la coordinación octaédrica distorsionada del Cu (II), y la línea O''-Cu-O'' está inclinada a 17° de la normal al plano Cu(O')₄. La distancia más corta Cu-Cu es 2.90 Å⁽¹⁶⁾.

En el óxido de cobre (II), la distorsión Jahn-Teller debida a la estabilización de un único orbital "d" desocupado por átomo, Cu(II) 3d⁹, se manifiesta en la diferencia observada entre su estructura y la de los monóxidos de la primera serie de transición⁽¹⁵⁾.

FIGURA # 5 ESTRUCTURA DEL CuO MOSTRANDO LA COORDINACIÓN CUADRADO PLANA DEL IÓN Cu²⁺.



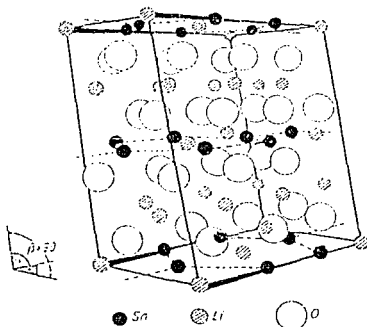
Estructura del Li₂SnO₃.

En 1970, Von G. Kreuzburg et al.⁽¹⁷⁾ reportaron que el Li₂SnO₃ cristaliza en el sistema monoclinico, con grupo espacial C_{2h}⁶ (C2/c), con los siguientes parámetros de red: a = 5.295, b = 9.184, c = 10.032 Å y β = 100.13°; Z = 8. Las posiciones del

estaño fueron obtenidas a partir de mapas de Patterson y las posiciones del oxígeno y litio por el método diferencial de Fourier. Las distancias promedio de enlace, reportadas, son: 2.07 Å para Li-O y 2.20 Å para Sn-O.

La estructura del Li_2SnO_3 puede ser derivada de la estructura tipo NaCl si se le representa como un empaquetamiento cúbico compacto de iones oxígeno con 2/3 partes de los huecos octaédricos ocupados por iones de litio y 1/3 parte por iones de estaño.

FIGURA # 6 ESTRUCTURA DEL Li_2SnO_3 . SE MUESTRA EL ORDENAMIENTO EN CAPAS DE Li^{1+} Y Sn^{4+} . HAY 2 TIPOS DE CAPAS QUE SE ALTERNAN: UNA SOLO CON IONES LITIO Y OTRA CON LITIO Y ESTAÑO EN LA RELACION 1:2.



En 1982, J.L. Hodeau y M. Marezio⁽⁴⁾ realizaron el refinamiento de la estructura del Li_2SnO_3 con el método de Rietveld usando datos, colectados a temperatura ambiente, de difracción de neutrones en polvos. Concluyeron que el Li_2SnO_3 cristaliza en el sistema monoclinico con la simetría del grupo espacial $C2/c$, con

Z = 8 y los parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento son $a=5.288(2)$, $b=9.187(3)$, $c=10.026(3)$ Å y $\beta=100.348(2)^\circ$. El Li_2SnO_3 , con el grupo espacial mencionado presenta una estructura tipo sal gema distorsionada con una secuencia de ordenamiento de cationes en capas, las cuales se encuentran alternadas y apiladas a lo largo del eje "c", una que contiene sólo iones Li^{1+} y otra con Li^{1+} y Sn^{4+} en la relación 1:2 (fig. # 6). Las distancias promedio Sn-O y Li-O son 2.069 y 2.202 Å, respectivamente.

2.2.3 NO-ESTEQUIOMETRÍA EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN ^(9, 18, 19, 20)

Se define a los cristales como sólidos que consisten de átomos o grupos de átomos repetidos regularmente en tres dimensiones ⁽²⁰⁾. Los cristales, sin embargo, son imperfectos a temperaturas por arriba de 0 K. A temperaturas ordinarias, los sólidos cristalinos generalmente se alejan del orden perfecto y contienen varios tipos de imperfecciones las cuales son, además, responsables de muchos fenómenos importantes en el estado sólido tales como difusión, conducción eléctrica, plasticidad y otros. Los tipos de desorden que pueden ocurrir en los sólidos se agrupan en las siguientes categorías: defectos puntuales, lineales, planares y volumétricos ⁽¹⁴⁾. Los defectos puntuales surgen por la ausencia de átomos (o iones) sobre sitios de red (vacantes), átomos insertados en espacios que idealmente deberían estar vacíos (intersticiales) o por la presencia de átomos en sitios que idealmente deberían ser ocupados por otro tipo de átomo

(sustitucionales).

La red periódica "ideal" puede presentar desviaciones adicionales debido a razones químicas que conducen, por ejemplo; a desviaciones de la ley de proporciones múltiples, es decir, a la no-estequiometría⁽¹⁹⁾. Se denomina compuestos no-estequiométricos a aquellos de valencia mixta (compuestos químicos que contienen un elemento que presenta 2 estados de oxidación formal diferente) con relaciones electrón/átomo fraccionarias. En los compuestos no estequiométricos, el número promedio de átomos por celda unitaria no es equivalente al número de sitios y en una de las subredes (aniónica o catiónica) hay deficiencia o exceso de las especies. Las propiedades de muchos compuestos inorgánicos dependen en gran medida del grado de desviación de su estequiometría ideal (presente en su estructura), el cual puede llegar a ser muy grande en sistemas de óxidos. Las propiedades electrónicas de estos compuestos dependen crucialmente de la naturaleza y magnitud de la no-estequiometría. Ésta es común en óxidos, sulfuros y materiales relacionados donde el enlace no es completamente iónico. En compuestos no-estequiométricos iónicos, los rearrreglos estructurales pueden ocurrir debido a interacciones entre los defectos y los cationes alervalentes presentes en ellos.

En soluciones sólidas heteroiónicas también se encuentra presente el fenómeno de no-estequiometría⁽¹⁴⁾. Una solución sólida se define como una monofase cristalina de composición variable dentro de límites finitos sin la presencia de una fase

adicional⁽²¹⁾. Se conocen tres procesos de formación de solución sólida: a) un ión (huésped) de valencia fija reemplaza a un ión, también de valencia fija, en el sólido anfitrión (ejemplo, $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$); b) un ión (huésped) de valencia fija reemplaza a un ión de valencia variable de la red anfitriona (ejemplo, $\text{Ni}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$) y c) un ión (huésped) de valencia variable reemplaza a un ión (de valencia fija) de la red anfitriona (por ejemplo, la valencia del ión Mn, en matrices de óxidos, puede ser 2+, 3+ ó 4+)⁽¹⁴⁾.

En la actualidad la no-estequiometría juega un papel importante en investigaciones de estado sólido.

La extensión y tipo de no-estequiometría depende de la estructura adoptada y para óxidos metálicos de transición, óxidos de tierras raras y óxidos actínidos la no-estequiometría se ha observado en óxidos con las siguientes estructuras:

- a) con estructura tipo NaCl, ejem. TiO , VO , MnO , FeO ;
- b) " " " fluorita, ejem. CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , UO_2 , PuO_2 ;
- c) " " " rutilo, ejem. TiO_2 , VO_2 ;
- d) " " " ReO_3 , ejem. CrO_3 , MoO_3 , WO_3 ;
- e) " " " Nb_2O_5 , ejem. Nb_2O_5 y Ta_2O_5 .

Para las estructuras tipo rutilo, ReO_3 y Nb_2O_5 las concentraciones de defectos son muy pequeñas, por lo que los ejemplos de óxidos mencionados son considerados como compuestos esencialmente estequiométricos.

Las propiedades y comportamiento de un sistema no estequiométrico están, sin embargo, determinadas primordialmente por el tipo de

defectos presentes y por lo mismo la mejor clasificación es de acuerdo a la naturaleza de estos defectos:

- 1) óxidos deficientes de oxígeno, ejem. CeO_{2-x} y $(\text{CaZr}_{1-x})\text{O}_{2-x}$;
- 2) " " " metal, ejem. Fe_{1-y}O ;
- 3) " con deficiencias de metal y oxígeno en ambos lados de la composición estequiométrica, ejem. $\text{TiO}_{1\pm x}$ y $\text{VO}_{1\pm x}$;
- 4) óxidos con exceso de oxígeno, ejem. UO_{2+x} ;
- 5) " mostrando deficiencia de oxígeno en un lado de la composición estequiométrica y exceso de oxígeno del otro lado, ejem. $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2\mp x}$.

2.2.3.1 NO-ESTEQUIOMETRÍA EN ÓXIDOS METÁLICOS DE TRANSICIÓN CON ESTRUCTURA TIPO SAL DE ROCA.

Los óxidos de titanio (TiO) y vanadio (VO) son 2 óxidos que merecen especial atención debido a su alto contenido de defectos (arriba de 20% de sitios vacantes), sin embargo no serán analizados.

La oxidación de los óxidos: MnO, FeO, CoO y NiO (todos aislantes) conduce a desviaciones significativas de la estequiometría. Estos óxidos (todos con estructura tipo sal de roca) son deficientes de metal y convencionalmente su fórmula se escribe como M_{1-x}O . Las vacancias catiónicas son las responsables de la desviación de la estequiometría de estos óxidos la cual se incrementa en el orden NiO, CoO, MnO, y FeO. Para el Mn_{1-x}O y Fe_{1-x}O las desviaciones son grandes (con x hasta 0.15 para ambos²²). En Ni_{1-x}O y Co_{1-x}O

el intervalo en composición, de la fase con estructura tipo cloruro de sodio, es mucho más pequeño ($x = 10^{-4}$ a 10^{-2} a 1000°C en aire), aunque en el sistema Co-O hay una fase de espinela, Co_3O_4 , bien definida.

En el caso del MnO y FeO, niveles suficientemente altos de desorden pueden ser introducidos para permitir la determinación directa de los defectos estructurales usando técnicas de difracción.

La desviación de la estequiometría en un cristal ideal debe necesariamente involucrar la presencia del metal en dos estados de oxidación diferentes para mantener la electroneutralidad del cristal en su totalidad. Una muestra de óxido de fierro (II) de composición $\text{Fe}_{0.9}\text{O}$, por ejem., es realmente $(\text{Fe}^{+2})_{0.7}(\text{Fe}^{+3})_{0.2}\text{O}$. La presencia de cationes del mismo elemento en diferentes estados de oxidación y posiciones cristalográficamente equivalentes produce semiconducción electrónica. Cuando la conductividad proviene de un exceso de carga negativa, la sustancia es llamada un semiconductor tipo "n"; cuando hay una deficiencia de carga negativa o un exceso de carga positiva, un semiconductor de huecos positivos o tipo "p"⁽²³⁾.

Hay un cambio de color muy marcado de blanco a amarillo cuando el ZnO se calienta, en ausencia de oxígeno, a $\approx 425^{\circ}\text{C}$ debido a la pérdida de oxígeno y el desplazamiento intersticial de átomos de zinc. El cambio de color es considerado un cambio físico y surge porque la banda de absorción asociada con la red entera se desplaza de la región U.V. a la región violeta del espectro; es

decir, el ZnO normalmente absorbe radiación abajo de $\approx 3655 \text{ \AA}$ a temperatura ambiente y al doparlo con zinc se provoca el desplazamiento de la banda de absorción a longitudes de onda más grandes.

Dopar el ZnO con pequeñas cantidades de metales de transición puede producir "fósforos" que emiten luz visible cuando son excitados por rayos X o radiación ultra violeta. Este óxido también exhibe termoluminiscencia y fotoconductividad; bajo excitación láser, sus monocristales fluorescen y su fotoconductividad aumenta.

Dopando ZnO con Li_2O disminuye su conductividad mientras que M_2O_3 ($\text{M}=\text{Al}, \text{Cr}$) la aumenta.

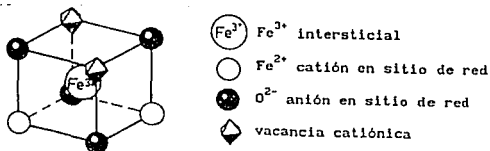
La resistividad del ZnO al adicionar litio se incrementa de $<10^3$ (ohm cm) a 10^{12} ohm cm, y los cristales resultantes muestran un efecto piezoeléctrico 4 veces mayor que el del cuarzo. Monocristales de ZnO crecidos en medio hidrotermal son también piezoeléctricos.

El Fe_{1-x}O muestra la desviación más grande, entre los óxidos metálicos divalentes de transición, a la estequiometría y es sobre quién se han hecho más estudios para explicar el fenómeno de no-estequiometría en este tipo de óxidos.

Estudios utilizando técnicas de rayos X, primero en polvos (Roth, 1960) y más tarde con monocristales (Koch y Cohen 1969), mostraron que, además de la población de vacancias catiónicas, existe una concentración de intersticios (que es más o menos la mitad de las vacancias catiónicas) ocupados por cationes. Roth propuso que los intersticios están presentes en un agregado

(cúmulo), como se muestra en la figura # 7.

FIGURA # 7. CÚMULO (INTERSTICIO-VACANCIAS) EN EL MODELO
PARA Fe_{1-x}O PROPUESTO POR ROTH (1960).



El factor dominante que determina la morfología del cúmulo es la interacción coulombica entre defectos (intersticios y vacancias) cargados opuestamente.

En el estudio con monocristales, Koch y Cohen obtuvieron un valor igual a 3 para la relación vacancias/intersticios (R_{VI}). Además observaron reflexiones de superestructura así como reflexiones de Bragg para una estructura tipo cloruro de sodio. Los defectos o cúmulos muestran periodicidad.

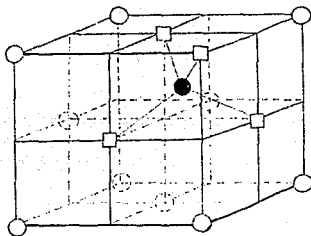
Estudios de difracción de neutrones (Cheetham et al, 1971) han permitido estudiar compuestos no-estequiométricos a altas temperaturas (1400°C). La principal conclusión del trabajo de Cheetham et al. fué que R_{VI} varía con la estequiometría.

Los átomos intersticiales se estabilizan esencialmente por las interacciones de Coulomb entre vacancias e intersticios cargados opuestamente.

Cálculos de energía de enlace han mostrado que, cuando 4 sitios de red rodeando tetraédricamente un intersticio están vacantes, el cúmulo se forma. La estructura de éste, conocida como el

cúmulo 4:1 y que es la unidad básica de la estructura de defectos del Fe_{1-x}O se ilustra en la figura # 8.

FIGURA # 8. SE MUESTRA UN CÚMULO (4:1) QUE SE FORMA POR LA EXISTENCIA DE UN CATION TETRAEDRAL Y CUATRO VACANCIAS OCTAÉDRICAS EN UN OCTANTE DE LA ESTRUCTURA TIPO SAL DE ROCA.



●: cation tetraédral

□: sitio reticular vacante

Dado que los óxidos: FeO , MnO , CoO y NiO tienen ionicidades y parámetros de red similares, podemos esperar estructuras de cúmulos similares para los 4 óxidos. Cálculos de energías de enlace han confirmado lo anterior.

Un factor crucial, sin embargo, que debe ser considerado es la naturaleza del cation metálico, esto es; la carga del cation intersticial. Aún cuando los cálculos para cúmulos con intersticios divalentes muestran energías similares a los obtenidos en intersticios trivalentes, se eligen éstos últimos como los existentes en el FeO . La justificación se basa en que la energía de campo ligando del Fe^{+2} favorece la retención de estos iones en los sitios octaédricos de la red.

Cálculos hechos por Catlow et al. (1977) mostraron que cúmulos

compartiendo aristas conteniendo intersticios divalentes no son enlazados apreciablemente de manera más fuerte que el cúmulo 4:1. Esto sugiere que, cuando los intersticios divalentes están presentes, el crecimiento de los cúmulos ocurre directamente a partir del cúmulo 4:1 compartiendo vértices y no compartiendo aristas.

En el caso de los óxidos de manganeso (II) y cobalto (II) un desorden extenso no puede ser estabilizado por medio de cúmulos que comparten aristas. Así, cuando la concentración de defectos es suficientemente alta se forma el agregado 16:5 tipo espinela con precipitación de la fase tipo espinela.

El MnO presenta, a la T_N y abajo de ésta, una forma romboedral debida al ordenamiento antiferromagnético y es un ejemplo clásico de compuesto antiferromagnético a bajas temperaturas.

El MnO exhibe no-estequiometria en el intervalo de composición de $MnO_{1.00}$ a $MnO_{1.045}$ conforme la presión parcial de oxígeno es elevada de 10^{-10} ó 10^{-11} a 10^{-2} atm. en el intervalo de temperatura de 1500 a 1650°C ⁽²⁴⁾.

A diferencia del óxido ferroso, el CoO y el NiO muestran sólo pequeñas desviaciones de sus composiciones ideales, abajo del nivel que podría ser detectable por métodos de difracción. Estudios de susceptibilidad magnética y difracción de neutrones han mostrado que ambos óxidos presentan orden antiferromagnético con valores de T_N de 289 y 523 K, respectivamente (Foex, 1948) ⁽²²⁾.

El orden magnético está aparentemente acompañado por una

disminución a la simetría tetragonal para CoO (Shull et al., 1951), aunque mediciones de rayos X (Saito et al., 1966)⁽²²⁾ han revelado un pequeño componente romboedral de la distorsión por lo que la simetría cristalina verdadera a baja temperatura es monoclinica. Una segunda forma del CoO fué reportada por Ok y Mullen (1968, 1969) donde el CoO también tiene, a baja temperatura, estructura tipo cloruro de sodio.

Las propiedades del NiO son similares a las del CoO; sin embargo, la concentración de los defectos puntuales predominantes (tipo vacancias) es 10 -100 veces más pequeña en el NiO que en el CoO. Si se desea estudiar propiedades intrínsecas del NiO son requeridas muestras altamente puras del óxido⁽²²⁾.

A diferencia de otros monóxidos, el NiO es antiferromagnético a temperatura ambiente y la estructura magnética es similar a la del MnO, excepto que la distorsión romboedral es mucho más pequeña. El NiO puede tomar hasta 40% molar de Li₂O en solución sólida, pero la estequiometria del monóxido es retenida por la formación de cantidades correspondientes de Ni⁺³: (Li⁺)_x (Ni²⁺)_{1-2x} (Ni³⁺)_x O. La distorsión romboedral disminuye conforme el contenido de litio se incrementa, y para x > 0.12 la simetría es cúbica (Toussaint y Vos, 1968)⁽⁹⁾. En el semiconductor tipo "p", Li_x Ni_{1-x} O, hecho por calentamiento de una mezcla de Li₂O y NiO en aire a 1200°C y donde Li⁺, Ni⁺² y Ni⁺³ tienen aproximadamente el mismo tamaño, un intervalo de conductividad específica desde 1 a 10⁻¹⁰ ohm⁻¹ cm⁻¹ puede ser obtenido.

El CoO no-estequiométrico es un semiconductor electrónico de tipo "p" y contiene vacancias metálicas que prevalecen como defectos reticulares, mientras la subred de oxígeno es virtualmente inalterada⁽⁹⁾. La conductividad eléctrica del CoO a altas temperaturas muestra una dependencia de la presión de oxígeno.

2.3 Propiedades físicas

Las propiedades físicas de los sólidos surgen como respuesta a un estímulo externo (fuerzas físicas). Las fuerzas físicas de que se habla son fatiga, campo eléctrico, campo magnético, temperatura, etc. La aplicación de un campo magnético produce magnetización, un campo eléctrico produce un flujo de corriente, etc. Como ejemplo de algunas propiedades baste mencionar la cinética de las transiciones de fase, la conductividad eléctrica de semiconductores y cristales iónicos, el fenómeno de luminiscencia, la fotoconductividad y el color⁽²⁵⁾.

2.3.1 Conductividad eléctrica.

La conductividad eléctrica es uno de los muchos efectos eléctricos que pueden observarse en los materiales.

La conducción eléctrica ocurre por migración a gran distancia de electrones o iones. En algunos materiales inorgánicos tanto la conducción iónica como la electrónica son apreciables; pero usualmente la conducción por uno u otro tipo de portador de carga predomina.

La medición de la conductividad eléctrica puede realizarse

utilizando métodos que emplean corriente directa (D.C) o corriente alterna (A.C). Las mediciones DC y AC constituyen métodos para investigar la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico. Una de las técnicas que utiliza corriente alterna es la espectroscopia de impedancias complejas.

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Los electrólitos sólidos son un grupo poco frecuente de materiales que tienen alta conductividad iónica con despreciable contribución de conductividad electrónica. Hay otro grupo de materiales, llamados conductores mixtos (electrónico-iónicos), que tienen alta conductividad de iones y electrones⁽²⁶⁾. Los compuestos no-estequiométricos son conductores mixtos (Bruce Wagner).

En la actualidad el desarrollo de materiales conductores de iones ha hecho del tema de la conducción iónica una de las áreas clásicas de la física-química y de la química de materiales. Paralelamente ha surgido también un gran interés tecnológico en una amplia gama de materiales cerámicos, debido a su gran potencial de uso en dispositivos tales como baterías y sensores. Los sólidos iónicos contienen defectos puntuales prácticamente a cualquier temperatura arriba de 0 K y son estos defectos los primeros responsables de la conducción eléctrica. Sin embargo, la presencia de impurezas puede introducir exceso de defectos, cuya concentración queda fijada principalmente por la composición. La presencia de defectos iónicos da origen a la

conductividad iónica. En tanto que los defectos electrónicos darán origen a la conductividad electrónica, la cual es indeseable en un buen electrólito sólido. Para que un electrólito sólido sea útil la razón de conductividad iónica a la electrónica debe ser ≥ 100 . Afortunadamente muchos sólidos iónicos contienen muy pocos defectos electrónicos y tienen una amplia banda de energía prohibida, usualmente mayor que 3 eV. Sin embargo, a temperatura elevada, los electrones en la banda de valencia podrían ser térmicamente excitados a una banda de conducción de energía mayor, produciéndose un electrón libre en la banda de conducción y un hueco en la banda de valencia, favoreciéndose la conducción electrónica.

Una de las técnicas usadas en el proceso de caracterización de electrólitos sólidos, conocidos también como conductores superiónicos, es la técnica de espectroscopia de impedancias o método AC⁽²⁷⁾.

Mediante el análisis de espectroscopia de impedancias es posible saber si los portadores de carga son electrones o iones y también es posible separar el comportamiento eléctrico de los granos cristalinos y fronteras de grano, cuando los materiales se investigan en forma de pastillas o tabletas sinterizadas⁽²⁸⁾.

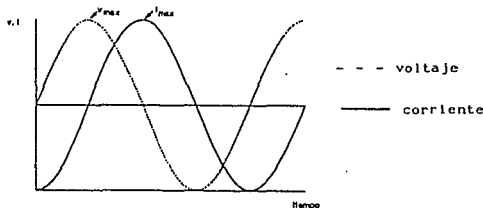
Una de las ventajas de esta técnica es que los datos experimentales pueden analizarse utilizando un modelo de circuito equivalente. Los elementos de dicho circuito representan los diversos procesos involucrados en el fenómeno de conducción. Sólo se tienen que comparar los datos experimentales, en términos

de impedancias por ejemplo, con las curvas teóricas generadas por el o los circuitos equivalentes elegidos para representar los procesos físicos que tengan lugar en el sistema que se está investigando.

La técnica AC se basa, fundamentalmente, en el análisis de la respuesta de un material frente a un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia variable, $V = V_o \text{Sen}(\omega t)$. Este método proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo.

El sistema en estudio es sometido a la aplicación de un voltaje sinusoidal de frecuencia variable, $V = V_{\max} \text{Sen}(\omega t)$, que genera un flujo de corriente sinusoidal de la misma frecuencia que el voltaje aplicado. Normalmente, la corriente no está en fase con el voltaje (es decir, $i = I_{\max} \text{Sen}(\omega t + \theta)$; donde θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente). En otras palabras, la corriente alcanza su valor máximo, I_{\max} , en un tiempo diferente al que le toma al voltaje alcanzar su valor máximo (figura 9).

FIGURA # 9. VOLTAJE SINUSOIDAL DE FRECUENCIA, V, Y LA CORRIENTE, i, RESULTANTE A TRAVÉS DE UN SISTEMA EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.



La relación entre el voltaje y la corriente se representa por un parámetro llamado *Impedancia*, Z , que se define como:

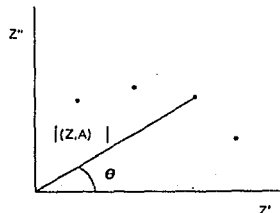
$$Z = \frac{V_{\max}}{I_{\max}} \quad 2.1$$

y es una medida de la oposición al flujo de carga en el material; en este sentido, tiene un significado análogo a la resistencia en mediciones con corriente directa. El parámetro inverso a la impedancia recibe el nombre de admitancia y es una medida de la facilidad que tiene la corriente para fluir a través del sistema. Para poder representar la relación voltaje/corriente es necesario especificar la diferencia de fase (θ) entre ellos. Dado que la impedancia, así como la admitancia, son cantidades vectoriales, pueden representarse en un plano vectorial (figura 10) donde la componente X está dada por $|(Z, A)| \cos \theta$ y la componente Y por $|(Z, A)| \sin \theta$. Haciendo una analogía con la representación de un número complejo, con las partes real e imaginaria correspondiendo a las componentes X e Y , tenemos:

$$Z^* = Z' - jZ'' \quad 2.2$$

donde $j = (-1)^{1/2}$

FIGURA 10. REPRESENTACIÓN DE LA IMPEDANCIA EN UN PLANO COMPLEJO. LOS PUNTOS REPRESENTAN VALORES DE IMPEDANCIA A UNA FRECUENCIA DADA.



El análisis de datos AC es frecuentemente realizado por el método del plano complejo. Éste consiste en graficar la parte imaginaria de Z^* , es decir Z'' , contra la parte real, Z' . Cuando se hace la representación gráfica sobre una escala lineal, los datos usualmente toman la forma de semicírculos con o sin "spikes".

Asumiendo que un puente de impedancias está siendo usado para hacer las mediciones, las lecturas obtenidas del puente corresponden a una resistencia en serie, R_s , y a una capacitancia en serie, C_s . Estas mediciones pueden ser convertidas a impedancias utilizando las siguientes relaciones: $Z^* = R_s + 1/j\omega C_s$, $Z' = R_s$ y $Z'' = 1/\omega C_s$; donde $j = (-1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f_{\max}$ (a su vez, f_{\max} es el valor de frecuencia en el máximo del semicírculo en la curva del plano complejo), $C = 1/2\pi f_{\max} R$.

Finalmente, con Z' y Z'' puede obtenerse un gráfico complejo.

Cuando se aplica un gradiente de potencial a un sólido, se produce una fuerza sobre las especies cargadas. Esta fuerza puede producir movimiento entre las especies potencialmente móviles dentro de la estructura del sólido. La velocidad máxima que podrá alcanzar una especie portadora de carga depende del equilibrio entre la fuerza generada por el campo eléctrico y la fuerza de oposición producida por la red cristalina⁽²⁹⁾.

La relación entre la velocidad final y el campo eléctrico aplicado se conoce como movilidad iónica (μ_i)

$$\mu_i = V_i / \epsilon$$

donde: V_i = velocidad de la especie i ; ϵ = campo eléctrico.

siendo ésta la propiedad de un sólo ión. Si se relaciona la

movilidad (para un sólo ión) con el número de portadores presentes en una mol de iones, se obtendrá la conductividad eléctrica por portador (σ_1)⁽²⁹⁾:

$$\sigma_1 = e/j_1 = F |Z_1| \mu_1 \rho_1$$

donde:

F = Cte. de Faraday

Z_1 = carga del portador

ρ_1 = densidad del portador

J_1 = flujo del portador

Si existen varios iones o portadores de carga, la conductividad total estará dada por la suma de las conductividades de cada portador:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales en general, es práctica común medir la conductividad de los materiales como una función de la temperatura. La conductividad viene dada por $\sigma = cq\mu$, donde c es la concentración de los iones móviles, q la carga de los iones y μ la movilidad de los iones.

Puesto que q varía poco entre electrolitos sólidos, σ será, fundamentalmente, función de c y μ . Si la movilidad es activada térmicamente, ésta queda expresada por una ecuación del tipo Arrhenius

$$\mu = \frac{qd^2v_0}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

donde q es la carga del ión, d la distancia del "salto", ν_0 la frecuencia vibracional del ión en su sitio de la red, ΔG_m la barrera de energía libre para migración de iones y k la constante de Boltzman⁽²⁷⁾.

La movilidad, μ , está relacionada al coeficiente de difusión iónico, D , por la relación de Nernst-Einstein:

$$\mu = qD/kT$$

por lo que

$$\sigma = \frac{q^2 d^2 \nu_0 C}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

sacando logaritmo natural a la ecuación anterior obtenemos:

$$\sigma = A \exp(-\Delta G_m/kT)$$

que es la ecuación de una línea recta con ordenada al origen ($\ln A$) y pendiente igual a $(-\Delta G_m/kT)$; de donde se puede calcular la energía de activación, que es una medida de la barrera de energía que las partículas tienen que vencer para poder migrar a través del sólido.

Dicha ecuación sigue un proceso de conducción iónica térmicamente activado⁽²⁷⁾.

2.3.2 COLOR^(9, 30, 38).

El color es aquel aspecto de la apariencia de los objetos, al interaccionar con la luz, que depende de la composición espectral de la energía radiante al alcanzar la retina del ojo humano y de su distribución temporal y espacial (Dean B. Judd)⁹. Quince son las causas que producen el color de los objetos y todas ellas

implican la excitación de electrones; incluyendo la absorción selectiva y emisión de luz, así como su reflexión, deflexión y dispersión.

A continuación se mencionan las causas del color agrupándolas según el fenómeno físico involucrado:

Vibraciones y excitaciones simples

- 1.- Incandescencia
- 2.- Excitación gaseosa
- 3.- Vibraciones y rotaciones

Transiciones involucrando efectos de campo ligando

- 4.- Elementos de transición presentes, como componentes mayoritarios, en diversos compuestos
- 5.- Elementos de transición presentes, como impurezas, en diversos compuestos

Transiciones entre orbitales moleculares

- 6.- Compuestos orgánicos
- 7.- Transferencia de carga

Transiciones involucrando bandas de energía

- 8.- Metales
- 9.- Semiconductores puros
- 10.- Semiconductores activados o dopados
- 11.- Centros de color

Optica física y geométrica

- 12.- Refracción dispersiva, Polarización
- 13.- Dispersión
- 14.- Interferencia

15.- Difracción

Brevemente se comenta el caso particular del color producido por la presencia de metales de transición.

Se denominan compuestos idiocromáticos aquellos en los que los elementos de transición están presentes como componentes esenciales y mayoritarios. Aquellos que contienen elementos de transición a nivel de impurezas reciben el nombre de compuestos alocromáticos.

El color de muchos minerales, pinturas, pigmentos, etc. (causado por la presencia de iones metálicos de transición con electrones desapareados en los orbitales d o f) proviene de la excitación electrónica sobre el elemento de transición mismo. Dicha excitación involucra transiciones entre orbitales "d" produciendo absorción de luz.

No siempre podemos deducir a partir de la composición de un compuesto la causa de su color. Así, un compuesto de cobre puede contener sólo iones Cu^{1+} con los orbitales 3d llenos y el color no es causado por las absorciones 3d; el color puede entonces ser debido a una impureza alocromática tal como cobalto.

Por otra parte, compuestos que contienen metales de transición también pueden deber su color a un mecanismo de transferencia de carga o a la presencia de centros de color⁽⁹⁾.

El color de una sustancia está determinado por el espectro de absorción en la región visible del espectro electromagnético. El espectro de absorción de compuestos inorgánicos coloreados muestra en muchos casos una o dos bandas en el visible; algunas

veces compuestas de varias bandas mas angostas superpuestas. La intensidad del color también depende del ancho de la banda. Algunos colores, por ejemplo un verde intenso, aparece sólo cuando hay al menos 2 bandas en el visible.

En los compuestos cristalinos tales como óxidos, hidróxidos y sales anhidras, los iones metálicos están coordinados en el cristal con un cierto número de iones cargados negativamente. Para la discusión de la absorción de luz, basta considerar como una aproximación la primera esfera de coordinación.

En un compuesto iónico ideal el espectro total está formado por el espectro de cada uno de los iones. Para iones metálicos con una capa s, p, o d llena, el primer nivel de energía excitado es muy alto, por lo que la absorción de luz ocurre sólo en el ultravioleta lejano.

La energía necesaria para excitar un electrón es mucho menor para iones no metálicos cargados negativamente que para iones metálicos positivos. Así, el espectro de absorción de haluros alcalinos en la región ultravioleta es atribuido a los iones haluro. La energía absorbida es usada para transferir un electrón del haluro al ión metálico. Por lo anterior el espectro es llamado un espectro de transferencia de carga.

Bajo la influencia de iones metálicos de transición, el espectro de transferencia de carga de los iones haluro y calcogenuro puede ser desplazado hacia el visible dando compuestos coloreados.

En compuestos de iones metálicos de transición y iones oxígeno o haluros, el espectro total puede estar compuesto del espectro del

ión metálico y el espectro de transferencia de carga del ión no metálico.

Para iones metálicos de transición y iones lantánidos y actínidos la diferencia de energía entre el estado basal y los estados excitados es mucho menor y las transiciones desde el primero a los últimos puede ocurrir a través de absorción de luz en la región visible. En un campo eléctrico, el estado basal de un ión metálico con una capa "d" incompleta puede desdoblarse en dos o tres niveles. Así, un ión metálico de transición situado en un campo de iones negativos, en cristales iónicos, tiene más posibilidades para transiciones electrónicas que el ión aislado.

El color en la mayoría de los pigmentos inorgánicos y minerales es debido a espectros de transferencia de carga y/o de transiciones d-d principalmente de metales de transición 3d.

El ión cobre (II) desplaza las bandas de transferencia de carga del O^{-2} , Cl^{-} y Br^{-} hacia el visible. El color que presentan los compuestos de Cu (II) con los aniones mencionados es debido a la banda de la transición d-d y a la de transferencia de carga.

El CuO es café muy oscuro. La transición d-d y el espectro de transferencia de carga de este compuesto se superponen y es difícil conseguir un espectro de absorción representativo. El color es casi exclusivamente dado por las bandas de transferencia de carga.

El MnO es verde. El diagrama de Orgel del Mn^{+2} es muy parecido al del Fe^{+3} . Las dos bandas presentes correspondientes a la transición del estado basal a los niveles ${}^4T_{1g}$ y ${}^4T_{2g}$ están en el

visible con el máximo en el azul-violeta y en el amarillo, respectivamente. Preparaciones de MnO con partículas muy pequeñas se oxidan en la superficie al contacto con oxígeno y pasan al color negro. La capa superficial tiene estructura tipo sal de roca (como el bulto), pero contiene iones Mn^{+3} y posiblemente también Mn^{+4} y un número correspondiente de "huecos" sobre los sitios de iones Mn^{+2} . La fuerte absorción de luz sobre el espectro visible total es debido a las transiciones de transferencia de carga⁽³⁰⁾.

2.4 ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

Se llevó a cabo la revisión bibliográfica correspondiente en Chemical Abstracts y en el archivo de datos del International Center for Diffraction Data (ICDD) hasta el año de 1992 y se verificó que los óxidos del tipo $Li_2M_2SnO_4$ ($M^{2+} = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb$) no han sido sintetizados.

El primer antecedente descrito es la síntesis del Li_2MgZrO_4 ⁽¹⁾ con una estructura con celda unitaria tetragonal de $LiFeO_2-\alpha$ pero con Mg^{2+} y Zr^{4+} desordenados sobre los sitios de Fe^{3+} . Los autores consultados plantean la posibilidad de que en las familias de óxidos que tienen estructura tipo cloruro de sodio puedan existir varias secuencias de orden catiónico en su estructura, formando así fases que contengan más de un catión. Esto último es el caso de los compuestos de nuestro interés.

Durante la revisión bibliográfica se encontró también descrita la síntesis de la familia de fases Li_2MXO_4 ($M^{2+} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni,$

Cu, Zn; X^{4+} = Zr, Hf) con estructura de LiFeO_2 - α y estructuras relacionadas³⁹. Se informa que una gran familia de nuevas fases con la estructura del LiFeO_2 - α fueron sintetizadas. No se presentaron evidencias, de los patrones de difracción de rayos X, de una superestructura que pudiera indicar orden catiónico.

En las estructuras de las fases anteriores, las longitudes de enlace metal-oxígeno para los metales involucrados son similares (2.05 a 2.18 Å) y por lo tanto el desorden es posible sin provocar gran distorsión de la red cristalina. Las fuerzas directrices parecen estar asociadas con una distorsión cooperativa de Jahn-Teller donde participan iones d^8 y d^9 , especialmente para el caso de los iones de cobre y níquel.

Así, simultáneamente se publicaron los resultados de la medición de propiedades dieléctricas de la familia de óxidos del tipo Li_2MXO_4 (M^{+2} = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X^{4+} = Zr, Hf)²⁸. El interés de los autores en la determinación de las propiedades físicas de estos compuestos se origina de la posibilidad de que estas propiedades se modifiquen cuando las distintas parejas, M^{+2}/X^{4+} , de cationes se encuentren ocupando estadísticamente los sitios de Fe^{+3} en LiFeO_2 - α de los compuestos Li_2MXO_4 .

Por otro lado, usando la técnica de impedancias complejas (método AC) investigaron las propiedades eléctricas de la nueva familia de fases Li_2ABO_4 : A = Zn, Mg, Fe, Co; B = Zr, Hf y la posibilidad de comportamiento ferroeléctrico de esos materiales. La conclusión a la que llegaron fué que los nuevos óxidos son materiales que presentan principalmente propiedades

dieléctricas⁽²⁸⁾.

La unión $\text{Li}_2\text{SnO}_3\text{-MgO}$ ha sido investigada como parte de un programa continuo que involucra la formación de compuestos, soluciones sólidas, fenómeno de orden-desorden y equilibrio de fases en sistemas de óxidos con estructura tipo cloruro de sodio y estructuras relacionadas. Los autores reportan la formación de un óxido nuevo, $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$, y la existencia de dos regiones de soluciones sólidas⁽³¹⁾.

A partir de la síntesis del compuesto $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$, quedó abierta la posibilidad para una investigación amplia de síntesis y caracterización de compuestos que pudieran integrar una familia completa del tipo Li_2MSnO_4 .

Por otro lado, no se encontraron reportados⁽³²⁾ los diagramas binarios $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MO}$ ni los ternarios $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{MO}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn).

3.

PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y equipo utilizados:

Reactivos: Li_2CO_3 (Aldrich, 99%), SnO_2 (Monterrey, 99.5% y Aldrich, 99.9%), CuO (Analar; 99.999%), CoCO_3 y NiCO_3 (Baker, 99.5%), ZnO (Analar, 99.999%) y MnO (Analar, 99.999%).

Materiales: mortero de ágata, crisoles y láminas de platino, picnómetro, lámina de oro, pasta de oro.

Equipo:

difractómetros:

1) Philips, modelo PW1050/25 (DEPg. Facultad de Química, UNAM).

Radiación de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

Detector: proporcional de flujo.

Monocromador: grafito.

2) Siemens, modelo D500 (Instituto de Materiales, UNAM)

Precisión del goniómetro ($\theta/2\theta$) ± 0.005

Detector de centelleo

Monocromador: grafito pirolítico.

Calibrado con Si como estándar externo.

Radiación de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

3) Siemens, modelo D5000 (Instituto de Física, UNAM)

Precisión del goniómetro ($\theta/2\theta$) ± 0.005

Detector de centelleo

Monocromador: grafito pirolítico.

Equipo calibrado con estándar externo utilizando Si.

Radiación de Cu ($K_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

IBM PC con procesador 80486

muflas: Lindberg, modelo 51333 y Carbolite, modelo CTF 15/50.

Las mediciones eléctricas se realizaron con el siguiente equipo:

Analizador de impedancias HP4192A conectado a una microcomputadora HP85, y mufla de construcción casera (utilizada para la medición de la conductividad eléctrica como función de la temperatura).

3.1 MÉTODOS DE SÍNTESIS.

En la actualidad existe una gran variedad de métodos de síntesis para preparar sólidos cristalinos (métodos cerámicos, métodos químicos, métodos a alta presión, técnicas de arco, deposición química en fase de vapor, etc.).

El método de síntesis utilizado en este trabajo fué el de reacción directa en estado sólido. Las reacciones en estado sólido difieren de las reacciones en estado líquido y gaseoso debido a que la reactividad química, en estado sólido, está determinada, entre otros factores, por la estructura cristalina y los defectos estructurales de los sólidos; más que por la reactividad química intrínseca de los constituyentes.

Las reacciones en estado sólido se clasifican en las siguientes categorías¹⁴: i) sólidos \longrightarrow productos, como en las reacciones de descomposición y polimerización; ii) sólido + gas \longrightarrow productos, como en las oxidaciones; iii) sólido + sólido \longrightarrow productos, como en la formación de óxidos complejos a partir de componentes simples, iv) sólido + líquido \longrightarrow productos, como en las reacciones de intercalación y v) reacciones de superficies sólidas.

Entre los factores que afectan las reacciones en estado sólido encontramos: el tamaño de partícula, la atmósfera gaseosa,

aditivos extraños, etc.

3.1.1 REACCIÓN DIRECTA EN ESTADO SÓLIDO (CASO iii)

Dos sólidos pueden reaccionar completamente en estado sólido originando productos sólidos. Reacciones de este tipo ocurren entre sólidos inorgánicos como óxidos, haluros, carbonatos, sulfuros, etc. y se dividen en 2 categorías: I) reacciones de adición (ejemplo, $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4$) y II) reacciones de intercambio (ejemplo, $\text{ZnS} + \text{CdO} \longrightarrow \text{CdS} + \text{ZnO}$).

La reacción directa en estado sólido consiste en moler las cantidades correspondientes de los reactantes (previamente calcinados) en un mortero (generalmente de ágata) adicionando diferentes vehículos, por ejemplo acetona, para formar una pasta con la finalidad de favorecer el contacto en húmedo entre las partículas reaccionantes y por lo tanto la reacción, misma que también se ve favorecida al tener un tamaño de partícula más pequeño logrado con la molienda. La mezcla, una vez que se ha evaporado completamente la acetona, es sometida a diferentes tratamientos térmicos hasta completar la reacción.

Metodología:

La síntesis de una familia de óxidos complejos nuevos de fórmula Li_2MSnO_4 ($M^{+2} = \text{Ni, Co, Cu, Mn y Zn}$), a partir de cantidades equimolares de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \text{MO}$; así como la del Li_2SnO_3 , a partir de cantidades equimolares de $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{SnO}_2$, se realizaron por reacción directa en estado sólido (tipo iii-I).

La mezcla equimolecular de Li_2CO_3 y SnO_2 fué sometida a $650^\circ\text{C}/12$ hrs. para la descarbonatación del carbonato de litio y

posteriormente, previa molienda, se trató a $650^{\circ}\text{C}/72$ hrs. para la síntesis propiamente dicha del Li_2SnO_3 . Se utilizó la tarjeta 31-761 del JCPDS-ICDD³³ para confirmar que el Li_2SnO_3 había sido obtenido. Una vez asegurado lo anterior se procedió a preparar diferentes mezclas de Li_2SnO_3 y óxidos metálicos divalentes (MO) en diferentes proporciones estequiométricas. Después de homogeneizar las muestras se llevaron a reacción en crisoles de platino sometiénolas a diferentes tratamientos térmicos en intervalos de tiempo que fueron desde unas horas hasta varios días.

Las condiciones óptimas de reacción fueron encontradas a base de pruebas con diversas combinaciones de variables (temperatura, tiempo, velocidad de enfriamiento, etc.).

La velocidad de enfriamiento para los productos de los tratamientos térmicos fué de tres tipos:

- 1) Enfriamiento normal; es decir, se saca el crisol de la mufla y se deja enfriar hasta que alcance la temperatura ambiente.
- 2) Enfriamiento lento; en éste, se baja la temperatura del horno lentamente (por ejemplo, 50°C cada hora o cada media hora) y la muestra se saca hasta que el mismo se encuentra a temperatura ambiente.
- 3) Enfriamiento brusco. La muestra que se quiere enfriar bruscamente debe estar en un sobre de platino bien cerrado. Este se saca de la mufla (que está a la temperatura a la que se ha efectuado el tratamiento térmico) e inmediatamente se deja caer en mercurio (que ha sido previamente enfriado en hielo). Se requiere que el paso de una temperatura a otra sea en el menor

lapso posible. Para cumplir con lo anterior se debe trabajar en muflas verticales.

Los sistemas estudiados son los siguientes:

- i) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$
- ii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$
- iii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$
- iv) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$
- v) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$

mismos que serán revisados de manera independiente.

En todos los casos se presentan, en forma de tabla, las composiciones estudiadas expresadas tanto en fracción molar como en porcentaje en mol del óxido metálico correspondiente, así como la relación molar de los óxidos para el sistema ternario ($\text{MO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2$).

Para los sistemas con cobalto y níquel la descarbonatación de los respectivos carbonatos (que fueron los reactantes ocupados para la obtención del óxido metálico correspondiente) se llevó a cabo "in situ" en las reacciones de síntesis.

La medición de densidad, en los compuestos nuevos encontrados, se realizó por el método picnométrico (desplazamiento de tetracloruro de carbono) y el cálculo de la densidad teórica, D_{cal} , a partir de los datos obtenidos por difracción de rayos X.

- i) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$

Debido a que tanto el Li_2SnO_3 como el CoO , que son los extremos del sistema en estudio, presentan el mismo tipo de estructura con secuencia de ordenamiento catiónico en el caso del Li_2SnO_3 y con

tamaños de octaedros similares (tabla 2.4) podemos esperar la formación de solución sólida o de compuestos nuevos.

Por otro lado, el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MgO}^{(31)}$ relacionado con el nuestro presenta la formación de un óxido complejo, de fórmula $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$, además de 2 soluciones sólidas. Lo anterior confirma la posibilidad de formación de compuestos nuevos o de soluciones sólidas, en el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$, dado que la distancia Mg-O es comparable a la distancia Co-O.

Las composiciones preparadas para este sistema, a partir de Li_2SnO_3 y CoO, se muestran en la tabla # 3.1.

Tabla 3.1 COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$.

COMPOSICION			(moles) CoO-Li ₂ O-SnO ₂		
X	% en mol Li ₂ SnO ₃ - CoO				
0.8636	5	95	19	1	1
0.7500	10	90	9	1	1
0.5714	20	80	4	1	1
0.4375	30	70	7	3	3
0.3333	40	60	3	2	2
0.2500	50	50	1	1	1
0.2143	55	45	9	11	11
0.1818	60	40	2	3	3
0.1522	65	35	7	13	13
0.1429	66.6	33.3	1	2	2
0.1250	70	30	3	7	7
0.1000	75	25	1	3	3
0.0769	80	20	1	4	4
0.0555	85	15	3	17	17
0.0357	90	10	1	9	9

x = fracción molar de CoO.

Las composiciones con $x = 0.8636, 0.75, 0.25, 0.1429$ y 0.0769 fueron preparadas por duplicado, siguiéndose diferentes rutas térmicas. La composición con $x = 0.1429$ fué preparada también a partir de 3 óxidos ($\text{CoO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{SnO}_2$).

Se realizó el cálculo del parámetro de red en el intervalo de composición de x de 0.5714 a 0.333 para verificar si se cumple con la ley de Vegard.

ii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$

Sabemos que el Li_2SnO_3 , en su polimorfo con superestructura de NaCl , es isoestructural con el Li_2TiO_3 y que éste con CuO forma solución sólida extensa a altas temperaturas³⁴. Es viable, entonces, pensar que también el Li_2SnO_3 forme solución sólida frente al catión Cu^{2+} . Aún cuando el Li_2SnO_3 y el CuO no tienen el mismo grupo espacial ni el mismo sistema cristalino (tablas 2.2 y 2.3), ambos poseen una red distorsionada de empaquetamiento cúbico compacto y además el Li^{1+} y el Cu^{2+} son iones de tamaño similar (tabla 2.4). Por lo anterior, las condiciones para la formación de solución sólida están dadas.

Con respecto a la posible formación de una fase nueva, en el estudio reportado sobre la síntesis de 13 óxidos nuevos³⁹ de fórmula Li_2ABO_4 , quedó abierta la posibilidad de síntesis de nuevos compuestos, de la misma fórmula, cambiando el ión B^{4+} . En nuestro caso $\text{B}^{4+} = \text{Sn}$ y particularmente $\text{A}^{2+} = \text{Cu}$.

El objetivo particular para el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$ fué investigar la posible formación de solución sólida en el Li_2SnO_3 , por la sustitución de Li^{1+} por Cu^{2+} , a semejanza de lo que ocurre

en el sistema $\text{Li}_2\text{TiO}_3 - \text{CuO}$ o bien la formación de un compuesto nuevo y su posible polimorfismo.

Las composiciones, preparadas a partir de Li_2SnO_3 y CuO , para este sistema se muestran en la tabla # 3.2.

Tabla 3.2 COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$.

COMPOSICION		(moles) $\text{CuO-Li}_2\text{O-SnO}_2$			
X	% en mol $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$				
0.5714	20	80	4	1	1
0.3333	40	60	3	2	2
0.2894	45	55	9	9	11
0.2500	50	50	1	1	1
0.1818	60	40	2	3	3
0.0769	80	20	1	4	4

x = fracción molar de CuO

Las composiciones con $x = 0.5714$ y 0.25 se prepararon 2 y 3 veces, respectivamente, y se trabajaron siguiendo diferentes caminos térmicos. La composición $x = 0.25$ se preparó también a partir de 3 óxidos ($\text{CuO} + \text{Li}_2\text{O} + \text{SnO}_2$).

iii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$

Aún cuando la zincita no tiene una estructura cúbica, podemos esperar cosas semejantes a los anteriores sistemas ya que el ión Zn es de tamaño similar al de los cationes Co , Ni , Cu y Mn (tabla 2.4). Para este sistema se prepararon, a partir de Li_2SnO_3 y ZnO , mezclas de composición (tabla 3.3):

Tabla 3.3 · COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$ A PARTIR DE 2 ÓXIDOS Y TRATADAS TÉRMICAMENTE EN FORMA DE POLVO.

COMPOSICION			(moles) $\text{ZnO-Li}_2\text{O-SnO}_2$		
X	% en mol $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$				
0.5714	20	80	4	1	1
0.3333	40	60	3	2	2
0.2500	50	50	1	1	1
0.2143	55	45	9	11	11
0.1818	60	40	2	3	3

x = fracción molar de ZnO.

La composición con $x = 0.25$ se preparó 3 veces y se siguieron diferentes rutas térmicas. Luego de detectar pérdidas de litio a través de la identificación de los correspondientes difractogramas; en una segunda etapa de experimentos se prepararon, a partir de 3 óxidos ($\text{ZnO-Li}_2\text{O-SnO}_2$), las siguientes composiciones:

Tabla 3.4 COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$ A PARTIR DE 3 ÓXIDOS Y TRATADAS TÉRMICAMENTE EN FORMA DE PASTILLA.

COMPOSICION			(moles) $\text{ZnO-Li}_2\text{O-SnO}_2$		
X	% en mol $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$				
0.0357	90	10	1	9	9
0.0769	80	20	1	4	4
0.1250	70	30	3	7	7
0.1818	60	40	2	3	3
0.2500	50	50	1	1	1
0.3333	40	60	3	2	2
0.4375	30	70	7	3	3

x = fracción molar de ZnO.

De estas composiciones se hicieron pastillas de la mezcla fresca (previa descarbonatación del Li_2CO_3 ; la presión usada: 9 toneladas métricas por cm^2 , 5 min.). Las mismas fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos cubiertas con polvo de su misma misma composición. Después de cada tratamiento térmico se sacó difracción de rayos X tanto del polvo que embebió a la pastilla como de polvo proveniente de la pastilla (después de cada tratamiento térmico se molió un trozo de ella).

Antes y después de cada tratamiento térmico, se checkaron los pesos para saber si había pérdida de materia reaccionante.

iv) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$

Las composiciones preparadas, a partir de Li_2SnO_3 y NiO , para este sistema se presentan en la tabla # 3.5.

Tabla 3.5 COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$.

COMPOSICION		(moles) $\text{NiO-Li}_2\text{O-SnO}_2$		
X	% en mol $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$			
0.5714	20 80	4	1	1
0.5000	25 75	15	5	5
0.2500	50 50	1	1	1
0.1000	75 25	1	3	3

x = fracción molar de NiO .

La composición con x = 0.25 se preparó por duplicado y se siguieron 2 caminos térmicos diferentes.

v) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$

Para este sistema sólo se preparó una composición ($x = 0.25$) y se hizo por duplicado; variando los caminos térmicos.

Tabla 3.6 COMPOSICIÓN ESTUDIADA EN EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$.

COMPOSICION		(moles) $\text{MnO-Li}_2\text{O-SnO}_2$		
X	% en mol $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$			
0.2500	50 50	1	1	1

x = fracción molar de MnO.

3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

3.2.1 Caracterización por difracción de rayos X.

El seguimiento de reacción, así como la caracterización de nuevos productos, se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos.

3.2.2 Caracterización cristalográfica.

La caracterización cristalográfica y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria se llevaron a cabo con auxilio de los programas de computación TREOR 90p, para la adjudicación automática de los índices de Miller a las reflexiones de un diagrama de polvos obtenido por difracción de rayos X, y el programa PARAMETROS para el cálculo preciso de los parámetros de la celda unitaria. El difractograma utilizado para la asignación de los índices de Miller se registró con las siguientes condiciones experimentales: 30 KV, 25 mA y registro punto a punto con paso de 0.02° . Las distancias interplanares,

"d", fueron medidas usando silicio como estándar externo.

El programa Treor 90p es un método matemático de prueba y error que nos permite a partir de un patrón de difracción por el método de polvos, obtener los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria así como los índices de cada reflexión⁽³⁵⁾.

Para el cálculo, se alimenta el programa con los valores de las distancias interplanares, con sus correspondientes intensidades relativas, de las primeras 23 líneas exactamente medidas y bien definidas en el difractograma. La determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria y sus respectivos errores se efectuó utilizando el programa PARAMETROS. Para ésto se eligen 4 reflexiones según las sugerencias de selección de las reflexiones para la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria^(35,36).

Los cálculos se realizaron en una IBM PC con procesador 80486.

3.2.3 Caracterización eléctrica.

La medición de la conductividad eléctrica se llevó a cabo usando la técnica de impedancias complejas AC. Las mediciones se realizaron en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, desde 106 hasta 612°C. El voltaje aplicado fué 1 volt.

Con polvo del compuesto nuevo de cobre ($\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$) se hizo una pastilla (6 toneladas métricas por 10 min.) la cual fué sinterizada a 1000°C por 22 horas. A cada lado de la pastilla se colocaron unos electrodos de lámina de oro; los mismos fueron pegados con pasta de oro. Con el fin de evaporar por completo el disolvente de la pasta, la pastilla se calentó a 600°C por 3

horas. Una vez que ésta se enfrió, se conectaron los electrodos de oro a las terminales (electrodos) del analizador de impedancias. Después de esto se procedió a medir la conductividad eléctrica, de temperatura ambiente hasta 612°C y después en el enfriamiento, cada 20°C (aproximadamente). Entre cada medición se dejó estabilizar la temperatura del horno por un periodo de una hora.

IV.

Resultados y Discusión

El apéndice A contiene los diagramas ternarios: $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{MO}$ ($\text{M}^{2+} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ y Zn). Cada uno muestra la unión binaria $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MO}$ y en ella se presentan las composiciones que para cada sistema en particular fueron estudiadas. En las uniones binarias $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} - \text{MO}$ y $\text{SnO}_2 - \text{MO}$ se han marcado los correspondientes compuestos reportados en la literatura.

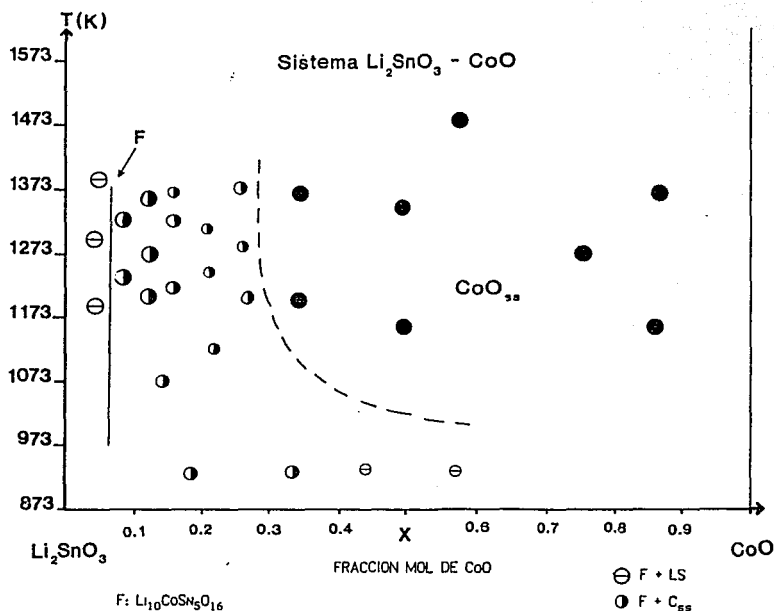
En el apéndice B se encuentran las tablas que condensan los resultados de los tratamientos térmicos para cada uno de los sistemas estudiados.

1) Sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$

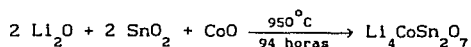
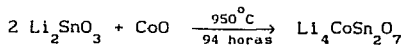
El análisis de los difractogramas de rayos X (apéndice B, tabla # 1) de todas las composiciones estudiadas, pone en evidencia la formación de una región amplia de solución sólida en el intervalo de composición con x de 0.28 a 1.0; asimismo existe la formación de un compuesto nuevo. Con los resultados obtenidos fué posible la elaboración de un diagrama binario preliminar para el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$ (figura 1). En este diagrama se ha hecho la representación gráfica de la composición (expresada en fracción molar de CoO , x) vs. temperatura.

Del primer análisis de los difractogramas se pensó que en la composición de $x = 0.1429$ (que corresponde al 66.6% en mol de Li_2SnO_3 y 33.3% de CoO) se encontraba presente, como una fase pura, un compuesto nuevo (color verde militar). Se preparó entonces la misma composición pero a partir de 3 óxidos (Li_2O ,

Figura 1. DIAGRAMA PRELIMINAR BINARIO DEL SISTEMA Li_2SnO_3 - CoO .



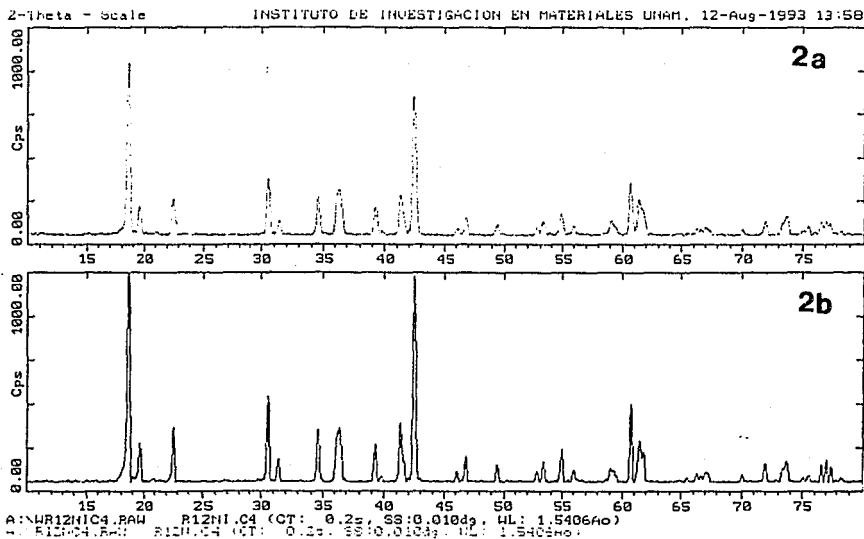
SnO_2 , CoO) y se obtuvo el mismo resultado. La estequiometría de la fase resultante, en caso de ser una fase pura, a partir de 2 y 3 óxidos se expresa mediante las siguientes reacciones:



De los difractogramas de la figura 2 se observa que el producto

de la composición con $x = 0.1429$ se sintetiza igual a partir de 2 ó 3 óxidos; pero cristaliza mejor a partir de 2 óxidos ($\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \text{CoO}$) en las mismas condiciones de reacción.

FIGURA 2. DIFRACTOGRAMAS CORRESPONDIENTES A $x = 0.1429$.
2a) a partir de 3 óxidos; 2b) a partir de 2 óxidos.



El $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$ (producto del tratamiento a 950°C y 94 horas, a partir de 3 óxidos) se trató, por separado, a 950°C (2 horas) y 1050°C (2 horas) y los polvos resultantes se enfriaron

bruscamente en mercurio. Ambos productos mostraron el mismo patrón de difracción que el que se muestra en la figura 2 pero son de color cocoa (figuras 3 y 3A). Al someter éstas muestras a 800°C por 244 horas vuelven a ser de color verde militar y el difractograma es nuevamente el mismo (figuras 4 y 4A).

FIGURA 3. DIFRACTOGRAMAS PARA $x = 0.1429$ (a partir de 3 óxidos). 3a) tratamiento a 950°C, 3b) tratamiento a 1050°C (ambos con enfriamientos bruscos).

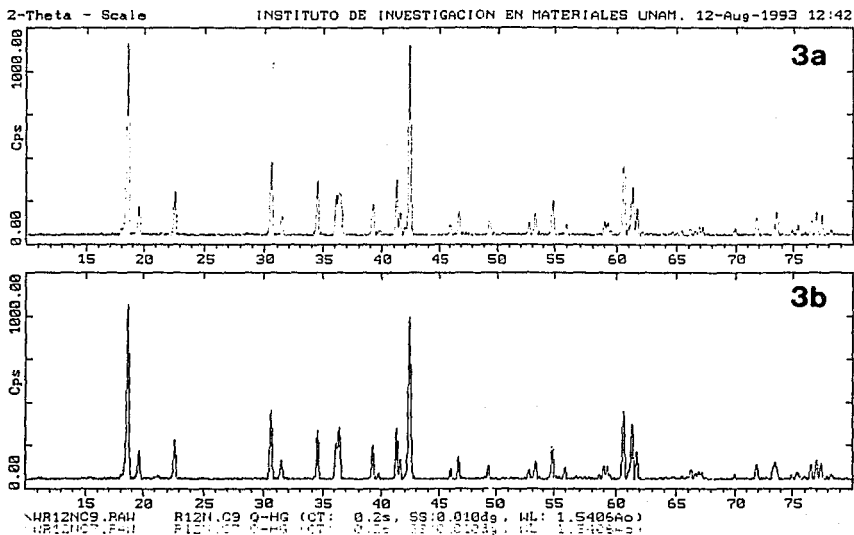


FIGURA 3A. POLVO COLOR COCOA DE COMPOSICIÓN: $x = 0.1429$
DESPUÉS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 950°C ó 1050°C .

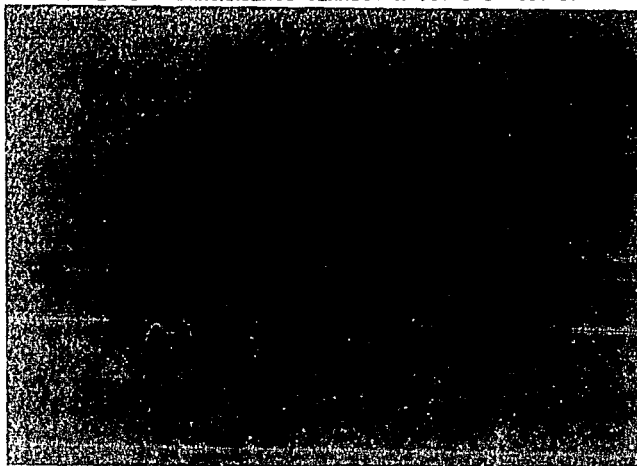


FIGURA 4A. POLVO COLOR VERDE MILITAR DE COMPOSICIÓN: $x = 0.1429$,
PRODUCTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO A 800°C (POSTERIOR AL
TRATAMIENTO A 950 ó 1050°C)

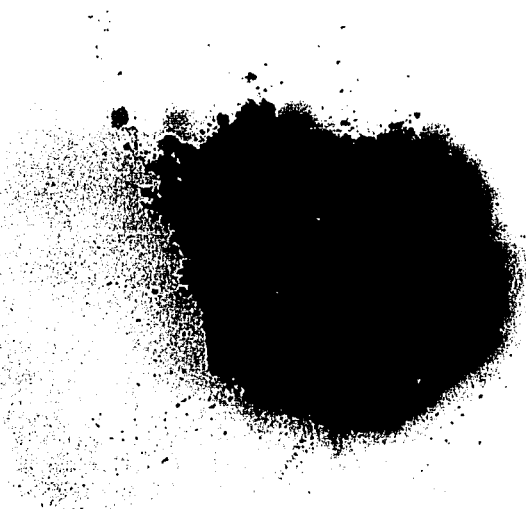
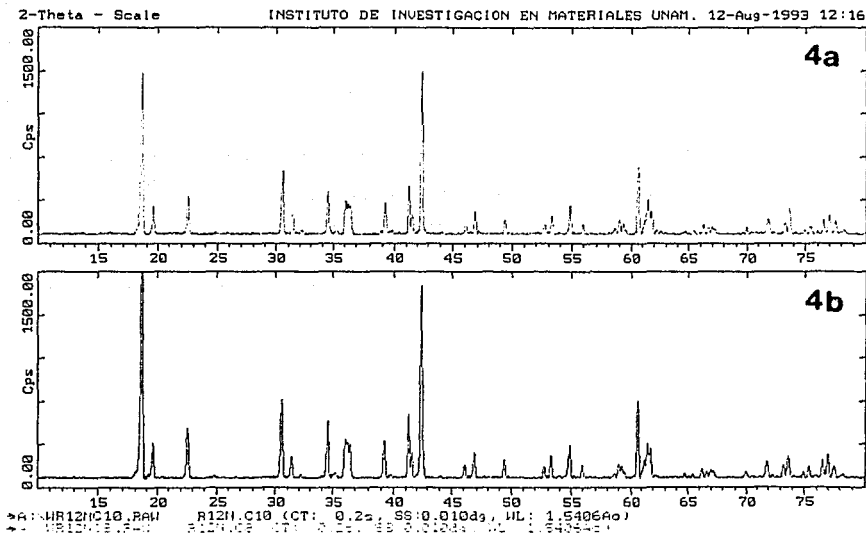


FIGURA 4. DIFRACTOGRAMAS PARA $x = 0.1429$ (A PARTIR DE 3 ÓXIDOS). 4a) PRODUCTO DE 800°C; DESPUÉS DE 950°C y 4b) PRODUCTO DE 800°C; DESPUÉS DE 1050°C.

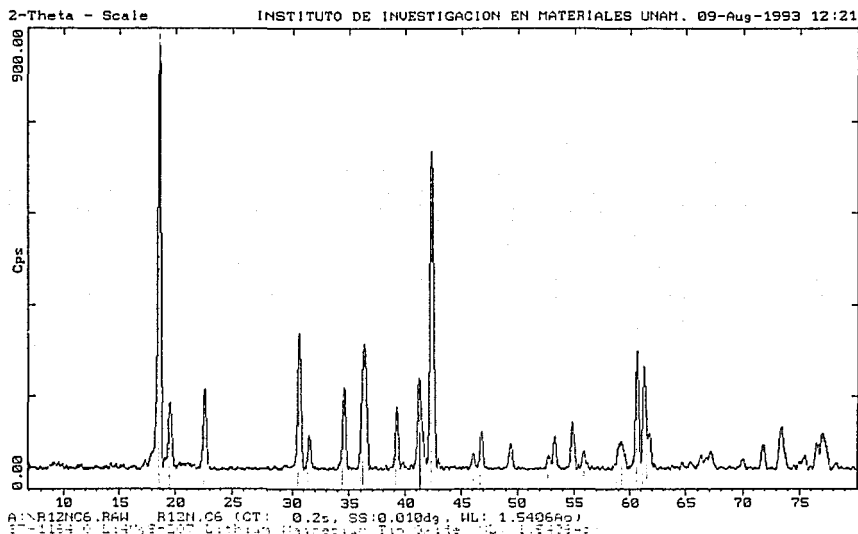


Se comparó el difractograma del óxido $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$ con el del óxido $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$ (figura # 5) y debido a la gran similitud de los valores, tanto de distancia interplanar como de intensidad relativa (tabla # 4), se pensó que el óxido $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$ era una fase pura y además isoestructural con el óxido $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$.

TABLA 4.1. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X PARA LAS
COMPOSICIONES CON $x = 0.0769$ y 0.1429 Y PARA $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$.

Patrones de difracción de rayos X (DRX) de las composiciones con x:				Patrón de DRX del $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$	
0.0769		0.1429		d (Å)	I/I ₀
d (Å)	I/I ₀	d (Å)	I/I ₀		
4.7770	100	4.7780	100	4.7739	100
4.5397	15	4.5397	18	4.5529	13
3.9462	17	3.9423	19	3.9464	21
2.9283	31	2.9283	29	2.9302	32
2.8498	9	2.8503	9	2.8544	10
2.5971	14	2.5972	18	2.5981	20
2.4893	13	2.4888	16	2.4899	15
2.4766	14	2.4693	21	2.4812	12
2.2981	13	2.2971	13	2.2989	12
		2.2673	2	2.2660	3
2.1881	14	2.1885	17	2.1866	16
2.1730	8	2.1716	8	2.1805	12
2.1301	40	2.1319	51	2.1314	20
1.9703	4	1.9706	4	1.9704	4
1.9393	7	1.9401	8	1.9433	8
1.8449	5	1.8445	5	1.8446	6
1.7347	3	1.7362	3	1.7350	4
1.7185	7	1.7185	7	1.7208	6
1.6720	8	1.6734	9	1.6723	12
1.6445	4	1.6443	4	1.6439	4
1.5664	6	1.5658	5	1.5692	10
1.5588	4	1.5596	5	1.5629	7
1.5265	20	1.5267	20	1.5255	25
1.5125	7	1.5118	19	1.5138	4
1.5025	7	1.5018	8	1.5042	17

FIGURA 5. SUPERPOSICIÓN DE LOS DIFRACTOGRAMAS DE LOS
 ÓXIDOS $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$ y $\text{Li}_4\text{MgSn}_2\text{O}_7$. EL PATRÓN EN LÍNEAS
 CONTINUAS CORRESPONDE AL COMPUESTO DE MAGNESIO.



Al tratar de indexar el difractograma del óxido complejo $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$, utilizando el programa TREOR 90p, no fué indexada la distancia interplanar con valor igual a 2.4693 Å e $I/I_0 = 21$ (tabla # 4.2). Lo anterior hizo sospechar que la fase $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$ no era una fase pura. El análisis, de la fase $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$, por microscopía electrónica de transmisión reveló que posiblemente la misma es la mezcla de dos fases: una monoclinica y una cúbica.

TABLA 4.2 ÍNDICES DE MILLER, OBTENIDOS CON
EL PROGRAMA TREOR90p, DE LA FASE $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$.

Patrón de difracción de rayos X (DRX) e índices de Miller del $\text{Li}_4\text{CoSn}_2\text{O}_7$				
d (Å)	I/I _o	h	k	l
4.778	100	-1	1	1
4.5397	18	2	0	0
3.9423	19	0	0	2
2.9283	29	2	1	1
2.8503	9	1	2	0
2.5972	18	-1	1	3
2.4888	16	2	0	2
2.4693	21	.	.	.
2.2971	13	3	1	1
2.2673	2	4	0	0
2.1885	17	-2	0	4
2.1319	51	3	2	0
1.9706	4	0	0	4
1.9401	8	-1	3	1
1.8445	5	2	1	3
1.7362	3	-1	2	4
1.7185	7	-3	3	1
1.6734	9	-2	1	5
1.6443	4	-1	3	3
1.5658	5	5	1	1
1.5596	5	3	3	1
1.5267	20	1	2	4
1.5118	19	6	0	0

Una evidencia de que dicha fase no es pura es la ausencia de índices para la reflexión con valor de distancia interplanar igual a 2.4693.

Un nuevo análisis del conjunto de difractogramas, de las composiciones en el intervalo de $x = 0.1429 - 0.0357$ y centrando la atención de 61 a $62^\circ 2\theta$, reveló que la fase nueva más pura se encuentra en la composición con $x = 0.0769$ y que la composición con $x = 0.1429$ es mezcla de CoO_{ss} (solución sólida de óxido de cobalto) y la fase nueva. Esto último concuerda con los resultados obtenidos por microscopía electrónica, siendo la fase cúbica el CoO_{ss} y la fase monoclinica la fase nueva.

En un sistema de difracción de rayos X STOE-STADI^{*}, para registro de patrones de difracción en transmisión y con muy alta resolución, se obtuvo el difractograma del compuesto con $x = 0.0769$ usando silicio como estándar interno. Los valores de distancia interplanar, d , e intensidad relativa, I/I_0 , para dicha composición pueden ser vistos en la Tabla # 4.1. Comparando los valores de " d " e I/I_0 de las fases con $x = 0.0769$ $x = 0.1429$ es clara la dificultad que hubo para discernir, a partir de los difractogramas, cual de ellas es la fase pura.

Con ayuda del software del STOE-STADI y utilizando los valores de distancia interplanar, obtenidos en dicho difractómetro, así como los parámetros de la celda unitaria monoclinica ($a = 9.5577$, $b = 8.7498$, $c = 6.0046 \text{ \AA}$, $\beta = 108.24^\circ$ y $V = 476.92 \text{ \AA}^3$) obtenidos por microscopía electrónica^{**}; se indexó el difractograma de la composición con $x = 0.0769$.

Utilizando los valores de la celda monoclinica se generan, para cada reflexión en el difractograma, parejas de índices hkl (Tabla

* Depto. de Química, Universidad de Aberdeen.

** A. Huanosta y R.J.D. Tilley, comunicación personal.

4.3). En cada pareja, k es igual y lo mismo pasa con el valor de l pero no así con el valor del índice h . Buscando un mejor ajuste con el patrón de polvos se propuso una celda ortorrómbica. Los parámetros de la celda mencionada, después del refinamiento, son los siguientes: $a = 6.0037$, $b = 8.7523$, $c = 18.1524 \text{ \AA}$ y $V = 953.84 \text{ \AA}^3$. Con éstos se reindexó el mismo difractograma. A diferencia de lo que sucedió con la celda monoclinica, la celda ortorrómbica genera, por cada reflexión, sólo un conjunto de índices hkl (tabla 4.4). Por otro lado, si se comparan los valores de distancia interplanar observada y calculada para las celdas ortorrómbica y monoclinica (tablas 4.3 y 4.4) se observa que hay un mejor ajuste en el caso de la celda ortorrómbica. Por lo anterior y por ser la de mayor simetría, se eligió ésta última como la celda unitaria para la fase con $x = 0.0769$.

Del listado de los índices de Miller se dedujo que la celda es centrada en las caras y utilizando las tablas cristalográficas³⁷, mediante el análisis de las ausencias sistemáticas en el patrón de polvos, se buscó el grupo espacial. La asignación no resultó única por lo que se proponen como posibles grupos espaciales el $Fdd2$ y el $Fddd$. Es necesario tener datos de monocristal para poder determinar cuál es el grupo espacial verdadero.

TABLA 4.3 ÍNDICES DE MILLER, GENERADOS A PARTIR DE UNA CELDA MONOCLÍNICA, PARA LA COMPOSICIÓN CON $x = 0.0769$.

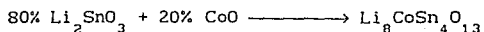
Patrón de difracción de rayos X (DRX) e índices de Miller (generados a partir de la celda monoclinica) para la composición con $x = 0.0769$.					
d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_o	h	k	l
4.7772	4.7777	100	0	1	1
	4.7753		-1	1	1
4.5397	4.5387	15	2	0	0
3.9462	3.9411	17	1	2	0
2.9283	2.9293	31	2	1	1
	2.9266		-3	1	1
2.8498	2.8514	9	0	0	2
	2.8494		-2	0	2
2.5971	2.5967	14	0	3	1
	2.5963		-1	3	1
2.4893	2.4886	13	3	2	0
2.4766	2.4754	14	-1	2	2
2.2981	2.2983	13	3	1	1
	2.2965		-4	1	1
2.1881	2.1875	14	0	4	0
2.1730	2.1741	8	1	2	2
	2.1723		-3	2	2
2.1301	2.1299	40	-4	0	2
1.9703	1.9705	4	2	4	0
1.9393	1.9402	7	-1	1	3
	1.9397		-2	1	3
1.8449	1.8449	5	-4	3	1

TABLA 4.4 ÍNDICES DE MILLER, GENERADOS A PARTIR DE UNA CELDA ORTORRÓMBICA, PARA LA COMPOSICIÓN CON $x = 0.0769$.

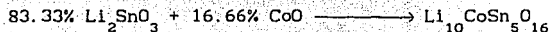
Patrón de difracción de rayos X (DRX) e índices de Miller (generados a partir de la celda ortorrómbica) para la composición con $x = 0.0769$.					
d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I/I_o	h	k	l
4.7772	4.7764	100	1	1	1
4.5397	4.5381	15	0	0	4
3.9462	3.9419	17	0	2	2
2.9283	2.9277	31	1	1	5
2.8498	2.8500	9	2	0	2
2.5971	2.5970	14	1	3	1
2.4893	2.4886	13	0	2	6
2.4766	2.4754	14	2	2	0
2.2981	2.2972	13	1	1	7
2.1881	2.1881	14	0	4	0
2.1730	2.1731	8	2	2	4
2.1301	2.1309	40	2	0	6
1.9703	1.9709	4	0	4	4
1.9393	1.9397	7	3	1	1
1.8449	1.8445	5	1	3	7
1.7347	1.7356	3	2	4	2

Se mencionó antes que la composición con $x = 0.0769$ es la más pura pero existe incertidumbre acerca de si es una fase lineal y cual es la composición exacta para la misma.

La estequiometría de la fase resultante de la composición con $x = 0.0769$ (que equivale a 80% molar de Li_2SnO_3 y 20% de CoO) es la siguiente:

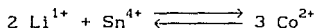


Para tener una relación aniónica-catiónica de 12:12 debemos tener una composición con $x = 0.0625$ (83.33% molar de Li_2SnO_3 y 16.66% de CoO). La estequiometría de la fase resultante sería:

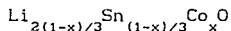


Dicha composición no se preparó (tabla 3.1) pero se propone como la composición de la fase pura.

A la derecha de la figura 1 se ha marcado, con círculos negros (llenos), la región de existencia de solución sólida de óxido de cobalto (CoO_{ss}). El mecanismo de sustitución sólida propuesto es el siguiente:



Por lo que la fórmula de la solución sólida es:



La figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos X de CoO_{ss} . En él se muestran, con líneas continuas, los picos que corresponden al CoO .

Se realizó el cálculo del parámetro de red (a_0), en el intervalo de composición de $x = 0.5714$ a 0.3333 , y al trazar la gráfica de a_0 vs. composición (x) se observó que se presenta una desviación negativa a la ley de Vegard (figura 7).

A la izquierda de la figura 1 podemos ver que en composiciones de x entre 0.0769 y 0.28 existe una región de coexistencia del compuesto nuevo, $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$, y CoO_{ss} (círculos llenos a la mitad); y que a valores menores de $x = 0.0769$ y hasta 0.0357 hay

FIGURA 6. DIFRACTOGRAMA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA DE ÓXIDO DE COBALTO (CoO_{ss}), PARA EL INTERVALO DE COMPOSICIÓN $-0.28 < x = 1$.

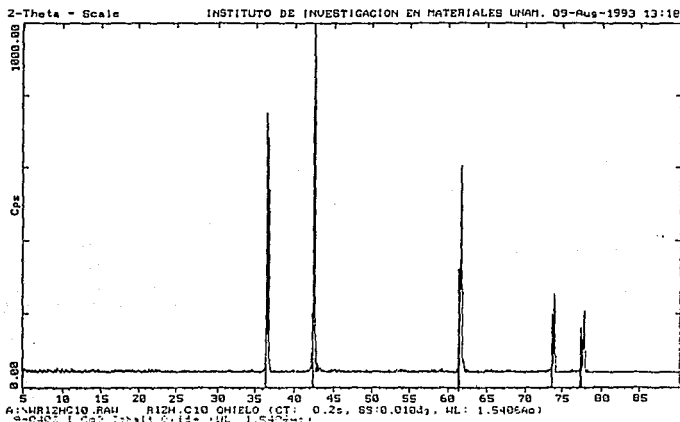
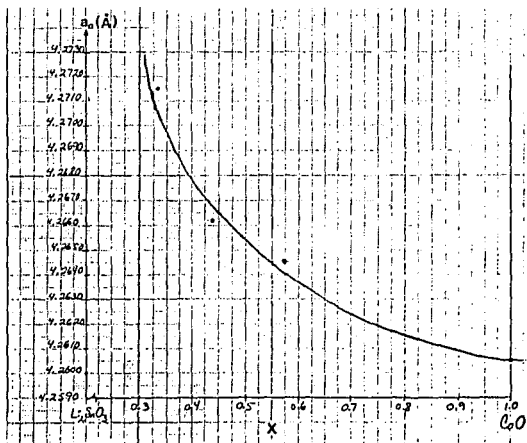


FIGURA 7. GRÁFICA DE LA LEY DE VEGARD PARA EL INTERVALO DE COMPOSICION $0.3333 \leq x \leq 0.5714$



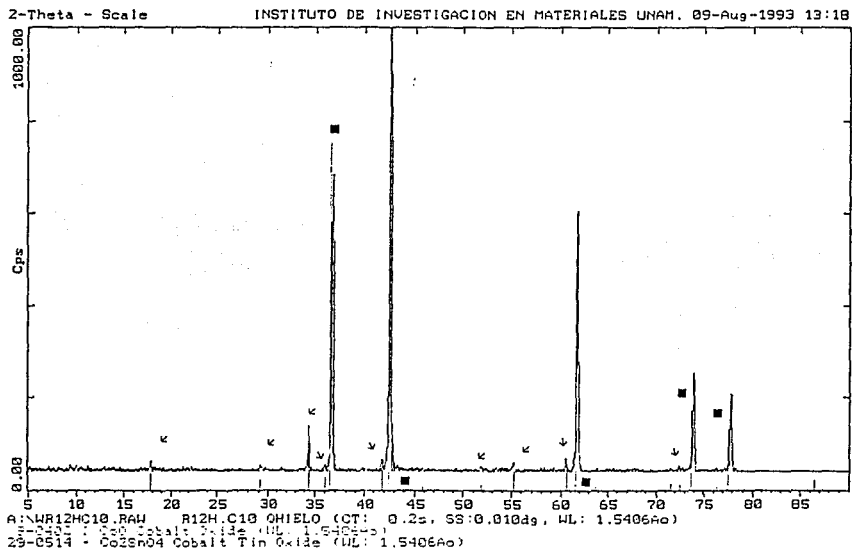
x = fracción molar de CoO

una región de coexistencia del compuesto nuevo y Li_2SnO_3 (círculos blancos cortados a la mitad). Se ha marcado, en el diagrama, la región de coexistencia de $\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$ desde Li_2SnO_3 puro hasta $x < 0.0769$ porque aun cuando no se prepararon composiciones menores a 0.0357 (90% $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - 10\%$ CoO) no hay evidencia de formación de solución sólida de Li_2SnO_3 . Cabe hacer notar que no se trabajó a temperaturas mayores a 1100°C , excepto para las composiciones con $x = 0.5714, 0.7500$ y 0.8636 , debido a que notamos que arriba de esta temperatura en ciertas composiciones había volatilización al parecer de cobalto. En las composiciones con $x = 0.8636$ y $x = 0.7500$ se encontró, desde 950°C (91 horas), pérdida de litio (Li_2O) produciéndose $\text{CoO}_{ss} + \text{Co}_2\text{SnO}_4$. Lo anterior se debe a que los tiempos de reacción fueron muy prolongados (tabla 1, apéndice B) y quizá también influyó que el Li_2SnO_3 se encuentra presente, en estas composiciones, a muy baja concentración (5 y 10%, respectivamente).

En el difractograma de la figura 8 ($x = 0.75$ y/o 0.8638) se observan las reflexiones correspondientes al CoO puro (marcadas con un ■) y al Co_2SnO_4 (marcadas con una ◀).

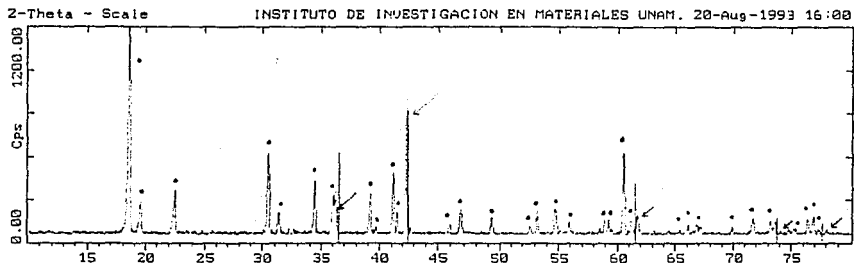
Las composiciones con $x = 0.75$ y 0.8636 se prepararon nuevamente y se sometieron a tratamientos térmicos con tiempos de reacción más cortos (tabla # 1, apéndice B). Con lo anterior se subsanó el problema de la pérdida de litio y se obtuvo la fase CoO_{ss} pura. La primera preparación que se hizo con $x = 0.2500$ se trabajó desde el inicio a muy altas temperaturas (apéndice B, tabla # 1).

FIGURA 8. DIFRACTOGRAMA PARA LAS COMPOSICIONES CON $x = 0.8636$ y 0.7500 ($950^{\circ}\text{C}/91$ horas). LOS PICOS CORRESPONDIENTES A CoO PURO HAN SIDO MARCADOS CON UN ■ Y LOS DEL Co_2SnO_4 CON UNA κ .



Los difractogramas mostraron siempre una serie de picos que no pudieron ser identificados ya que entre uno y otro tratamiento térmico sus valores de distancia interplanar no se mantuvieron fijos. Sin embargo, se identificó la fase CoSnO_3 (CSO) la cual dió evidencia de que se perdió litio (Li_2O). Después de analizar los resultados anteriores se volvió a preparar la composición con $x = 0.250$. En ésta encontramos que a 1000°C coexisten las fases: CoO_{88} y $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$ (ver figura 9).

FIGURA 9. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.2500$. LAS REFLEXIONES MARCADAS CON UNA \times PERTENECEN A LA CoO_{ss} Y CON UN \cdot CORRESPONDEN AL ÓXIDO $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$.



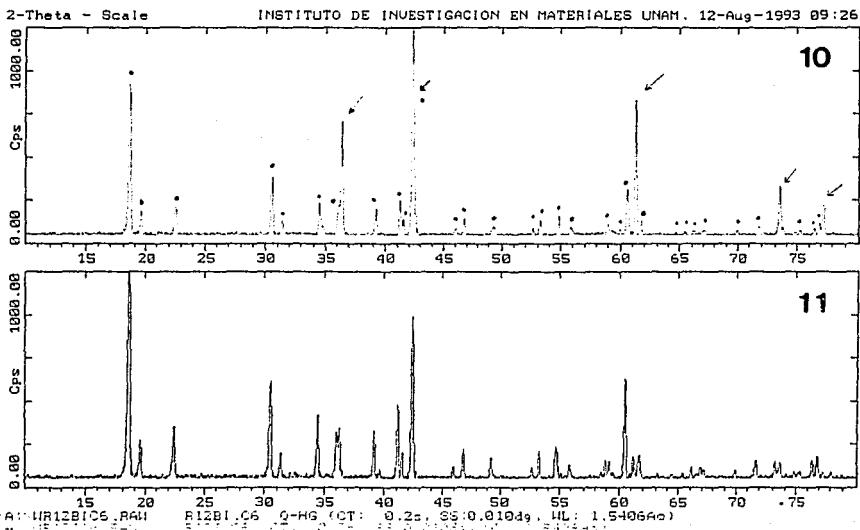
En la figura 10, el difractograma muestra las fases: CoO_{ss} y $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$ presentes en la composición con $x = 0.2143$.

Para $x = 0.0769$, la figura 11 corresponde al difractograma de la fase nueva más pura que se obtiene después de un tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/3$ hrs. con un posterior enfriamiento brusco en mercurio (ver apéndice B, tabla # 1). Un resultado interesante en el producto de este tratamiento térmico es que el polvo es de color azul (figura 12).

El intervalo de temperatura $650^\circ\text{C} < \text{temp.} < 900^\circ\text{C}$ no fué ampliamente estudiado. Del análisis de los difractogramas, de los pocos tratamientos térmicos que se hicieron en este intervalo de temperaturas (ver tabla # 1, apéndice B), se cree que la región de coexistencia de las fases $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$ y CoO_{ss} se extiende hasta $\sim 650^\circ\text{C}$ pero no fueron determinados, en esta zona, los

FIG. 10. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.2143$. LAS REFLEXIONES MARCADAS CON UNA \times PERTENECEN A LA CoO_{SS} Y CON UN \cdot CORRESPONDEN AL $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$.

FIG. 11. DIFRACTOGRAMA PARA $X = 0.0769$. DICHA COMPOSICIÓN ES LA MAS CERCANA, QUE SE ESTUDIÓ, A LA FASE PURA ($\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$) CON $x = 0.0625$.



limites de composición. En las composiciones con $x = 0.4375$ y 0.5714 tratadas a $650^\circ\text{C}/244$ hrs. se obtiene la mezcla de las fases $\text{Li}_8\text{CoSn}_4\text{O}_{13}$ y Li_2SnO_3 ; lo que quizá implica la precipitación del CoO_{ss} a bajas temperaturas.

Hace falta realizar más experimentos, variando las condiciones de

reacción, para poder delimitar, sin ambigüedad, las regiones de coexistencia de fases. Debido a que no es objetivo de esta tesis construir el diagrama de fases, se propone como un tema posterior de investigación la construcción del mismo partiendo de los antecedentes creados en este trabajo.

Por otro lado, aún queda por determinar con precisión el límite inferior de existencia de la solución sólida de óxido de cobalto; así como sus límites de estabilidad térmica.

FIGURA 12. POLVO DE COMPOSICIÓN CON $x = 0.0769$
($1000^{\circ}\text{C}/3$ HORAS Y ENFRIAMIENTO BRUSCO).



ii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$

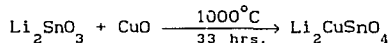
A manera de introducción para este sistema hay que comentar que el mismo no puede trabajarse en contenedores de oro ya que hay ataque de los mismos a temperaturas alrededor de 985°C . Específicamente, encontramos que en la composición con $x = 0.5714$ (y un tratamiento a $985^\circ\text{C}/24$ hrs.) la lámina de oro se desapareció completamente de las partes en las que hacía contacto con el polvo reaccionante. Por lo anterior, este sistema así como todos los restantes fueron trabajados en crisoles de platino.

Los resultados de los tratamientos térmicos (tabla 2, apéndice B) se graficaron en un diagrama de composición, expresada en fracción molar de CuO (x), vs. temperatura (figura # 13). Se hicieron tratamientos térmicos desde 750 hasta 1050°C (para todas las composiciones estudiadas).

Las características del diagrama binario $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$ son las siguientes:

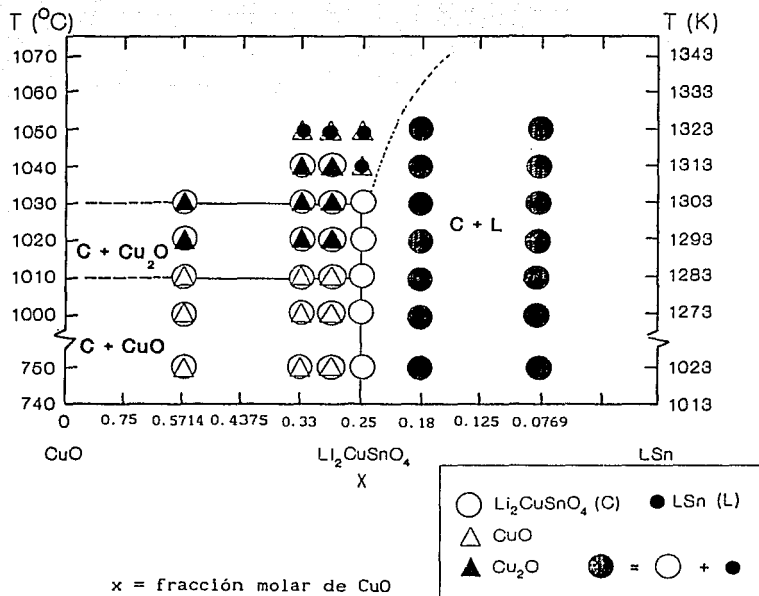
En la composición de $x = 0.25$ ($50\% \text{Li}_2\text{SnO}_3 - 50\% \text{CuO}$) existe un compuesto lineal nuevo, de fórmula $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$, estable térmicamente de 750 a 1030°C . Por arriba de esta temperatura se disocia en sus componentes de partida (Li_2SnO_3 y CuO). Se observó un proceso de reversibilidad ya que al bajar la temperatura a 1000°C se obtiene nuevamente la fase $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$.

El compuesto nuevo, de color verde oliva (figura 14), se obtiene de acuerdo con la reacción:



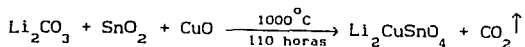
La figura # 15 corresponde al difractograma del mismo compuesto. Los valores de distancia interplanar, d , e intensidad relativa,

FIGURA 13. DIAGRAMA PRELIMINAR BINARIO $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$



I/I_0 , se presentan en la tabla número 4.6.

A partir de 3 óxidos se logró sintetizar el óxido $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ bajo la siguiente reacción:



El patrón de difracción del $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$, obtenido a partir de 3 óxidos, se muestra en la figura # 16. Si se comparan las figuras 15 y 16 se puede apreciar que hay una mejor cristalización del óxido nuevo al llevar a cabo la síntesis a partir de 2 óxidos.

FIGURA 14. POLVO (COLOR VERDE OLIVA) DE COMPOSICIÓN
CON $x = 0.25$ ($1000^{\circ}\text{C}/33$ horas)

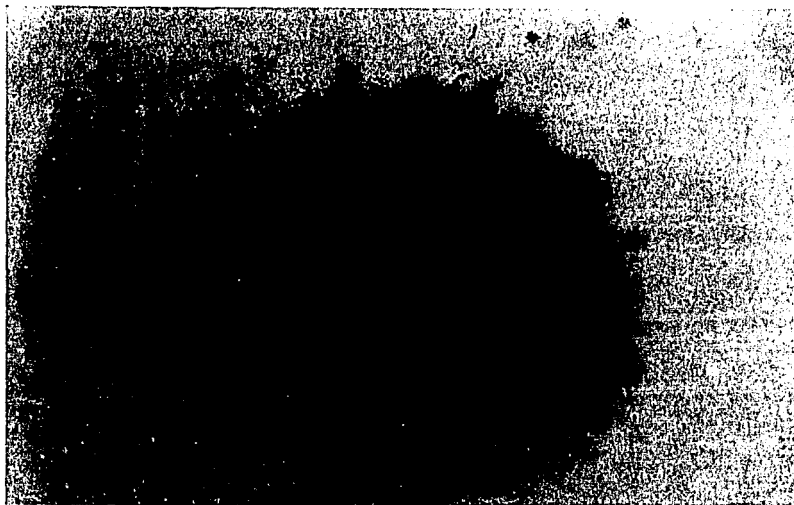


FIGURA 15. DIFRACTOGRAMA DEL COMPUESTO
 $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ ($x = 0.25$)

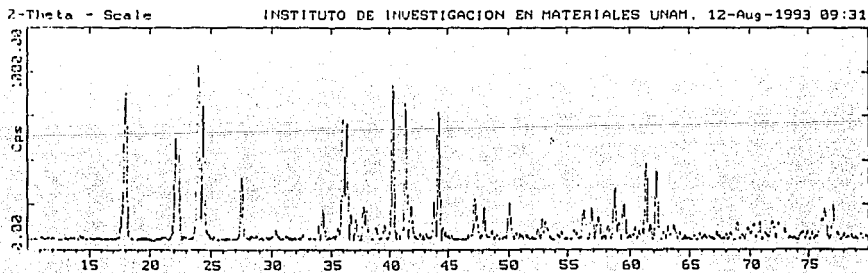
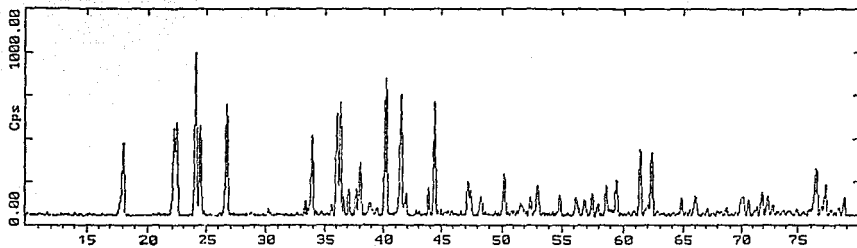


FIGURA 16. DIFRACTOGRAMA DEL ÓXIDO $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ OBTENIDO
A PARTIR DE TRES ÓXIDOS (Li_2O , SnO_2 y CuO)



Por otro lado, cabe hacer notar que se requiere más tiempo de reacción para obtener el compuesto $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ a partir de 3 óxidos.

A la derecha del diagrama, en las composiciones con $0.0769 \leq x < 0.25$, hay una región de coexistencia de las fases: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4 + \text{Li}_2\text{SnO}_3$; estables en el intervalo de temperatura estudiado (figura 17). A la izquierda de la composición con $x = 0.25$ y hasta $x = 0.5714$ coexisten las fases: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4 + \text{CuO}$ pero sólo en el intervalo de temperatura $750 - 1010^\circ\text{C}$ (figura 18).

Por arriba de 1010°C y hasta 1030°C , para el mismo intervalo de composición, coexisten las fases: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4 + \text{Cu}_2\text{O}$ (figura 19). A 1040°C las composiciones con $x = 0.333$ y 0.2894 siguen presentando coexistencia de las fases: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4 + \text{Cu}_2\text{O}$; pero a 1050°C fundieron. El análisis de los difractogramas, de los fundidos, reveló la presencia de las fases $\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \text{CuO}$. Lo

Tabla 4.6 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL
ÓXIDO $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$

Patrón de difracción de rayos X (DRX) del $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$			
d (Å)	I/I _o	d (Å)	I/I _o
4.9048	87	1.8867	21
3.9986	61	1.8693	13
3.9613	60	1.8174	24
3.7029	100	1.7211	17
3.6420	81	1.6518	14
3.2341	41	1.6315	20
2.9435	14	1.6178	20
2.6411	17	1.6025	19
2.6091	27	1.5832	16
2.5218	15	1.5696	28
2.4910	72	1.5508	24
2.4720	62	1.5300	17
2.4225	21	1.5098	35
2.3843	27	1.4910	36
2.3675	25	1.4594	15
2.3198	24	1.3735	12
2.2799	17	1.3620	14
2.2369	65	1.3287	16
2.1776	65	1.3111	18
2.1546	30	1.3042	17
2.0638	24	1.2457	25
2.0454	58	1.2360	22
1.9739	17		
1.9189	23		

FIGURA 17. EL DIFRACTOGRAMA MUESTRA LA COEXISTENCIA
DE LAS FASES: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ y Li_2SnO_3 (VER TEXTO)

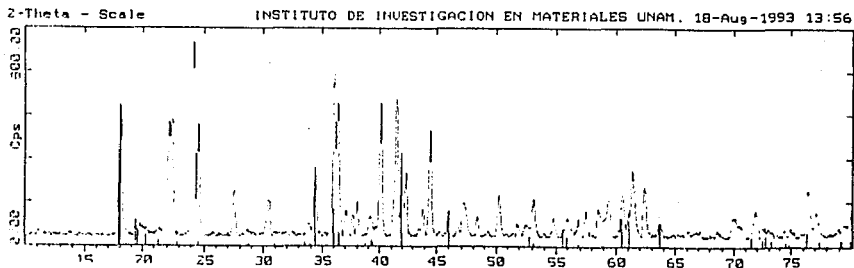


FIGURA 18. DIFRACTOGRAMA MOSTRANDO LA COEXISTENCIA DE LAS FASES $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ y CuO (VER TEXTO)

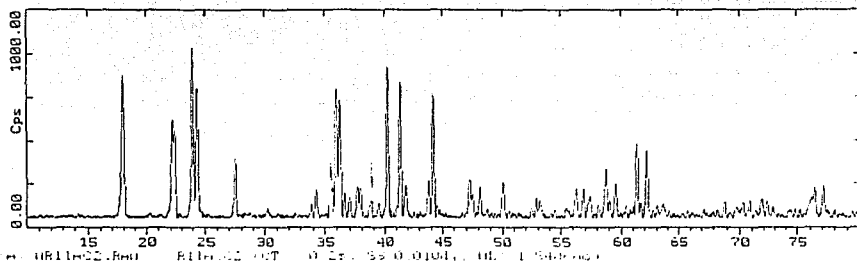
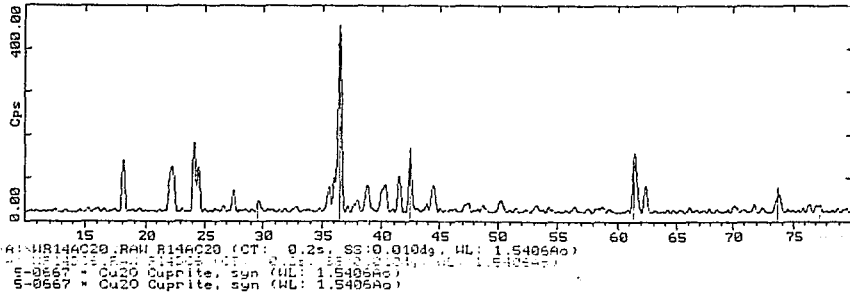


FIGURA 19. SE MUESTRA LA COEXISTENCIA DE LAS FASES: $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ Y Cu_2O (LAS LÍNEAS CONTÍNUAS PERTENECEN AL Cu_2O)



anterior implica una oxidación de la cuprita (a tenorita) en el momento de la fusión. El color del fundido es en su totalidad negro con puntos blancos. No se realizó un análisis más detallado de estas composiciones dado que no es de interés, en este trabajo

de tesis, estudiar la zona superior a la línea del líquidus; ni el diagrama de fases. Se presenta un diagrama preliminar binario porque al buscar soluciones sólidas y/o compuestos nuevos, en este sistema, se barrió el intervalo de composiciones mencionado. El análisis de los difractogramas de las composiciones colaterales a la composición de la fase nueva sirvieron por un lado para comprobar que no hay formación de soluciones sólidas en la unión binaria $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$ y por otro lado para asegurar que la fase nueva es un compuesto lineal.

La densidad del compuesto $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$, determinada por el método picnométrico (desplazamiento de CCl_4) a 26°C , es 5.642 g/cm^3 .

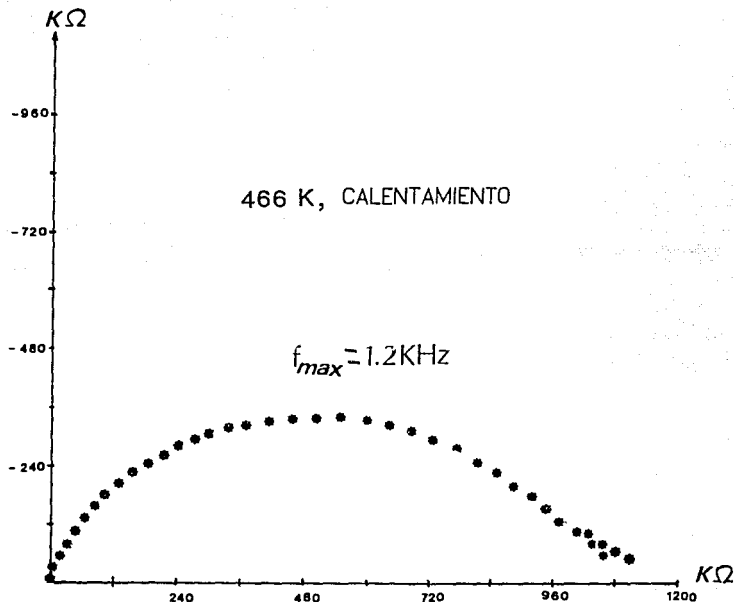
La respuesta eléctrica del óxido $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ muestra gráficas de impedancia compleja con semicírculos muy anchos y distorsionados (figura 20). Los valores de capacitancia obtenidos son altos, alrededor de 100 pF , y no se mantuvieron constantes al variar la temperatura.

Valores altos de capacitancia, sin corrección, implican que se midió la resistencia del bulto. Hay que mencionar que hubo mala sinterización de la pastilla debido a que no es posible tratar térmicamente la muestra arriba de 1030°C ni por tiempos prolongados (la sinterización se hizo a $1000^\circ\text{C}/24 \text{ hrs.}$). Lo anterior también es un factor que influye en la obtención de valores elevados de capacitancia.

Los semicírculos anchos y distorsionados implican que se midió una buena parte de la muestra, quizá fronteras de grano muy gruesas o cuellos de granos.

La dependencia de la conductividad con la temperatura mostró un

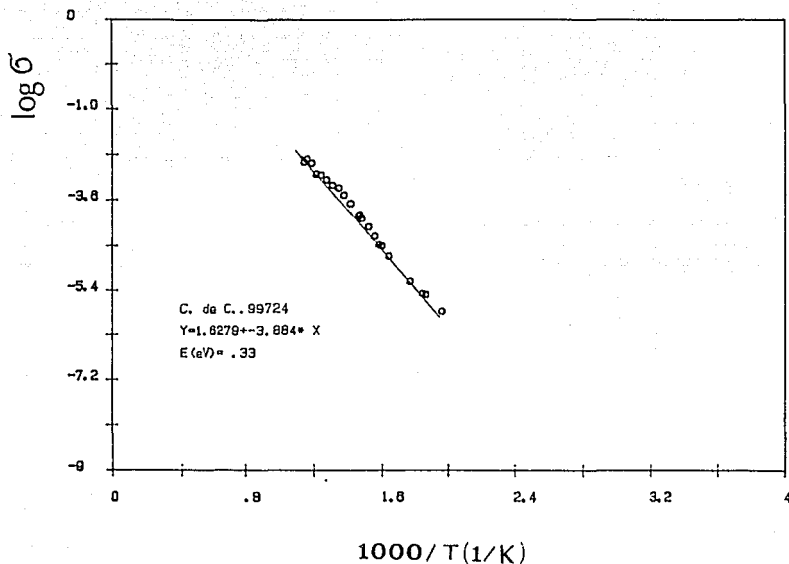
FIGURA 20. GRÁFICA DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS MOSTRADA POR EL COMPUESTO $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$.



comportamiento tipo Arrhenius aceptable (figura 21). El valor de la energía de activación igual a 0.33 eV sugiere que es casi imposible que haya conducción iónica, ya sea de iones Li^{1+} o de O^{2-} .

De las mediciones en el intervalo de frecuencias estudiado (5Hz. - 13 MHz), de temperatura ambiente a 612°C , se concluye que el

FIGURA 21. GRÁFICA DE ARRHENIUS MOSTRADA POR EL
COMPUESTO $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$

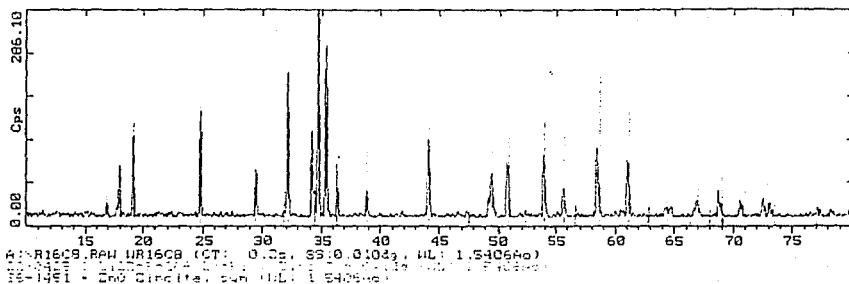


óxido nuevo $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ es un buen semiconductor esencialmente electrónico sin evidencia de conducción iónica de Li^{1+} .

iii) Estudio preliminar en el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$.

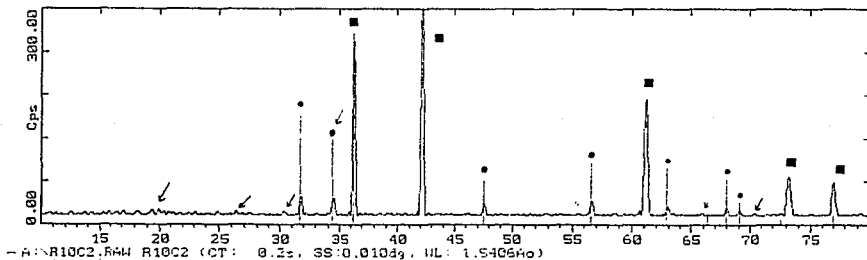
Las composiciones preparadas a partir de Li_2SnO_3 y ZnO (apéndice A, figura 3) fueron tratadas térmicamente en forma de polvo. Del análisis de los difractogramas (apéndice B, tabla 3) se concluye que en la composición de $x = 0.2143$ se encuentra un óxido de fórmula $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$. Dicho óxido fué reportado en 1968³³ y se localiza fuera de la línea binaria $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$; dentro del diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{ZnO}$ (figura 3, apéndice A). Hay que mencionar que el compuesto $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ empieza a formarse aproximadamente a 1250°C y a 1300°C se define perfectamente su patrón de difracción de rayos X (ver figura 22). Se concluye, entonces, que hubo pérdida de litio y que se debe trabajar con pastillas embebidas en polvo de su misma composición. Por otro lado, es necesario pesar antes y después de cada tratamiento térmico para llevar un control de pérdida de peso.

FIGURA 22. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.2143$. LAS LÍNEAS CONTÍNUAS PERTENECEN AL COMPUESTO $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$



Lo anterior no sucedió con todas las composiciones estudiadas porque, por ejemplo, en la composición con $x = 0.3333$ (a pesar de haber realizado los tratamientos térmicos en polvo directamente) a $1050^{\circ}\text{C}/25$ hrs., aún cuando no se ha completado la reacción, se forma la fase α (de la que se hablará posteriormente). El difractograma correspondiente (figura # 23) muestra las fases: $\alpha + \text{ZnO} + \text{Li}_2\text{SnO}_3$; donde el Li_2SnO_3 se encuentra presente en una proporción mínima (como puede ser apreciado a partir de la diferencia de intensidades de las reflexiones presentes en dicho difractograma).

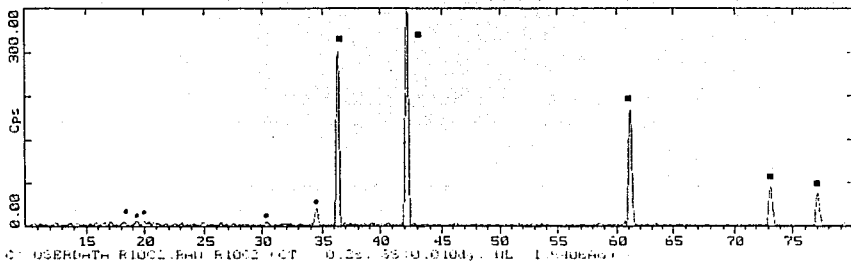
FIGURA 23. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.3333$ ($1050^{\circ}\text{C}/25$ HORAS). LAS REFLEXIONES CORRESPONDIENTES AL Li_2SnO_3 HAN SIDO MARCADAS CON UNA \circ , CON UN \bullet LAS DEL ZnO Y CON UN \blacksquare LAS DE LA FASE α .



A $1100^{\circ}\text{C}/10$ hrs. ya no hay presencia de ZnO y se obtiene la fase α más Li_2SnO_3 . (figura 24).

Sin embargo, debido a que en todas las composiciones preparadas a partir de 2 óxidos (Li_2SnO_3 y ZnO) no se llevó a cabo un control

FIGURA 24. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.3333$ (1100°C/10 HORAS). LAS REFLEXIONES MARCADAS CON UN \bullet CORRESPONDEN AL Li_2SnO_3 ; CON UN \blacksquare CORRESPONDEN A LA FASE α .

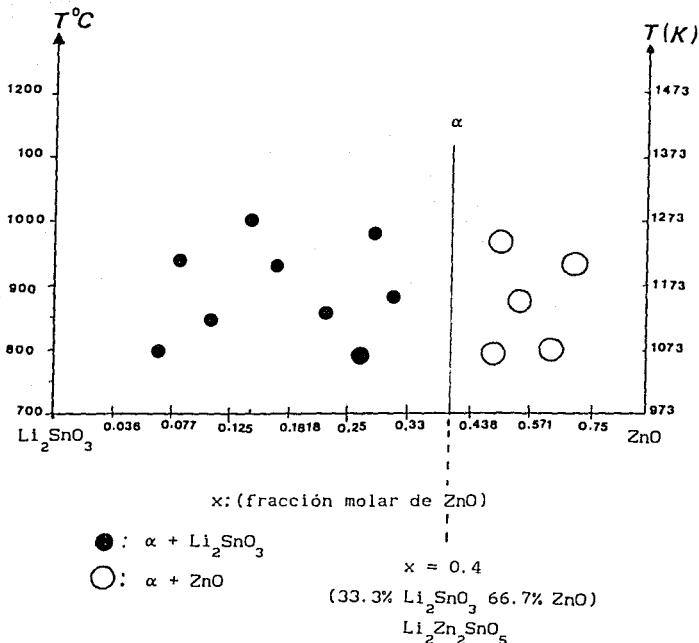


de pesos y ante la evidencia de pérdida de litio (en la composición con $x = 0.2143$) se decidió preparar una nueva serie de composiciones, a partir de 3 óxidos (Li_2O , SnO_2 , ZnO), y tratarlas térmicamente en forma de pastillas.

Un condensado de los resultados obtenidos de las composiciones preparadas, a partir de 3 óxidos (tabla 3.4), se encuentra en la tabla 4 del apéndice B. Con dichos resultados se elaboró el diagrama preliminar binario $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$ que se presenta en la figura número 25.

Los puntos más importantes de este diagrama son: en el intervalo de composición comprendido entre $x = 0.0357$ y 0.4375 (intervalo de composición estudiado) no hay formación de soluciones sólidas. Existe una región de coexistencia de las fases: Li_2SnO_3 y α detectada desde $x = 0.0357$ hasta 0.3333 . En la composición con $x = 0.4375$ coexisten las fases: α y ZnO . Hasta 1150°C (temperatura

FIGURA 25. DIAGRAMA PRELIMINAR BINARIO PARA EL SISTEMA
 $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$



máxima estudiada) vimos que lo anterior se cumple. Los productos de 1150°C se enfriaron lentamente, bajando la temperatura 50°C cada hora, hasta 25°C y los resultados son los mismos.

También se realizaron, en algunas composiciones (tabla # 3, apéndice B), enfriamientos bruscos y persisten los resultados.

No se estudiaron composiciones intermedias a 0.3333 y 0.4375; sin embargo, creemos que en la composición con $x = 0.4004$ (33.3%

molar de Li_2SnO_3 y 66.7% molar de ZnO) se encuentra la fase α pura. De cumplirse lo anterior, la reacción de síntesis y la estequiometría, propuestas, para α son:

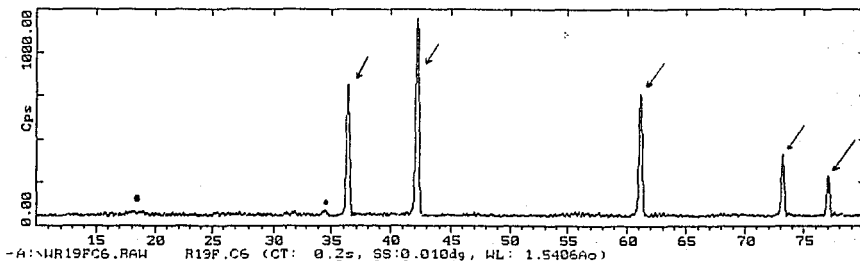


Se ha llamado α a una nueva fase ternaria, con estructura tipo sal de roca (con desorden estadístico) y simetría cúbica, de fórmula $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$.

Se registró el difractograma (figura # 26) para la composición con $x = 0.3333$ (donde el Li_2SnO_3 se encuentra presente en una proporción mínima) haciendo un registro punto a punto con paso de $0.02^\circ 2\theta$. Las distancias interplanares, "d", se midieron usando silicio como estándar externo y se reportan en la Tabla # 4.7.

En la figura # 26 se han marcado, con líneas continuas, los picos que pertenecen a la fase α .

FIGURA 26. DIFRACTOGRAMA PARA LA COMPOSICIÓN CON $x = 0.3333$. EN ESTA COMPOSICIÓN SE ENCUENTRA LA FASE α (CASI PURA); LAS REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A ELLA SE HAN MARCADO CON UNA α . EL Li_2SnO_3 PRESENTE (A NIVEL DE TRAZAS) SE HA MARCADO CON UN \bullet .



La asignación de los índices de Miller correspondientes a todas las reflexiones de α , presentes en el patrón de difracción de rayos X, se realizó utilizando el programa TREOR90p. Una vez obtenidos los valores de los índices (tabla 4.7) se procedió al cálculo del parámetro de red y al refinamiento del mismo por medio del programa PARÁMETROS. Los resultados obtenidos se encuentran en la tabla 4.8.

A manera de ejemplo, en la figura 27 se han superpuesto los difractogramas (de todas las composiciones estudiadas) de los tratamientos a 1100°C. El orden de los difractogramas por valor de composición, de abajo hacia arriba, es: 0.0357, 0.0769, 0.125, 0.1818, 0.2500, 0.3333 y 0.4375. En esta figura se muestra la transición de la zona de coexistencia de las fases: $\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \alpha$ a la zona de coexistencia de las fases: $\alpha + \text{ZnO}$. Falta el

TABLA 4.7 PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X E ÍNDICES DE MILLER DE LA FASE α

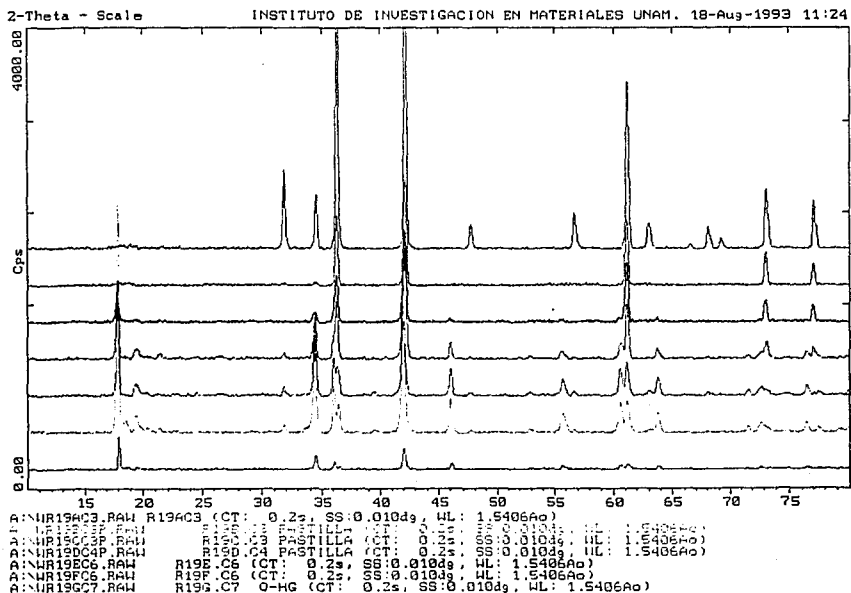
Patrón de difracción de rayos X (DRX) del $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ (fase α) e índices de Miller				
d (Å)	I/I _o	h	k	l
2.4784	65	1	1	1
2.1459	100	2	0	0
1.5170	54	2	2	0
1.2935	25	3	1	1
1.2384	10	2	2	2
1.0724	10	4	0	0
0.9841	8	3	3	1
0.9592	20	4	2	0

Tabla 4.8 PARÁMETROS CRISTALGRÁFICOS DE LA FASE α

Parámetros cristalográficos del óxido $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ (fase α)		
$a_o = 4.2885 \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$	$V = 78.87 \text{ \AA}^3$
$d_{cal} = 28.9 \text{ g/cm}^3$	$Z = 4$	

difractograma de α pura, que debe ir entre los correspondientes a $x = 0.3333$ y 0.4375 , con un valor probable de $x = 0.4004$.

FIGURA 27. SE MUESTRA LA TRANSICIÓN DE LA ZONA DE COEXISTENCIA DE LAS FASES: Li_2SnO_3 Y α A LA ZONA DE: α Y ZnO .



Muchas son las cosas que faltan por estudiar en este sistema. Una vez que se obtenga la fase α pura y se determine su composición de manera precisa, además de sus límites de estabilidad térmica, se puede también determinar su estructura cristalina. Es claro que se deja abierta una amplia línea de investigación dado que se pueden estudiar propiedades de interés tecnológico (eléctricas, magnéticas, ópticas, etc.) en la fase α .

También se plantea como otro punto a investigar si existe la transición orden-desorden en el Li_2SnO_3 .

iv) Estudio preliminar en el sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$.

Los resultados de los tratamientos térmicos para este sistema se encuentran en la tabla 5 del apéndice B y el diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{NiO}$ en la figura 5 del apéndice A.

A partir de los difractogramas de las 4 composiciones estudiadas para este sistema concluimos que en dicho intervalo de composición no hay formación de una fase nueva.

En las composiciones con $x = 0.5714$ y 0.50 , a 1050 y 1275°C respectivamente, encontramos una solución sólida de NiO (NiO_{ss}). La figura 28 muestra la NiO_{ss} y con líneas punteadas las reflexiones correspondientes al NiO puro.

En $x = 0.25$ y 0.1 , a 975 y 1100°C respectivamente, coexisten las fases: NiO_{ss} y LSn_{ss} (solución sólida del estanato de litio). En la figura 29 se han marcado con líneas punteadas las reflexiones correspondientes al NiO puro y con líneas continuas las del Li_2SnO_3 .

En la figura 30 se presenta un diagrama preliminar binario

$\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$.

FIGURA 28. DIFRACTOGRAMA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA DE NiO.
LAS LÍNEAS CONTÍNUAS CORRESPONDEN AL NiO PURO

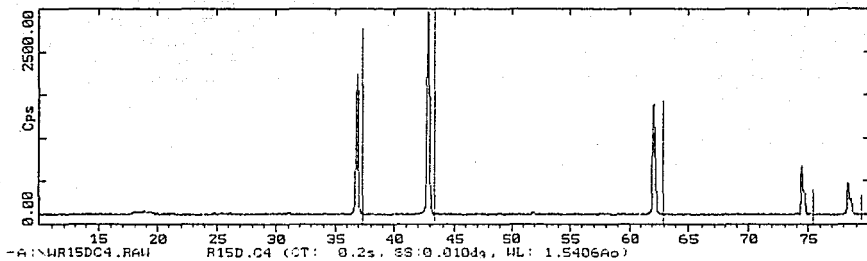


FIGURA 29. EL DIFRACTOGRAMA MUESTRA LA COEXISTENCIA
DE LAS FASES: NiO_{ss} Y $(\text{Li}_2\text{SnO}_3)_{ss}$. CON ◀ SE HAN
IDENTIFICADO LAS REFLEXIONES DEL NiO PURO Y CON ■
LAS DEL Li_2SnO_3 .

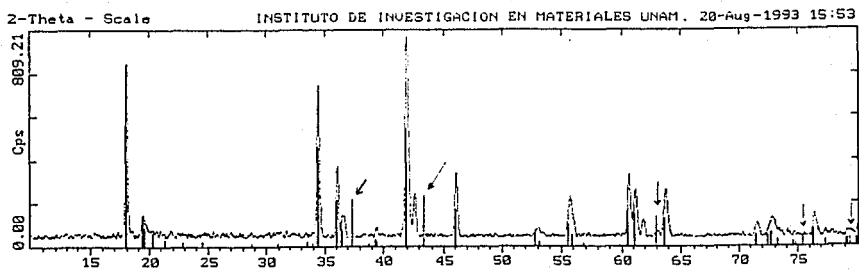
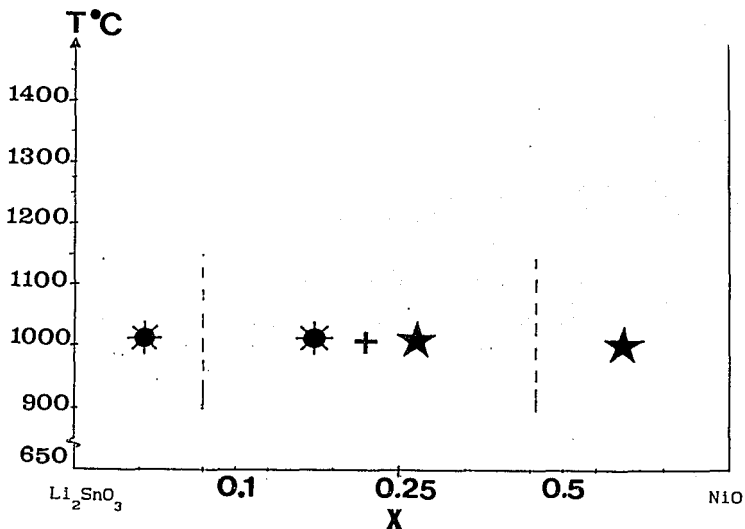


FIGURA 30. DIAGRAMA PRELIMINAR BINARIO Li_2SnO_3 - NiO



\star (Li_2SnO_3)_{ss}

\star NiO _{ss}

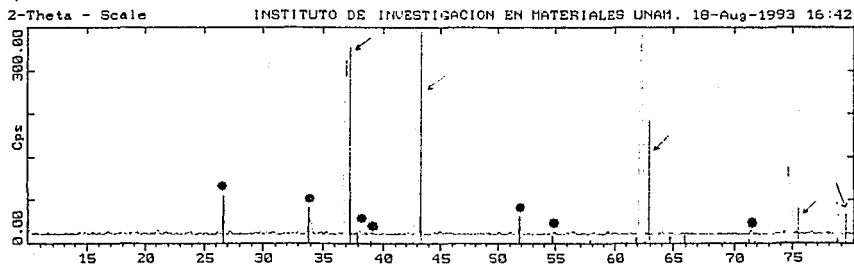
X : fracción molar de NiO

Como se observa en la tabla 5 (apéndice B), muchos de los tratamientos térmicos fueron realizados a temperaturas (1200 $^{\circ}\text{C}$ y arriba de ésta) a las que la sospecha de pérdida de litio es grande. En estos experimentos tampoco hubo control en el peso de las muestras antes y después de cada tratamiento térmico por lo que existe duda en los resultados obtenidos por arriba de 1150 $^{\circ}\text{C}$. El difractograma de la figura # 31 (para $x = 0.5714$ y 1300 $^{\circ}\text{C}$) muestra la fase NiO _{ss}; con \star se han marcado las reflexiones del NiO puro y todos los picos marcados con una $+$ pertenecen a la

casiterita (SnO_2).

Lo anterior pone en evidencia la pérdida de litio y al no saber cuánto fué lo que se perdió no es posible decir que compuesto es el que se introdujo en la red del NiO para formar la solución sólida.

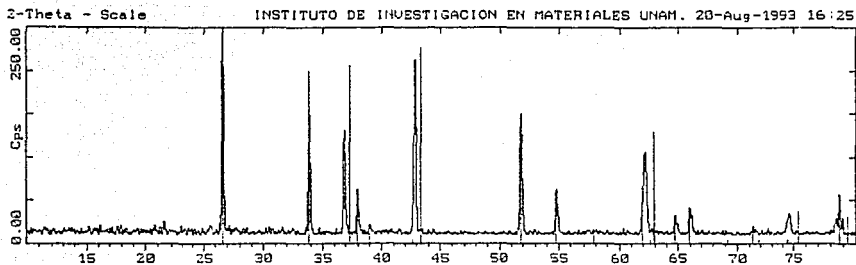
FIGURA 31. DIFRACTOGRAMA PARA $x = 0.5714$ (TRATAMIENTO TÉRMICO A 1300°C). CON \times SE HAN MARCADO LAS REFLEXIONES CORRESPONDIENTES AL NiO PURO; TODAS LAS REFLEXIONES MARCADAS CON UN \bullet PERTENECEN A LA CASITERITA.



El difractograma (figura # 32) para la composición con $x = 0.25$ y 1275°C también muestra la coexistencia de las fases: NiO_{ss} y SnO_2 . Posteriores tratamientos térmicos a 1300 y 900°C (en ese orden) mostraron el mismo patrón de difracción.

Para este sistema queda por hacer la determinación de los intervalos de existencia y los límites de estabilidad térmica de las soluciones sólidas encontradas; así como la medición de propiedades de interés (ópticas, eléctricas, magnéticas) en las mismas.

FIGURA 32. DIFRACTOGRAMA PARA LA COMPOSICIÓN CON
 $x = 0.25$ (1275°C).



v) Li_2SnO_3 - MnO

De este sistema no se presenta, en el apéndice A, una tabla de resultados para los diferentes tratamientos térmicos debido a que no se logró identificar ninguna fase estable en los productos de reacción de los diferentes tratamientos térmicos a los que fueron sometidas las dos preparaciones estudiadas (con $x = 0.25$). En las tablas 4.9 y 4.10 aparecen los tratamientos térmicos (y tiempos) efectuados en esta composición.

Al caracterizar los productos de reacción de 1000°C (1a. prep.) se observa la presencia de señales extras al patrón de difracción de rayos X del Li_2SnO_3 y la completa ausencia de señales MnO. Estas señales parecían corresponder a la formación de una fase (S) nueva. Se continuó con el tratamiento térmico de este producto incrementando la temperatura a 1050 y a 1100°C por diversos periodos de tiempo (tabla 8) tratando de encontrar un patrón de difracción puro, libre de Li_2SnO_3 , pero en el tratamiento a 1150°C se observó la completa desaparición de las

TABLA 4.9 HISTORIA TÉRMICA PARA
x = 0.25 (1a. PREPARACIÓN)

Primera preparación	
Temperatura (°C)	tiempo (hrs.)
1000	25
1050	24
1100	69
1150	22
1150	48
1150	24
1050	48
1150	24
1050	24
1150	24
1150	24
1150	24
1150	48
1165	71
1175	25
1200	24
1000	48

Tabla 4.10 HISTORIA TÉRMICA
PARA x = 0.25 (2a. PREP.)

Segunda preparación	
Temperatura (°C)	tiempo (hrs.)
800	24
900	23
950	72

reflexiones características de la fase S y el surgimiento de reflexiones de lo que pudiera ser otra fase (T), quizá una transición de fase de S. Finalmente en cada tratamiento térmico ocurrió todo el tiempo un proceso de aparición y desaparición de picos en los difractogramas y nunca se obtuvo un patrón que evidenciara la presencia de una o más fases estables.

Debido al problema que se tiene con el catión Mn con su susceptibilidad a oxidarse; se concluyó que es necesario

trabajar, este sistema, con atmósfera inerte (por ejemplo nitrógeno) para evitar que el Mn^{2+} se óxide a Mn^{3+} o a otros estados de oxidación.

V.

CONCLUSIONES

Las conclusiones de este trabajo se presentan por sistemas de estudio:

1) Li_2SnO_3 - CoO

El sistema Li_2SnO_3 - CoO es un sistema binario. A partir de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, se construyó el diagrama preliminar binario para dicho sistema. Las características del mismo son las siguientes: existe un óxido complejo (nuevo), de fórmula probable $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$ (color verde militar), en la composición con $x = 0.0625$ (83.33% molar de Li_2SnO_3 y 16.6% molar de CoO). Los datos cristalográficos del óxido $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$ son: simetría ortorrómbica, $Z = 4$, $d_{\text{cal}} = 6.81 \text{ g/cm}^3$ y parámetros de la celda elemental: $a = 6.004$, $b = 8.752$, $c = 18.152 \text{ \AA}$, y $V = 953.84 \text{ \AA}^3$; la asignación del grupo espacial no resultó única por lo que se proponen como posibles grupos espaciales el Fdd2 o Fddd.

En este sistema, existe una región amplia de solución sólida de óxido de cobalto (CoO_{ss}) con límites de existencia: $0.28 \leq x < 1.0$. La región de $0.333 \leq x \leq 0.5714$ no se ajusta a la ley de Vegard mostrando una desviación negativa.

De $0 = x < 0.0625$ coexisten las fases: Li_2SnO_3 y $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$. En composiciones mayores a 0.0625 y hasta un valor de x alrededor de 0.28 coexisten las fases: $\text{Li}_{10}\text{CoSn}_5\text{O}_{16}$ y CoO_{ss} . Los límites de estabilidad térmica del compuesto nuevo así como los de las regiones de coexistencia de dos fases y la de CoO_{ss} no fueron estudiados.

Con respecto a los tres colores obtenidos (verde, cocoa y azul) se comenta lo siguiente: es necesario hacer un análisis de espectroscopia UV-Visible para saber si el ión cobalto se encuentra sólo en el estado de oxidación 2+ o si también se encuentra en el estado 3+. Es probable que sólo se encuentre en el estado 2+, de ser así; el cambio de color (producido a diferentes temperaturas y modo de enfriamiento) puede deberse a que el ambiente del ión cobalto, dentro de la estructura cristalina, es ligeramente diferente sin cambiar su número de coordinación. Para corroborar lo anterior, es necesario determinar la posición de los iones de cobalto en la estructura. También se sugiere realizar un estudio de susceptibilidad magnética para determinar el estado de oxidación del ión cobalto.

ii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$

El sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$ es un sistema binario donde el Li_2SnO_3 y el CuO son incompatibles dado que existe un compuesto intermedio nuevo de fórmula $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ (color verde oliva). Este compuesto nuevo resultó estable térmicamente de 750 a 1030°C; a 1040°C se descompone en $\text{Li}_2\text{SnO}_3 + \text{CuO}$ y el proceso es reversible.

El óxido complejo $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ no entra en solución sólida ni con el Li_2SnO_3 ni con el CuO y no hay formación de solución sólida en ninguno de los extremos del sistema.

La densidad experimental, medida por desplazamiento de CCl_4 , del $\text{Li}_2\text{CuSnO}_4$ es 5.642 g/cm³ (a 26°C).

El compuesto nuevo se caracterizó eléctricamente, mediante la

técnica de impedancias complejas, encontrándose que es un semiconductor electrónico ($E = 0.33$ eV) sin evidencia de conducción iónica de litio.

iii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$

Para este sistema se encontró que al trabajar a temperaturas arriba de 1200°C ocurre pérdida de litio (Li_2O). Lo anterior condujo a la obtención del compuesto $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$ en la composición con $x = 0.2143$ (a $1300^\circ\text{C}/28$ horas). Este compuesto se encuentra fuera de la línea de estudio $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$.

Para evitar la pérdida de litio se debe trabajar con pastillas embebidas en polvo de su misma composición.

Con los resultados obtenidos a partir del análisis por difracción de rayos X se construyó un diagrama preliminar binario que presenta las siguientes características: no hay formación de soluciones sólidas en el intervalo de composición $0.0357 - 0.4375$ ni evidencia de que exista solución sólida de ZnO en composiciones mayores a 0.4375 . Existe una fase nueva lineal que hemos llamado α y estamos proponiendo que ésta se obtiene, como una fase pura, en la composición con $x = 0.4004$ (33.3% molar de Li_2SnO_3 y 66.7% molar de ZnO). De ser así, la fórmula para el óxido nuevo, α , es $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$.

A la izquierda del diagrama, hay una región de coexistencia de las fases: $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ y Li_2SnO_3 en el intervalo de composición $0 = x < 0.4004$. A la derecha del diagrama, en el intervalo de composición $0.4004 < x = 0.4375$ encontramos la coexistencia de

las fases: $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$ y ZnO ; pero suponemos que esta región se extiende hasta $x = 1$.

Los datos cristalográficos de la fase α , $\text{Li}_2\text{Zn}_2\text{SnO}_5$, son: simetría cúbica, $Z = 4$, $d_{\text{ca1}} = 28.9 \text{ g/cm}^3$, y parámetros de la celda elemental: $a_0 = 4.289 \text{ \AA}$ y $V = 78.87 \text{ \AA}^3$. Fué efectivo el uso de los programas TREOR90p y PARAMETROS para la adjudicación automática de los índices de Miller, y el cálculo de los parámetros de la celda unitaria.

Aún cuando se comprobó la estabilidad térmica, desde temperatura ambiente hasta 1150°C , para las composiciones con $x = 0.1818$, 0.25 , 0.3333 y 0.4375 queda por determinar con exactitud la composición de la fase α y sus límites de estabilidad térmica.

iv) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$

Para este sistema, no se encontraron fases nuevas (en las composiciones estudiadas) pero se detectó la existencia de dos soluciones sólidas: $(\text{Li}_2\text{SnO}_3)_{\text{ss}}$ y NiO_{ss} y una región amplia de coexistencia de ambas. Falta por determinar los límites de existencia y de estabilidad térmica de las dos soluciones sólidas.

v) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MnO}$

Debido a los problemas con la susceptibilidad del manganeso a los cambios en sus estados de oxidación se concluye que, para este sistema, es necesario utilizar atmósfera inerte durante los tratamientos térmicos.

Se encontró también que desde 800°C ocurre pérdida de litio (Li_2O) lo que hace necesario trabajar con pastillas embebidas en polvo de su misma composición durante los tratamientos térmicos.

Globalmente podemos concluir que el Li_2SnO_3 no se comporta igual frente a los óxidos metálicos divalentes de transición. Forma en unos casos fases nuevas, de diferente estequiometría, y en otros soluciones sólidas. Tampoco se comporta, frente a los metales divalentes de transición, como lo hacen el Li_2ZrO_3 y el Li_2HfO_3 los cuales sí formaron familias de compuestos con fórmula general Li_2MBO_4 (M = metal divalente de transición y B^{4+} = Zr y Hf). Y finalmente, el Li_2SnO_3 no se comportó igual que el Li_2TlO_3 frente al CuO a pesar de ser, aquellos dos, compuestos isoestructurales. Quedan abiertas varias líneas de investigación con mucho trabajo por realizar. Entre ellas podemos mencionar: a) determinar los límites de existencia y de estabilidad térmica de las soluciones sólidas presentes en los sistemas que aquí se han estudiado; b) medir propiedades de interés tecnológico (por ejemplo; eléctricas, magnéticas, ópticas) tanto en las soluciones sólidas como en las fases nuevas; c) para las fases nuevas medir la posible presencia de no estequiometría; etc.

FIGURA # 2. Composiciones estudiadas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{CuO}$

Sobre la línea $\text{Li}_2\text{SnO}_3-\text{CuO}$, se han marcado las composiciones que fueron estudiadas. Dichas composiciones se prepararon a partir de Li_2SnO_3 y CuO y tratadas térmicamente en forma de polvo.

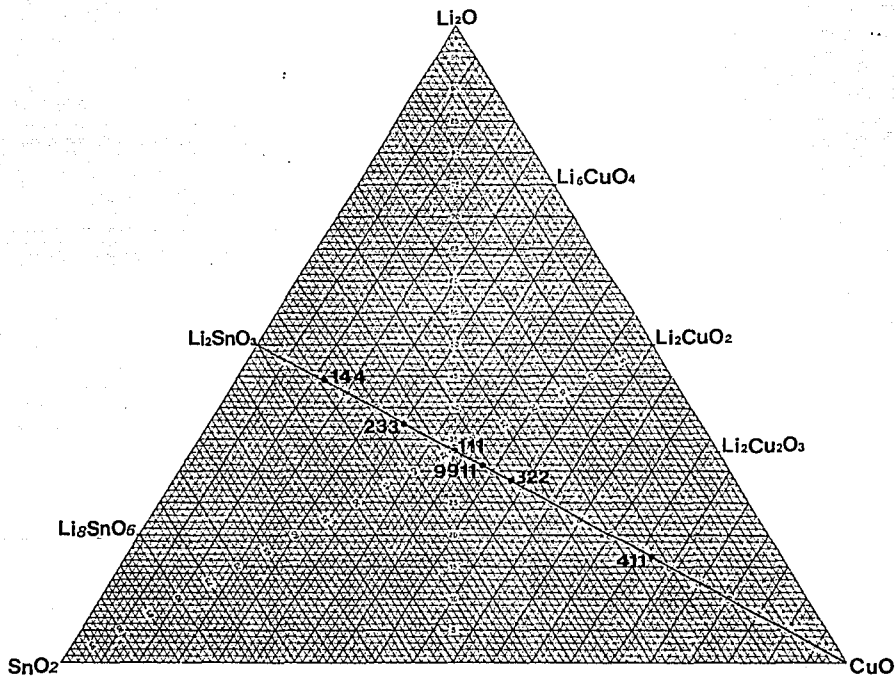


FIGURA # 3. Composiciones estudiadas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{ZnO}$

Sobre la línea $\text{Li}_2\text{SnO}_3-\text{ZnO}$, se han marcado las composiciones que fueron estudiadas. Dichas composiciones se prepararon a partir de Li_2SnO_3 y ZnO y tratadas térmicamente en forma de polvo.

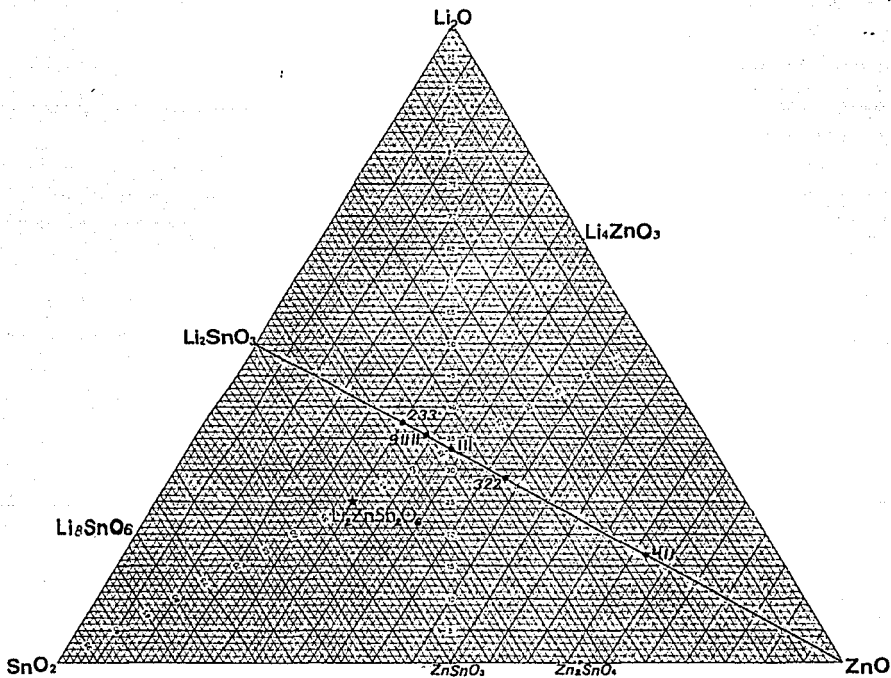


FIGURA # 4. Composiciones estudiadas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{ZnO}$

Sobre la línea $\text{Li}_2\text{SnO}_3-\text{ZnO}$, se han marcado las composiciones que fueron estudiadas. Dichas composiciones se prepararon a partir de Li_2O , SnO_2 y ZnO y tratadas térmicamente en forma de pastilla.

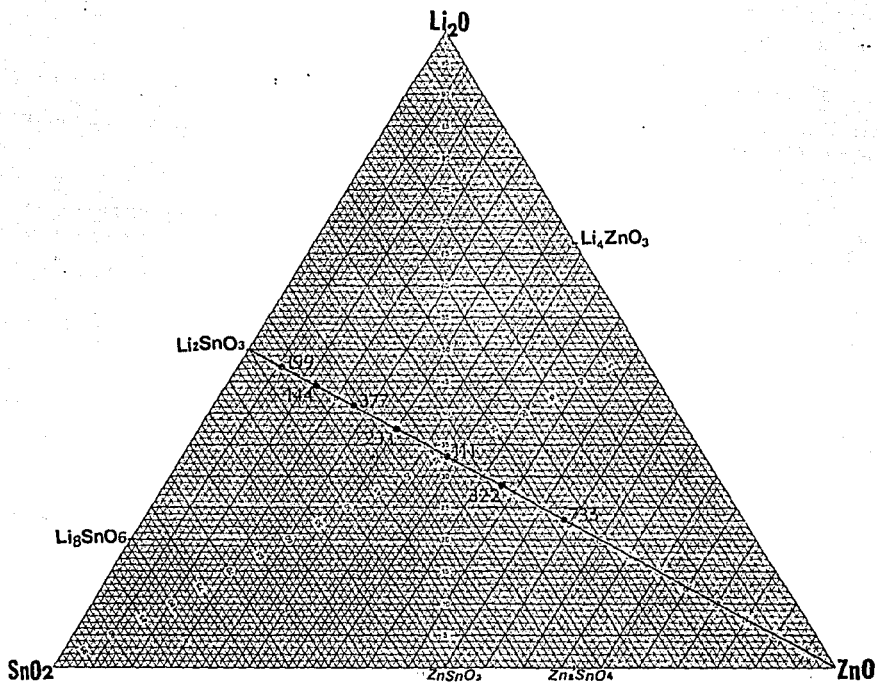
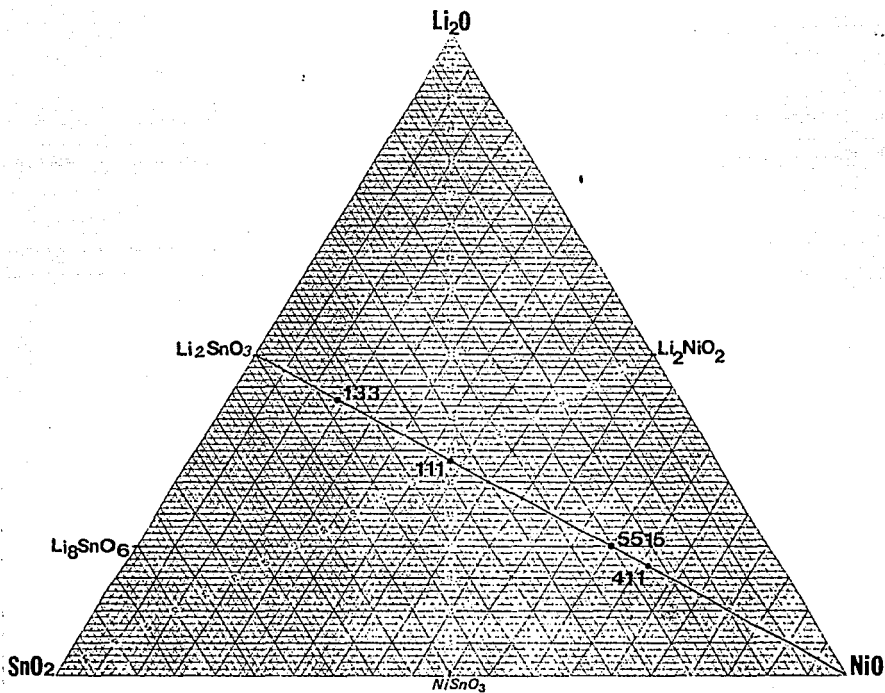


FIGURA # 5. Composiciones estudiadas en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{SnO}_2-\text{NiO}$

Sobre la línea $\text{Li}_2\text{SnO}_3-\text{NiO}$, se han marcado las composiciones que fueron estudiadas. Dichas composiciones se prepararon a partir de Li_2SnO_3 y NiO y tratadas térmicamente en forma de polvo.



Apéndice B

Resumen de resultados de los tratamientos térmicos en los sistemas $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{MO}$.

1) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$

Tabla # 1 CONDENSADO DE RESULTADOS (HISTORIA
TÉRMICA) PARA EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CoO}$

(moles)			Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	fracción molar de CoO x
CoO	Li ₂ O	SnO ₂				
19	1	1	650	5	C + LS	0.8636
			900	4	C + LS	
			950	91	C _{ss} + CS	
			1000	22	C _{ss} + CS	
			1050	6	C _{ss} + CS	
			1100	4	C _{ss} + CS	
			1100	1	C _{ss} + CS	
			1125	3	C _{ss} + CS	
			1200	2	C _{ss} + CS	
			19	1	1	
900	4	C + LS				
950	24	C _{ss}				
1000	12	C _{ss}				
1050	6	C _{ss}				
1100	6	C _{ss}				
9	1	1				650
			900	4	C + LS	
			950	91	C _{ss} + CS	
			1000	14	C _{ss} + CS	
			1050	6	C _{ss} + CS	
			1100	4	C _{ss} + CS	
			1100	1	C _{ss} + CS	
			1125	3	C _{ss} + CS	
			1200	2	C _{ss} + CS	

continuación de la tabla # 1.

CoO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
9	1	1	650	5	C + LS	0.7500
			900	4	C + LS	
			950	24	C _{ss}	
			1000	12	C _{ss}	
			1050	6	C _{ss}	
			1100	6	C _{ss}	
			4	1	1	
900	5	C _{ss}				
1000	12	C _{ss}				
1200	2	C _{ss}				
668	69	C _{ss}				
650	142	C _{ss}				
1000	12	C _{ss}				
7	3	3	650	5	C + LS	0.4375
			900	2	C + LS	
			950	90	C _{ss}	
			1000	13	C _{ss}	
			1050	6	C _{ss}	
			1100	4	C _{ss}	
			650	244	F + LS	
3	2	2	650	3	C + LS	0.3333
			950	20	C _{ss}	
			950	24	C _{ss}	
			1000	74	C _{ss}	
			1050	6	C _{ss}	
			650	93	F + C _{ss}	
			1100	4	C _{ss}	

continuación de la tabla # 1.

CoO	Li2O	SnO2	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
1	1	1	700	67	F + C _{ss} + LS	0.2500
			900	1	no se hizo DRX	
			1150	72	C _{ss} + LS + ↓	
			1175	24	C _{ss} + LS + ↓	
			1200	24	C _{ss} + ↓	
			1225	9	C _{ss} + ↓	
			1250	6	C _{ss} + ↓	
			1300	2	C _{ss} + CSO + ↓	
			1315	4	C _{ss} + CSO + ↓	
			1325	3	C _{ss} + CSO + ↓	
			1350	2	CSO + ↓	
			1	1	1	
900	24	C _{ss} + F				
950	20	C _{ss} + F				
1000	24	C _{ss} + F				
1050	74	C _{ss} + F				
950	90	C _{ss} + F				
950	72	C _{ss} + F				
1000	4	C _{ss} + F				
1125	6	C _{ss} + F				
9	11	11				650
			900	4	C + LS	
			950	91	C _{ss} + F	
			1000	14	C _{ss} + F	
			1050	6	C _{ss} + F	
			1100	4	C _{ss} + F	
			1100	4	C _{ss} + F	
2	3	3	650	3	C + LS	0.1818
			950	20	C _{ss} + F	
			950	24	C _{ss} + F	

continuación de la tabla # 1.

CoO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
7	13	13	1000	74	C _{ss} + F	0.1522
			650	93	C _{ss} + F	
			650	5	C + LS	
			900	4	F + LS + C	
			950	91	F	
			1000	14	F	
			1050	6	F	
1	2	2	1100	4	F	0.1429
			650	13	C + LS	
			900	4	F + LS + C	
			950	94	F + C _{ss}	
			1000	15	F + C _{ss}	
1	2	2&	1050	5	F + C _{ss}	0.1429
			1100	3	F + C _{ss}	
			650	11	C + LS	
			900	4	F + LS + C	
			950	94	F + C _{ss}	
			1000	14	F + C _{ss}	
			1050	6	F + C _{ss}	
			1100	4	F + C _{ss}	
			950*	2	F + C _{ss}	
			800	244	F + C _{ss}	
			1050*	2	F + C _{ss}	
3	7	7	800	244	F + C _{ss}	0.1250
			1050	12	F + C _{ss}	
			650	5	C + LS	
			900	5	no se hizo DRX	
			950	90	F + C _{ss}	
			1000	13	F + C _{ss}	

continuación de la tabla # 1.

CoO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
1	3	3	1050	6	F + C _{ss}	0.1000
			1100	4	F + C _{ss}	
			650	5	C + LS	
			900	5	no se hizo DRX	
			950	91	F + C _{ss}	
			1000	14	F + C _{ss}	
			1050	6	F + C _{ss}	
1	4	4	1100	4	F + C _{ss}	0.0769
			650	5	C + LS	
			900	13	F	
			950	48	F	
			1050	24	F	
			1100	12	F	
			1050	48	F	
1	4	4	650	6	C + LS	0.0769
			900	13	F	
			950	56	F + LS	
			1050	25	F + LS	
			1000	40	F + LS	
			1000*	3	F + LS	
			700	67	F + LS	
3	17	17	650	5	C + LS	0.0555
			900	4	no se hizo DRX	
			950	91	F + LS	
			1000	14	F + LS	
			1050	6	F + LS	
			1100	4	F + LS	
			650	6	C + LS	
900	2	no se hizo DRX				

continuación de la tabla # 1.

CoO Li ₂ O SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
	950	90	F + LS	
	1000	13	F + LS	
	1050	6	F + LS	
	1100	4	F + LS	

Símbolos:

C ≡ CoO

LS ≡ Li₂SnO₃

C_{ss} ≡ CoO_{ss} (solución sólida de CoO)

CS ≡ Co₂SnO₄

CSO ≡ CoSnO₃

F ≡ Li₈CoSn₄O₁₃

▪ significa enfriamiento brusco en mercurio frío (quench de Hg).

^ " " " " hielo.

& Composición preparada a partir de 3 óxidos.

↓ quiere decir reflexiones no identificadas.

ii) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$

Tabla # 2 CONDENSADO DE RESULTADOS (HISTORIA
TÉRMICA) PARA EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{CuO}$

(moles)			Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	fracción molar de CuO x
CuO	Li ₂ O	SnO ₂				
4	1	1	900	24	LS + T	0.5714
			985	24	C + T	
4	1	1	850	22	T + C	0.5714
			900	23	T + C	
			950	22	T + C	
			900	71	T + C	
			975	28	T + C	
			985	14	T + C	
			1000	6	T + C	
			1100	1	C _p + C	
			1000	5	T + C	
			668	11	T + C + ↓	
			618	86	T + C + ↓	
			1050	6	C _p + ↓	
			1025	3	C _p + ↓	
			1000	12	T + C	
1100	11	C _p + ↓				
1010	1	T + C				
1020	1	C _p + C				
700	22	C + ↓				
3	2	2	1000	69	T + C	0.3333
			1010	1	T + C	
			1020	1	C _p + C	
			1030	1	C _p + C	
			1040	3	C _p + C	
			1050e	2	LS + T	
700	22	C + ↓				
9	9	11	1000	55	T + C	0.2894

continuación de la tabla # 2.

CuO	Li2O	SnO2	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
			1100	11	LS + T + ↓	
			750	12	T + C	
			1100	1	LS + T + ↓	
			1000*	1	T + C	
			1010	1	T + C	
			1020	1	Cp + C	
			1030	1	Cp + C	
			1040	3	Cp + C	
			1050 ^e	2	LS + T	
			700	24	C + ↓	
1	1	1	900	23	LS + T	0.2500
			925	72	LS + T + ↓	
			975	71	LS + C	
			1000	24	LS + C	
			1000	69	LS + C	
			1010	6	LS + C	
			1020	13	LS + C	
			1000	23	C + ↓	
			1000	15	C + ↓	
			1000	43	C + ↓	
			1030	12	C + ↓	
1	1	1	1000	12	C	0.2500
			1000	15	C	
			750	75	C + ↓	
			1000	8	C	
			1050	17	LS + T	
			1000	11	C	
			1050	18	LS + T	
			1000	11	C	
			1000	6	C	

Continuación de la tabla # 2.

CuO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
			1010	1	C	
			1020	1	C	
			1030	1	C	
			1040	3	T + LS	
			1050@	2	T + LS	
			1000	4	C	
1	1	1	1000	37	C	0.2500
1	1	1&	600	5	T + LS	0.2500
			900	2	T + LS	
			1000	17	C	
			1000	74	C	
			1000	19	C	
2	3	3	850	13	T + LS	0.1818
			950	9	C + LS	
			975	13	C + LS	
			985	11	C + LS	
			1000	85	C + LS	
			1050	6	C + LS	
			985	14	C + LS	
			1000	6	C + LS	
			1000	12	C + LS	
			1100	11	LS + T + ↓	
			1010	1	C + LS	
			1020	1	C + LS	
			1030	1	C + LS	
			1040	3	C + LS	
			1050	2	C + LS	
			700	22	C + LS + ↓	
1	1	4	950	85	C + LS	0.0769

continuación de la tabla # 2.

CuO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
			985	13	C + LS	
			1000	69	C + LS	
			1010	1	C + LS	
			1020	1	C + LS	
			1030	1	C + LS	
			1040	3	C + LS	
			1050	2	C + LS	
			700	22	C + LS	

Tabla # 2.

Símbolos:

LS \equiv Li₂SnO₃

T \equiv CuO (tenorita)

C_p \equiv Cu₂O (Cuprita)

C \equiv Li₂CuSnO₄

@ \equiv quiere decir que el producto del tratamiento térmico es un fundido.

& \equiv Composición preparada a partir de 3 óxidos.

111) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$

Tabla # 3 CONDENSADO DE RESULTADOS (HISTORIA
TÉRMICA) PARA EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{ZnO}$

(moles)			Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	fracción molar de ZnO X
ZnO	Li ₂ O	SnO ₂				
4	1	1	900	4	no se hizo DRX	0.5714
			1000	13	$\alpha + Z + \text{LS}$	
			1100	73	$Z + \alpha$	
3	2	2	1000	21	$\text{LS} + Z$	0.3333
			1050	25	$\text{LS} + Z + \alpha$	
			1065	14	$\text{LS} + Z + \alpha$	
			1075	13	$\text{LS} + Z + \alpha$	
			1000	14	$\text{LS} + Z + \alpha$	
			1100	10	$\text{LS} + \alpha$	
			700	48	$Z + \alpha + \text{LS} + \downarrow$	
			1100	14	$\alpha + Z$	
			1100	12	$\alpha + Z$	
			700	69	$Z + \text{LS}_{ss}$	
			1125	8	$\alpha + Z$	
1200	3	$\alpha + Z$				
1	1	1	900	312	$Z + \text{LS}$	0.2500
			1000	26	$Z + \text{LS} + \alpha$	
			1025	72	$\alpha + \text{LS}$	
			1050	22	$\alpha + Z$	
			1075	25	$\alpha + Z + \downarrow$	
			1100	72	$\text{LS} + \alpha + Z + \downarrow$	
			→ 1125	24	$\alpha + Z + \downarrow$	
			→ 1025	157	$\alpha + Z + \downarrow$	
			1050	45	$\alpha + \downarrow$	
			1050	118	$\alpha + S + \downarrow$	
1100	72	$\alpha + S + \downarrow$				
1	1	1	1000	2	$\text{LS} + Z$	0.2500
			1050	5	$\text{LS} + Z$	

continuación de la tabla # 3.

ZnO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
			1050	70	α + LS + 2 picos de Z + 1 pico ↓	
			1050	48	α + LS + 2 picos de Z + ↓	
			1050	74	α + LS + 2 picos de Z + ↓	
1	1	1	1000	24	LS + Z	0.2500
			1050	25	α + LS + Z	
			1050	120	α + LS + Z + ↓	
9	11	11	950	2	LS + Z	0.2143
			1000	26	LS + Z	
			1050	2	α + LS + Z	
			1050	23	α + LS + Z	
			1075	24	α + LS + Z	
			1250	4	α + LS + Z + ↓	
			1300	3	α + LS + Z + ↓	
			1300	13	LZS (empieza a formarse)	
			1300	12	LZS	
2	3	3	1000	8	LS + Z	0.1818
			1050	25	LS + α + Z	
			1050	24	LS + α + Z	
			1075	24	LS + α + Z	
			1075	24	LS + α + Z	
			700	24	LS + α + Z	
			1250	8	LS + α + Z	
			700	48	LS + α + Z	

Tabla # 3.

Símbolos:

LS = Li₂SnO₃

Z \equiv ZnO

α \equiv Li_2SnO_3 forma cúbica.

■ : composición tratada (térmicamente) en forma de pastilla.

▪ \equiv enfriamiento brusco en mercurio líquido (quench en Hg).

S \equiv SnO_2

LZS \equiv $\text{Li}_2\text{ZnSn}_2\text{O}_6$

iii) Li_2SnO_3 - ZnO (Composiciones preparadas a partir de 3 óxidos y tratamientos térmicos realizados en pastillas embebidas en polvo de su misma composición).

Tabla # 4 CONDENSADO DE RESULTADOS (HISTORIA
TÉRMICA) PARA EL SISTEMA Li_2SnO_3 - ZnO

(moles)			Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	Fracción molar de ZnO x
ZnO	Li ₂ O	SnO ₂				
1	9	9	600	3	No se hizo DRX	0.0357
			650	3	"	
			1000	6	LS + α	
			1050	15	LS + α	
			1100	9	LS + α	
			700	67	LS + α	
1	4	4	600	3	No se hizo DRX	0.0769
			650	3	"	
			1000	6	LS + α	
			1050	15	LS + α	
			1100	9	LS + α	
			700	67	LS + α	
3	7	7	600	3	No se hizo DRX	0.125
			650	3	"	
			1000	6	LS + α	
			1050	13	LS + α	
			1100	14	LS + α	
			700	67	LS + α	

continuación de la tabla # 4.

ZnO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
2	3	3	600	3	No se hizo DRX	0.1818
			650	4	"	
			1000	6	LS + α	
			1050	13	LS + α	
			1100	14	LS + α	
			1150	5	LS + α	
			1000	[\leftrightarrow]	LS + α	
			1000	[\leftrightarrow]	LS + α	
1	1	1	600	3	No se hizo DRX	0.2500
			650	3	"	
			1000	6	LS + Z	
			1050	15	LS + Z + α	
			1100	16	LS + α	
			1100*	1.5	LS + α	
			1150*	5.5	LS + α	
			1000	[\leftrightarrow]	LS + α	
3	2	2	600	3	No se hizo DRX	0.3333
			650	3	"	
			1000	6	LS + α	
			1050	15	LS + α	
			1100	16	LS + α	
			1100*	2	LS + α	
			1150*	6	LS + α	
			1000	[\leftrightarrow]	LS + α	
7	3	3	600	3	No se hizo DRX	0.4375
			650	3	"	
			1000	6	LS + Z + α	
			1050	15	α + Z	
			1100	16	α + Z	
			1000	1/2	α + Z	
			1000*	[\leftrightarrow]	α + Z	

Símbolos:

Los mismos que para la tabla # 3 y además:

L \equiv Solución sólida de Li_2SnO_3 ; $(\text{Li}_2\text{SnO}_3)_{\text{SS}}$

[\leftrightarrow] \equiv tratamiento térmico a $1000^\circ\text{C}/30$ min. y posterior enfriamiento lento, bajando 100°C cada media hora, hasta temperatura ambiente.

iv) $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$

Tabla # 5 CONDENSADO DE RESULTADOS (HISTORIA
TÉRMICA) PARA EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{SnO}_3 - \text{NiO}$

(moles)			Temp. ($^\circ\text{C}$)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	fracción molar de NiO x
NiO	Li ₂ O	SnO ₂				
4	1	1	650	5	No se hizo DRX	0.5714
			850	3	"	
			1050	13	N _{SS}	
			1275	13	N _{SS} + S	
			1275	19	N _{SS} + S	
			1275	19	N _{SS} + S	
			1300	2	N _{SS} + S	
15	5	5	1000	3	LS + N + N _{SS}	0.5000
			1100	5	LS + N + N _{SS}	
			1275	12	N _{SS}	
			1350	2	N _{SS} + S	
1	1	1	850	6	N + LS	0.2500
			900	13	N + LS + N _{SS}	
			950	14	N + LS + N _{SS}	
			975	22	LS _{SS} + N _{SS}	
			1000	68	LS _{SS} + N _{SS}	
			1050	4	LS _{SS} + N _{SS}	

NiO	Li ₂ O	SnO ₂	Temp. (°C)	tiempo (hrs.)	Resultados (fases presentes)	x
1	1	1	1100	13	LS _{ss} + N _{ss}	0.2500
			1150	15	LS _{ss} + N _{ss}	
			1200	15	LS _{ss} + N _{ss} + S	
			1250	6	LS _{ss} + N _{ss} + S	
			1275	72	N _{ss} + S	
			1300	2	N _{ss} + S	
			900	46	N _{ss} + S	
			600	12	No se hizo DRX	
			850	3	LS + N	
			1275	12	LS _{ss} + N _{ss}	
1	3	3	1275	10	LS _{ss} + N _{ss} + S	0.1000
			1000	3	LS + N	
			1100	5	LS _{ss} + N _{ss}	
			1275	12	LS _{ss} + N _{ss}	
			1350	2	LS _{ss} + N _{ss} + ↓	

Simbolos:

LS \equiv Li₂SnO₃

N \equiv NiO

N_{ss} \equiv NiO_{ss}

LS_{ss} \equiv (Li₂SnO₃)_{ss}

S \equiv SnO₂ (casiterita)

1. Castellanos M. et al. (1985). Acta Cryst. C41, 1707-1709.
2. Inagaki M. et al. (1988). J. Nucl. Mater. 160(2-3), 224-228.
3. Kodama. et al. (1989). Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 01,253,166, Appl. 88/79, 897, 31 Mar 1988; 4pp.
4. Hodeau J.L. et al. (1982). J. of Solid State Chemistry. 45, 170-179.
5. Vashman A. et al. (1987). Zh. Neorg. Khim. 32(6), 1315-1320.
6. Wells A. F. (1986). Structural Inorganic Chemistry. New York: Oxford Science Publications.
7. Jaffe H. W. (1988). Crystal Chemistry and Refractivity. New York: Cambridge University Press.
8. Kung H. (1989). Transition metal oxides: Surface Chemistry and Catalysis (45). Amsterdam: Elsevier.
9. Catlow C. R. (1987). Advances in Ceramics, Vol. 23: Nonstoichiometric Compounds. Westerville, Ohio: The American Chemical Society.
10. Hyde B. G. (1989). Inorganic Crystal Structures. Chichester, Brisbane: John Wiley and Sons, Inc.
11. Adams D. (1974). Inorganic Solids, An Introduction to concepts in Solid State Structural Chemistry. London: John Wiley and Sons.
12. West A. (1984). Solid State Chemistry and its applications. Chichester: John Wiley and Sons.
13. Smart L. (1992). Solid State Chemistry, An Introduction. London: Chapman and Hall.
14. Rao C. (1989). New directions in Solid State Chemistry. Cambridge: Cambridge University Press.
15. Collins B. et al. (1989). Journal of the Less Common Metals. 156, 341-346.
16. Wyckoff R. (1982). Crystal Structures, Vol. 1. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company.
17. Trömel V. (1970). Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 379, 242-254.

18. Sorensen O. (1981). Nonstoichiometric oxides. New York: Academic Press.
19. Evans J. (1991). The production of Inorganic Materials. New York: Macmillan Publishing Company.
20. Burns G. (1990). Space Groups for Solid State Scientists (2nd. Edition). Boston: Academic Press.
21. Hummel F. (1984). Phase Equilibria in Ceramic System. New York: Marcel Dekker, Inc.
22. Kofstad P. (1983). Nonstoichiometric, diffusion and electrical conductivity in binary metal oxides. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company.
23. Sharpe A. (1986). Inorganic Chemistry. London: Longman.
24. Bailar J.C. jr. et al. (1975). Comprehensive Inorganic Chemistry. Oxford: Pergamon Press.
25. Swalin R. (1972). Thermodynamics of Solids. Chichester: John Wiley and Sons.
26. West A. (1991). J. Mater. Chem. 1(2), 157-162.
27. Huanosta A. (1988). Revista Mexicana de Física. 34, 279-295.
28. Huanosta A. et al. Revista Mexicana de Física. 36, 258-265.
29. Cabrera L. (1992). Análisis del fenómeno de conducción iónica de oxígeno en $(\text{Bi}_{2/3} \text{O}_3)_{0.75} (\text{Y}_{2/3} \text{O}_3)_{0.25}$ y $(\text{Bi}_{2/3} \text{O}_3)_{0.8} (\text{Y}_{2/3} \text{O}_3)_{0.2}$. Maestría en Química Inorgánica (Cerámica). Universidad Nacional Autónoma de México.
30. Patterson D. (1967). Pigments. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. LTD.
31. Castellanos M. (1984). Journal of Materials Science Letters. 3, 786-788.
32. Roth R. et al. (1984). Cumulative Index for volumens I-V. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, Inc.
33. Jenkins R. (Principal Scientist). Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Centre for Diffraction Data. (1990). Pennsylvania: JCPDS-ICDD.
34. Padilla J. Tesis de licenciatura en proceso.
35. Pomés R. et al. (1992). Revista Mexicana de Física. 38, 886-890.

36. Durruthy O. et al. *Revista Cubana de Física*. 1, 905-107.
37. *International Tables for X-ray Crystallography*. (1974). Vol. A (Space-Group Symmetry). Birmingham: Kynoch Press.
38. Nassau K. (1983). *The Physics and Chemistry of Color, The fifteen Causes of Color*. New York: John Wiley and Sons.
39. Castellanos M. et al. (1990). *Z. Kristallographic*. 190, 161-169.
40. Block P. (1990). *Inorganic Chemical nomenclature: Principles and Practice*. Washington, DC: American Chemical Society.
41. Macdonald R. (1987). *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley and Sons.