

00575

2
2Ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OXIDOS COMPLEJOS DEL TIPO $Li_3A_2BO_6$:

$A^{2+} = Ni, Co \text{ y } Zn, B^{5+} = Ta, Sb \text{ y } Nb$

FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRA EN
QUÍMICA INORGÁNICA (CERÁMICA)

P R E S E N T A :

MARIA DEL PILAR GUTIERREZ AMADOR

MEXICO, D. F.

1995



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.

Este trabajo se realizó en el Laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado y se inscribe dentro del proyecto IN101893, "Formación de Nuevos Oxidos Electrocerámicos", financiado por la DGAPA de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las siguientes citas corresponden a las publicaciones derivadas del mismo.

INTERNACIONALES

- Fletcher, J.G., Mather, G.C., West, A. R., Castellanos, M. and Gutiérrez, M.P. (1994). *J. of Mater. Chem.*, 4 (8), 1303-1305.
- Mather, G.C.; Fletcher, J.G.; Smith, R. I.; Castellanos, M. A.; Gutiérrez, M. P. and West, A. R.(1994). *J. Solid State Chem.* (aceptado para su publicación en abril de 1995).

EN MEMORIAS DE CONGRESOS :

- Castellanos R., M. y Gutiérrez Amador, M.P. Nuevos óxidos del tipo $Li_3A_2TiO_6$; A=Ni, Co. XXVIII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada.(9-13 de nov. de 1992). Puerto Vallarta, Jal.
- Castellanos R., M. y Gutiérrez Amador, M.P. Oxidos Complejos $Li_3A_2XO_6$; A=Ni, Co y X=Nb, Sb. IV Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica y XI Congreso Nacional de la Academia Mexicana de Química Inorgánica, A. C. (18-21 de mayo de 1993). Guanajuato, Gto.
- Castellanos R., M. y Gutiérrez Amador, M.P. Sistema $Li_2O-Nb_2O_5-NiO$. XXX Congreso Mexicano de Química. (16-20 de oct. de 1994). Cancún, Q. Roo.
- Castellanos R., M.; Leyva-Ramirez, M. y Gutiérrez Amador, M.P. Cristalografía de los óxidos complejos $Li_3A_2XO_6$; A=Ni, Co ; X=Ta, Sb, Nb. V Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica. (24-28 de abril de 1995). Saltillo, Coah.

JURADO ASIGNADO DE ACUERDO AL TEMA:

Presidente: Dr. Liberto De Pablo Galán.
Primer Vocal: Dra. Cira Piña Pérez.
Secretaria: Dra. Elizabeth Chavira Martínez.
Primer Suplente: M. en C. Rubén Alfredo Toscano.
Segundo Suplente: M. en C. Gustavo Tavizón Alvarado

Directora de la tesis: M. en C. María A. Castellanos R.

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. María A. Castellanos por haber dirigido este trabajo y por su gran calidad humana y profesional.

A la Maestra Lety Baños del Instituto de Investigaciones en Materiales; por su amistad, su incondicional disposición para registrar todos los difractogramas presentados en esta tesis y por su apoyo técnico.

Al Dr. Alfonso Huanosta del Instituto de Investigaciones en Materiales y a la Dra. Patricia Quintana de la Facultad de Química, por su colaboración y asesoría en la medición de las propiedades eléctricas de los nuevos compuestos.

Al Profesor A. R. West y su grupo de investigadores de la Universidad de Aberdeen, Escocia; por el estudio realizado sobre las estructuras cristalinas por difracción de neutrones y difracción de rayos X.

Al Fis. Marco Antonio Leyva del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su colaboración en la determinación de las estructuras cristalinas de 3 de los nuevos óxidos.

A Julio Duque y Ariel Gómez del Centro Nacional de Investigaciones Científicas de La Habana, Cuba; por su colaboración en la resolución de los difractogramas de las soluciones sólidas.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la DGAPA de la UNAM, por las becas otorgadas durante mis cursos de maestría y la realización de la tesis.

A la Facultad de Química, por el apoyo económico brindado para la impresión de esta tesis y por darme la oportunidad de realizar estos estudios.

A mis padres y hermanos, por su amor y sus sacrificios dedicados a mí. Benditos sean.

A la familia Ocádiz Amador, por su incondicional cariño y constante preocupación.

A mis amigas y compañeras del laboratorio de rayos X: Paty, Ana María, Ceci, Sonia y Sarita porque siempre estuvieron conmigo.

INDICE

Introducción	1
Antecedentes	2
CAPITULO I	
1.1 Características de los óxidos reactantes	3
1.2 Reacciones Químicas en Estado Sólido	9
1.3 Soluciones sólidas	12
1.4 Transiciones de fase	15
1.5 Método de difracción de rayos X de polvos	17
1.6 Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos	21
CAPITULO II. Metodología.	
2.1 Síntesis	31
2.2 Determinación de las estructuras cristalinas	32
2.3 Medición de las propiedades eléctricas	33
CAPITULO III. Síntesis	
3.1 Síntesis de los óxidos Li_3BO_3	35
3.2 Síntesis de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$	37
CAPITULO IV. Resultados y Discusión	
4.1 Nuevos óxidos complejos	54
4.2 Determinación de las estructuras cristalinas	55
4.3 Propiedades eléctricas	65
CAPITULO V. Conclusiones	69

OXIDOS COMPLEJOS DEL TIPO $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$
DONDE $\text{A}^{2+} = \text{Ni, Co, Zn}$ y $\text{B}^{5+} = \text{Nb, Ta, Sb}$

Objetivo: Investigar la posible formación de nuevos óxidos complejos de fórmula $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$, utilizando el método de reacción química directa en estado sólido, cuyas estructuras estuviesen relacionadas con la estructura tipo sal gema, e investigar algunas de sus propiedades físicas.

Introducción

Los óxidos ternarios y cuaternarios con estructuras tipo NaCl son escasos, especialmente los que contienen tántalo, antimonio, niobio y elementos de transición. Entre ellos, se conocen el LiFeO_2 y el $\text{Li}_2\text{MgZrO}_4$ (Castellanos, et al, 1985). El interés por estudiar la síntesis de nuevos óxidos complejos del tipo $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ es con el propósito de contribuir a conocer mejor la cristalografía de los óxidos de tántalo, antimonio y niobio en su estado de oxidación (V).

La estructura de los óxidos utilizados como reactantes en este trabajo, presentan en su mayoría estructuras del tipo sal gema y se pensó que los productos podrían adoptar estructuras similares o derivadas de ella debido a que los cationes participantes poseen valores de radios iónicos de tamaño adecuado para ocupar los sitios octaédricos de una estructura como la del NaCl.

Actualmente, se sabe que algunos óxidos de litio con cationes tales como tántalo, antimonio y niobio, poseen propiedades físicas de gran interés para la ciencia y la tecnología modernas. Por ejemplo, el LiTaO_3 es ampliamente usado por sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y electroópticas (Joo et al, 1987). Al Li_3TaO_4 se le conoce como material luminiscente (Blasse and Brill, 1968). El LiNbO_3 es un cristal muy importante debido a sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente (Bordui et al, 1991), y dopado con Ti es un material fotorrefractivo. Los óxidos LiNb_3O_8 y Li_3NbO_4 se conocen como materiales luminiscentes (Blasse, 1988). El Li_2NbO_6 es un óxido ferroeléctrico y conductor iónico. Como

éstos, se pueden seguir enumerando muchos otros ejemplos de óxidos semejantes con propiedades tan interesantes como las anteriores.

Antecedentes

Durante la búsqueda de nuevas fases con superestructura de la sal gema, fueron originalmente encontrados los tres primeros compuestos de estequiometría $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$, con $\text{X}=\text{Nb}$, Ta , Sb . Estas fases fueron sintetizadas de Li_3XO_4 y MgO en una relación molar de 1:2. Su estudio por difracción electrónica permitió conocer que los átomos se encuentran arreglados con referencia a una celda ortorrómbica y en la simetría del grupo espacial $Fddd$ (Castellanos, 1982). En 1990 Greaves and Katib publicaron la formación de un compuesto de fórmula $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y con la misma estequiometría de los compuestos mencionados previamente; aunque no incluyeron los datos de difracción por el método de polvos, describen una celda unitaria monoclinica que requiere una secuencia de apilamiento (ABCA...) para las capas de empaquetamiento compacto de oxigenos con todos los iones litio en coordinación octaedral de una manera ordenada. La organización de átomos se basa en el grupo espacial $C2/m$ con el Sb en el origen y uno de cada cuatro átomos de Zn es reemplazado estadísticamente por Li.

Continuando con el estudio de fases relacionadas con las del tipo NaCl, de fórmula general $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$, en el transcurso de este trabajo se encontraron cuatro nuevas fases en esta familia, y se les ha designado como fases M, las cuales corresponden a los compuestos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$. La revisión bibliográfica exhaustiva realizada comprendió: Chemical Abstracts (1972-93), Archivo completo JCPDS-ICDD, Phase Diagrams y Crystal Data (tercera edición, vol. 3 y 4), y no se encontraron otros compuestos de la misma estequiometría relacionados con los que aquí se presentan. Dichos compuestos se prepararon por reacción directa en estado sólido a partir de ortonioabato, ortotantalato y ortoantimoniato de litio con los óxidos de níquel, cobalto y zinc. Además, estos nuevos compuestos presentan otras fases polimórficas que tampoco han sido reportadas en la literatura hasta ahora.

CAPITULO I: Características de los óxidos reactantes

Los óxidos NiO y CoO utilizados en esta síntesis, presentan un arreglo estructural de tipo NaCl, basado en el grupo espacial $Fm\bar{3}m$. El óxido níqueloso tiene un valor para $a_0 = 4.1769\text{Å}$. Este compuesto funde a 1984°C y posee una densidad $D_x = 6.806\text{g/cm}^3$. Se utiliza en la preparación de aleaciones ferrosas y no ferrosas, como agente colorante en vidriados de cerámica, en las fritas de esmaltes para fortalecer la adherencia a la capa base, en la preparación de ferritas, catalizadores de Ni, etc.

El monóxido de cobalto tiene un parámetro $a_0 = 4.260\text{Å}$ y funde a 1935°C . Este óxido se forma mediante tratamientos térmicos de Co en óxido nítrico a 150°C , de CoSO_4 en aire al rojo blanco, de Co(OH)_2 a temperaturas inferiores a 350°C en corriente de hidrógeno o reduciendo un óxido cuyo estado de oxidación sea mayor, en amoníaco o hidrógeno a 350°C . Absorbe oxígeno fácilmente aún a temperatura ambiente convirtiéndose en Co_3O_4 , no estequiométrico y principalmente entre 600°C y 700°C . Se utiliza como pigmento para diversos productos cerámicos y como catalizador.

Bajo ciertas condiciones, los monóxidos de los metales de transición muestran ligeras distorsiones del arreglo NaCl. Así, a bajas temperaturas el NiO es cúbico, pero cuando se obtiene por calentamiento de $\text{Ni(NO}_3)_2$ en aire a 1350°C , es romboédrico con $a = 4.1676\text{Å}$ y $\alpha = 90^\circ 4'$ (Wyckoff, 1986). El CoO por otro lado, aparece tetragonal por abajo de 7°C , con $a = 4.2638$ y $c = 4.2143\text{Å}$.

En general, los óxidos de los metales de transición son muy interesantes en cuanto a que presentan una amplia variedad en sus propiedades físicas debido a su configuración electrónica, especialmente la de los orbitales d . El principio básico que explica la variación en las propiedades con el cambio de metal es que los potenciales de ionización de los electrones d , aumenta a través de cada serie de transición debido a la escasa protección de los electrones d y esto está acompañado de una contracción en los orbitales. Así, los orbitales d del Ti son grandes y polarizados, pero a medida que nos movemos a lo largo de las series d hacia el Ni, estos orbitales se hacen progresivamente más localizados sobre el metal. La figura 1.1 muestra la orientación relativa de los orbitales d en la red de tipo NaCl. En términos de la teoría de

bandas puede explicarse que la banda 2p llena, está poblada por electrones principalmente asociados con el oxígeno y hay bandas antienlazantes vacías. Los niveles e_g son no enlazantes y están vacíos. Estos pueden representarse como un nivel, más que como una banda, pero el solapamiento cooperativo de los niveles t_{2g} debe describirse como una banda. Puesto que éste está ocupado solamente en una tercera parte en el caso del TiO, la conductividad metálica aumenta ($10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Conforme avanzamos a lo largo de las series 3d, la atracción nuclear sobre los electrones d los hace estar sujetos de manera más firme y reduce la extensión del solapamiento a través del cristal. En el NiO puro, los electrones d están localizados sobre el níquel y como consecuencia, la conducción metálica es imposible (Adams, 1974).

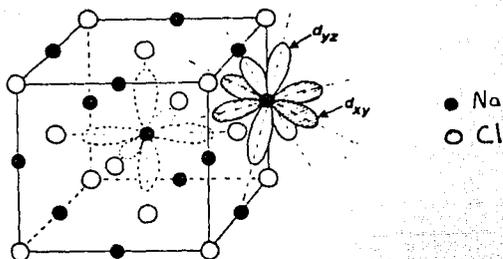


Figura 1.1. Orientación de los orbitales d en una estructura del tipo NaCl.

La conductividad específica del NiO a temperatura ambiente es del orden de $10^{-1} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Esta conductividad tan baja puede ser aumentada introduciendo huecos electrónicos. Por ejemplo, puede añadirse un soluto monovalente como el litio. Se cree que un Li entra sustitucionalmente en la red en un sitio de Ni (Tallan, 1974).

El ZnO es un sólido blanco semiconductor, fotoconductor y piezoelectrico, por lo que tiene muchas aplicaciones científicas y tecnológicas. Sus interesantes propiedades incluyen la anisotropía y la no estequiometría en la estructura cristalina, una amplia banda prohibida, el comportamiento químico anfotérico, la transparencia óptica en la región del visible, altos índices de refracción y fuertes coeficientes acustoópticos, electroópticos y ópticos no lineales (Van de Pol, 1990).

El monóxido de zinc posee una celda unitaria hexagonal con una relación axial $c/a=1.63$. Los átomos se encuentran en las posiciones atómicas:

Zn: 0, 0, 0; $1/3, 2/3, 1/2$

O: 0, 0, u; $1/3, 2/3, u+1/2$ donde $u=0.375$

derivadas de dos conjuntos de posiciones especiales del grupo $P6_3mc$ (No. 186): $2(b) 1/3, 2/3, v; 2/3, 1/3, v+1/2$; cambiando el origen al punto $2/3, 1/3, 0$. Bajo estas circunstancias, cada átomo tiene a su alrededor un tetraedro de átomos de manera contraria a la que se encuentra en el ZnS, hexagonal. Esta estructura puede describirse como un arreglo de tetraedros ZnO_4 en un empaquetamiento hexagonal compacto con las aristas de los tetraedros en capas alternadas rotadas 180° alrededor del eje c (Wyckoff, 1986).

El antimonio, el tántalo y el niobio forman diferentes óxidos, pero no están muy bien caracterizados. Los pentóxidos de tántalo y niobio son relativamente más estables que los de vanadio y son difíciles de reducir. Pueden atacarse con HF concentrado y se disuelven en álcalis fundidos; aunque pueden considerarse como anfotéricos, su inercia a reaccionar es la característica más obvia. Sus estructuras son extremadamente complicadas y el Nb_2O_5 , en particular, muestra un extenso polimorfismo. Es interesante notar que los polimorfos de Nb_2O_5 y Ta_2O_5 , de ninguna manera son semejantes. La reducción del Nb_2O_5 con hidrógeno a alta temperatura da el NbO_2 que tiene una estructura de rutilo. Reducciones adicionales producen el NbO que posee una estructura cúbica de tipo NaCl.

En el tántalo es significativamente menor la tendencia que en el niobio a formar óxidos en estados de oxidación más bajos. Se conoce el isomorfo al rutilo, Ta_2O_5 , pero no ha sido estudiado; la forma de tipo sal gema también se ha informado pero no ha sido confirmada.

El Ta_2O_5 tiene dos polimorfos bien establecidos que presentan una temperatura de transición reversible a $1355^\circ C$, pero la estructura de estas fases es muy compleja.

El Sb_2O_3 es un sólido amarillo que se forma por la oxidación del Sb_2O_3 a altas presiones y temperaturas o por hidrólisis del $SbCl_3$ con amoníaco acuoso y una posterior deshidratación del producto a $275^\circ C$. Tiene una estructura similar a la del Nb_2O_5 , con grupos octaédricos SbO_6 (Greenwood, 1984).

El Li_3SbO_4 tiene una estructura ordenada de tipo sal gema con una distribución 3:1 de los iones Li^+ y Sb^{5+} respectivamente, sobre una celda unitaria tetragonal de dimensiones: $a=6.03\text{Å}$ y $c=8.45\text{Å}$ con 4 unidades formulares. Esta celda contiene 4 celdas unitarias de la sal gema: $a=b=\sqrt{2} a_{\text{NaCl}}$ y $c=2 a_{\text{NaCl}}$ donde los Sb^{5+} se colocan en las posiciones $3/4, 1/2, 0, 1/2, 1/4, 1/4, 1/4, 1/2, 1/2, 1/2, 3/4, 3/4$ (Blasse, 1963a). Este tipo de orden en la estructura de sal de roca está muy relacionado al orden en la superestructura de la espinela $\text{Zn}[\text{LiNb}]\text{O}_4$, es decir, aquella se obtiene si se intercambian los iones Zn^{2+} de los sitios tetraédricos de la estructura de espinela, llenando los sitios octaédricos con Li^+ y reemplazando los Nb^{5+} por Sb^{5+} (Blasse, 1963b). El Li_3SbO_4 que se ha preparado en este trabajo como una etapa anterior a la investigación de la formación de los nuevos óxidos complejos corresponde con la descripción de Blasse, aunque se obtuvo a una temperatura menor a la que él propone.

El óxido Li_3TaO_4 presenta varias formas cristalográficas distintas, descritas en la literatura. Estas fases fueron preparadas bajo diversas condiciones de síntesis y los productos, caracterizados por técnicas diferentes; sin embargo, al parecer, los autores aún no se ponen de acuerdo respecto al número de polimorfos ni de sus temperaturas de transición precisas. En el archivo JCPDS-ICDD; y hasta 1991 sólo existe la tarjeta de Li_3TaO_4 para la forma tetragonal. A continuación se muestran, de manera condensada, las diversas formas cristalinas de Li_3TaO_4 :

(<700°C) CUBICA (Fm3m) (Grenier, 1964)

(1000°C) TETRAGONAL (Grenier, 1964; Blasse, 1964;) y/o (1000°C)

MONOCLINICA (C2/c) (Zocchi et al, 1983)

(1450°C) MONOCLÍNICA (P2/n) (Zocchi et al, 1983).

El mayor número de datos que se han encontrado pertenecen a las fases tetragonal y cúbica. Grenier y Blasse sintetizaron en 1964 de manera independiente el polimorfo tetragonal a 1000°C y 900°C respectivamente para el que encontraron parámetros de red

prácticamente iguales ($a=6.055\text{\AA}$ y $c=16.76\text{\AA}$) con 8 unidades formulares en la celda unitaria cuya relación con la celda del NaCl es de $a=\sqrt{2} a_{\text{NaCl}}$ y $c=4a_{\text{NaCl}}$.

En esta estructura hay una distribución de los iones mono y pentavalentes en la relación de 3:1 donde los Ta^{5+} ocupan las posiciones $1/4, 1/2, 0, 1/2, 1/4, 1/8, 3/4, 1/2, 1/4, 1/2, 3/4, 3/8, 3/4, 0, 1/2, 0, 3/4, 5/8, 1/4, 0, 3/4, 0, 1/4, 7/8$. Este tipo de orden está muy relacionado con el existente en el Li_3SbO_4 . De hecho, la celda unitaria del Li_3TaO_4 puede describirse con dos celdas unitarias de Li_3SbO_4 colocadas una sobre otra y desplazadas la mitad de la diagonal de la base como se muestra en la figura 1.2 (Blasse, 1964).

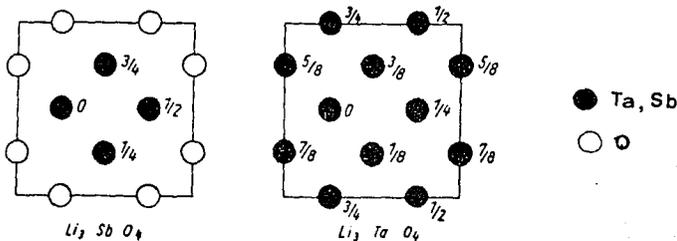


Figura 1.2. Proyecciones de las estructuras idealizadas del Li_3SbO_4 y del Li_3TaO_4 en el plano (001).

La forma de Li_3TaO_4 obtenida en este trabajo para la preparación de los óxidos complejos es la cúbica de baja temperatura que presenta una estructura de sal gema desordenada con $a=4.214\text{\AA}$ y $Z=1$. En esta estructura existe una distribución al azar de los iones Li^+ y Ta^{5+} en los sitios metálicos de la red del NaCl (Grenier, 1964).

Se han encontrado reportados en la literatura, por dos autores diferentes, dos polimorfos en los que se presenta el Li_3NbO_4 , uno de ellos en la red cúbica centrada en el cuerpo y el otro es cúbico de centrado en las caras. Este último fue encontrado por Blasse (1963a) teniendo un parámetro $a=8.433\text{\AA}$ relacionada con $a=\sqrt{2} a_{\text{NaCl}}$ donde el niobio ocupa las posiciones $1/8, 1/8, 0, 3/8, 3/8, 0, 7/8, 1/8, 1/4, 5/8, 3/8, 1/4, 5/8, 5/8, 1/2, 7/8, 7/8, 1/2, 1/8, 7/8, 3/4, 3/8, 5/8, 3/4$; con un factor de confiabilidad del 23%. Por otro lado, Grenier (1964) obtuvo la estructura cúbica del compuesto con $a=8.429\text{\AA}$ y $Z=8$ donde los cationes de litio y

niobio se distribuyen al azar sobre los sitios del Na^+ en la red de la sal gema, de grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}m$. A 1000°C , esta fase sufre una transformación a una fase cúbica centrada en el cuerpo de grupo espacial $I23$ con $a=8.429\text{\AA}$ y $Z=8$ donde los átomos ocupan las posiciones siguientes con un factor de confiabilidad de 7%.

8 Nb en 8(c) $x, x, x; x, -x, -x; -x, x, -x; -x, -x, x$; con $x=0.140$

8 O_1 en 8(c) con $x=0.390$

24 O_2 en 24(f) $x, y, z; x, -y, -z; z, -x, -y; y, z, x$ con $x=0.350; y=0.130; z=0.115$

24 Li en 24(f) con $x=y=3/8; z=1/8$

El refinamiento de las posiciones de los átomos de litio se realizó utilizando datos de difracción de neutrones. En la figura 1.3 se representa la red del Li_3NbO_4 con los átomos en las posiciones ideales. Los átomos de niobio se agrupan en tetraedros centrados en $0, 0, 0$ y $1/2, 1/2, 1/2$. El octaedro de los oxígenos que rodean a un átomo de niobio está formado por 3 O_1 a una distancia de 3.14\AA y 3 O_2 a una distancia de 1.79\AA . (Grenier, 1964).

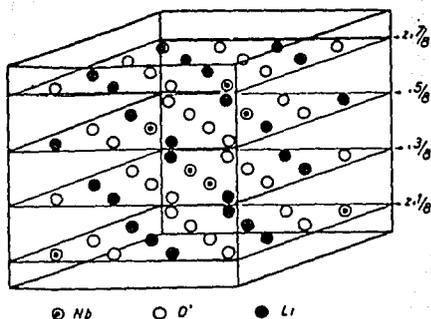


Figura 1.3. Celda unitaria del Li_3NbO_4 con los átomos en las posiciones ideales.

1.2.-Reacciones químicas en estado sólido

El método más ampliamente usado para la preparación de sólidos policristalinos probablemente es la reacción directa en estado sólido a partir de una mezcla de reactivos. En general, los sólidos no reaccionan cuando están en contacto a temperatura ambiente en escalas normales de tiempo y es necesario calentarlos a temperaturas mucho más altas (1000-1500°C) para que la reacción ocurra a velocidades apreciables. De aquí que sean importantes tanto los factores cinéticos como los termodinámicos en las reacciones de estado sólido. Las consideraciones termodinámicas muestran si una reacción ocurriría o no, considerando los cambios de energía libre que estén involucrados; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurre la reacción.

Después de un calentamiento apropiado, los cristales de los reactivos que están en contacto íntimo, reaccionan para formar una capa del producto en la interfase. La primera etapa de la reacción consiste en la formación de un núcleo del producto. Esta nucleación es difícil si se consideran las diferencias estructurales entre reactivos y productos y la reorganización estructural que se involucra en la formación del producto: los enlaces deben romperse y formarse otros nuevos, y los átomos deben migrar a través de distancias considerables para colocarse en los sitios de red apropiados. Solamente a muy altas temperaturas, los iones tienen suficiente energía térmica para saltar de sus sitios normales de red y difundirse a través de los cristales. En resumen, la nucleación del producto involucra la reorganización de los iones en los sitios de las estructuras y el intercambio de los mismos a través de la interfase entre los cristales de los reactantes.

La etapa subsecuente involucra el crecimiento de la capa del producto, con lo cual se forman nuevas interfaces entre reactantes y productos a través de los cuales los iones deben emigrar.

El mecanismo de reacción entre los reactantes involucra la interdifusión de los iones participantes a través de la capa del producto formado seguido de una reacción entre dos interfaces reactante-producto, este mecanismo es conocido como mecanismo de Wagner. A manera de mantener el balance de carga de cada uno de los iones que se difunden a través de las interfaces.

Aunque a veces las consideraciones termodinámicas indiquen que una reacción en particular puede ocurrir, en la práctica, la velocidad de reacción puede ser muy baja.

FACTORES QUE INFLUENCIAN LAS REACCIONES EN ESTADO SOLIDO

Tres de los factores importantes que influyen la velocidad de reacción entre los sólidos son:

- a) El área de contacto entre los sólidos reactivos, y por lo tanto, sus áreas superficiales.
- b) La velocidad de nucleación de la fase del producto.
- c) Las velocidades de difusión de los iones a través de las distintas fases y especialmente a través de la fase del producto.

Por las razones anteriores, es necesario maximizar todos estos factores a manera de reducir el tiempo de reacción entre los sólidos. Consideremos ahora cada uno de ellos:

Área superficial: El área superficial de una cantidad dada de sólidos varía dependiendo de la forma en la que se encuentre: polvo fino, polvo grueso o monocristal, es decir, depende del tamaño de partícula. Como es sabido, el área superficial de cualquier sólido se incrementa mucho conforme disminuye el tamaño de partícula.

El área superficial de los sólidos reactivos tiene gran influencia sobre las velocidades de reacción puesto que el área total de contacto entre los granos de los sólidos reactivos depende aproximadamente del área de la superficie de los granos.

Aunque teóricamente es posible en ciertos casos para todas las superficies de los sólidos reactivos estar en contacto íntimo, en la práctica, esto no sucede y usualmente el área de contacto es considerablemente menor que el área total de la superficie. El área de contacto puede incrementarse ligeramente si se hace una pastilla del polvo reactivo, pero aún a presiones relativamente altas (10^3 psi), las pastillas son esencialmente porosas y el contacto entre los cristales no es el máximo.

Se puede conseguir un crecimiento adicional en el área de contacto y reducción en la porosidad de las pastillas, comprimiéndolas a temperaturas elevadas. Los efectos combinados de

temperatura y presión puede causar que las partículas se encuentren juntas de una mejor manera, pero el proceso de densificación, generalmente es lento y requiere varias horas.

Reactividad de los sólidos-nucleación .- En la reacción de dos sólidos para formar un producto se pueden identificar dos etapas: nucleación del producto y subsecuente crecimiento del mismo.

La nucleación se facilita si hay una similitud estructural entre el producto y uno o ambos reactantes porque esto reduce la cantidad de reorganización estructural necesaria para que la nucleación ocurra. Por ejemplo, en la reacción de MgO y Al_2O_3 para formar espinela, el producto espinela tiene un arreglo similar de iones oxígeno al del MgO , por tanto, el núcleo de espinela se puede formar en o sobre la superficie de los cristales de MgO de tal manera que el arreglo de los oxígenos es esencialmente continuo a través de la interfase MgO -espinela. En este proceso, la fase nucleante (espinela) hace uso de una unión o de una unión parcial de su propia estructura a la de la fase ya existente (MgO) en la mezcla de reacción y como consecuencia, la etapa de nucleación es más fácil.

Estructura de la superficie y reactividad.- La facilidad de nucleación de la fase del producto depende también de la estructura de la superficie de las fases reactantes. Es difícil obtener información directa sobre la estructura de la superficie, aunque en los últimos años se han desarrollado varias técnicas nuevas para el estudio de superficies sólidas. Sin embargo, a partir de consideraciones de estructuras cristalinas puede mostrarse que en la mayoría de los cristales la estructura no puede ser la misma sobre toda la superficie del cristal. Una excepción sería la estructura superficial de un material tal como MgO con estructura de sal de roca, en donde los cristales forman cubos perfectos. Cada cara del cubo tiene índices de Miller del tipo (100) y por lo tanto la misma estructura en la cual, aniones y cationes se alternan en las esquinas de una red cuadrada. En el caso de cristales en los que diferentes superficies tienen distintas estructuras, su reactividad difiere de manera considerable.

La reactividad de los sólidos también depende en gran medida de la presencia de defectos cristalinos. La ocurrencia e influencia de los defectos dentro de los cristales ha recibido

considerable atención y ha sido razonablemente bien entendido. Menos entendido, pero de la misma importancia es la estructura defectiva en, o cerca de la superficie. Probablemente el ejemplo más conocido de los defectos en la superficie es la influencia de dislocaciones de tornillo que emergen a la superficie, sobre los mecanismos de crecimiento cristalino.

Estos dos últimos ejemplos de morfología y crecimiento cristalino son típicos en el crecimiento de cristales a partir de soluciones o en fase de vapor. Sin embargo, los factores que los controlan son importantes en las reacciones de sólidos en general, incluyendo las reacciones directas en estado sólido (West, 1984).

Puesto que la transferencia de materiales se favorece al tener grandes áreas de contacto en la interfase, pequeñas trayectorias de difusión y volúmenes mínimos de poro, por lo que se acostumbra emplear reactantes pulverizados, habitualmente en forma compacta. Pero los sistemas reales también involucran una difusión más rápida sobre superficies y a lo largo de dislocaciones. Por supuesto, el producto puede tener defectos en forma de canales, lo cual incrementa la movilidad de los iones en el interior. También ocurren durante la reacción, cambios del área en los límites de grano y el volumen libre.

Por otro lado, algunos productos pueden formar una capa compacta y cohesiva a través de la cual hay una difusión tan pequeña que prácticamente la reacción se detiene, es decir, esa capa bloquea la superficie (Cheetham, 1988).

1.3.- Soluciones sólidas

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener composición variable. Ciertas propiedades de los materiales como la conductividad y el ferromagnetismo se modifican cambiando la composición de tal manera que se forme una solución sólida. Esto permite diseñar nuevos materiales con propiedades específicas.

Las soluciones sólidas simples son de dos tipos: sustitucionales e intersticiales.

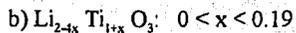
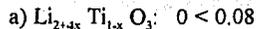
En las soluciones sólidas sustitucionales; el átomo o ión introducido reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga en la estructura del cristal. Para que se forme una solución sólida sustitucional simple existen ciertos requerimientos mínimos. Los iones que son

reemplazados por otros, deben tener la misma carga y ser similares en tamaño. Los resultados experimentales permiten decir que la diferencia máxima en el radio de los iones reemplazantes que puede tolerarse es del 15%. En el caso de soluciones entre sistemas no metálicos, la diferencia aceptable en el tamaño es mayor del 15% aunque es difícil cuantificarla. En sistemas que presentan intervalos completos de solución sólida es esencial que las dos fases de los miembros extremos sean isoestructurales. Sin embargo, lo contrario, no necesariamente es verdad, es decir, que las dos fases sean isoestructurales no implica que se formen soluciones sólidas completas. En sistemas en donde los dos iones que participan en la sustitución son de tamaño considerablemente diferente, el ión más grande puede ser parcialmente reemplazado por el más pequeño, pero el proceso inverso es mucho más difícil. Los aniones también pueden reemplazarse uno por otro en las soluciones sólidas sustitucionales, pero no son tan comunes como las soluciones sólidas formadas por sustituciones de cationes, probablemente porque no hay muchos pares de aniones que tengan tamaño y condiciones de coordinación/enlace similares.

Los factores que gobiernan la formación o no formación de las soluciones sólidas, especialmente las más complejas, se han entendido sólo cualitativamente. Para un sistema dado, generalmente no es posible predecir la formación de solución sólida o su extensión. Si uno se restringe a soluciones sólidas que existen bajo condiciones de equilibrio y están representadas en un diagrama de fases apropiado, entonces las soluciones sólidas se formarán solamente si tienen una energía libre más baja que cualquier otra fase de la misma composición, sin embargo, bajo condiciones de no equilibrio, es posible preparar soluciones sólidas usando la técnica "chimie douce" (química suave) u otras técnicas preparativas.

En las soluciones sólidas complejas, las cargas de los iones que toman parte, generalmente son diferentes. El balance de carga debe mantenerse sobre todo, pero dentro de esta limitación y de acuerdo a los requerimientos de tamaño, se encuentra con frecuencia que pueden introducirse iones de carga diferente. Un ejemplo extremo de esto está en el Li_2TiO_3 . Este compuesto, a temperaturas altas, tiene una estructura de tipo sal de roca en la que los iones Li^+ y Ti^{4+} están ordenados sobre los sitios octaédricos en un arreglo cúbico compacto de iones oxígeno. El

Li_2TiO_3 puede formar dos series de soluciones sólidas ya sea con exceso de Li_2O o con exceso de TiO_2 , de fórmulas:



Ambas series involucran el intercambio de iones mono y tetravalentes con la creación ya sea de iones Li^+ intersticiales (a) o de vacantes Li^+ (b) para mantener el balance de cargas. La gran diferencia en carga entre Li^+ y Ti^{4+} obviamente no prevee la formación de solución sólida. Parte de la razón por la que sí se forma está en que ambos iones son capaces de ocupar sitios octaédricos de tamaño similar con distancias metal-oxígeno entre 1.9 y 2.2 Å. Como éste, existen muchos otros ejemplos (West, 1984).

METODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE SOLUCIONES SOLIDAS

Difracción de rayos X.

Hay dos maneras en las que la difracción de rayos X por polvos puede usarse para estudiar soluciones sólidas, una es como un método simple de huella digital donde el objetivo es determinar las fases cristalinas presentes de manera cualitativa. La segunda es medir en forma precisa el patrón de polvos para obtener información sobre la composición de la solución sólida. Generalmente, la celda unitaria sufre una pequeña contracción o expansión conforme la composición varía a través de una solución y trazando una gráfica de distancia interplanar o volumen de la celda vs. composición, las composiciones de la solución sólida pueden obtenerse a partir de una medida precisa de los parámetros de la celda unitaria o de los espaciamientos interplanares de ciertas líneas del patrón de polvos. Generalmente, la celda unitaria se expande si un ión pequeño es reemplazado por un grande y viceversa. De la ley de Bragg y de la fórmula de espaciamientos interplanares, un incremento en los parámetros de la celda unitaria conduce a un incremento en los espaciamientos interplanares en las líneas del patrón de polvos; por lo tanto, el patrón completo se desplaza a valores más bajos de 2θ , aunque todas las líneas no se desplacen en el mismo valor. En cristales que no son cúbicos, la expansión o contracción de la celda unitaria con el cambio en la composición no puede ser la

misma para los 3 ejes y a veces uno de ellos puede expandirse, mientras los otros se contraen, o viceversa.

De acuerdo a la ley de Vegard, los parámetros de la celda unitaria cambiarán linealmente con la composición. En la práctica, se cumple con frecuencia esta ley sólo aproximadamente y si se hacen medidas precisas, pueden observarse desviaciones de la linealidad.

La ley de Vegard no es realmente una ley sino una generalización que se aplica a soluciones sólidas formadas por substituciones o distribuciones de iones al azar si se asume que los cambios en los parámetros de la celda unitaria con la composición están gobernados únicamente por los tamaños relativos de los átomos o iones que están "activos" en el mecanismo de solución sólida substitucional.

Medidas de densidad.

Algunas veces, el mecanismo de solución sólida puede ser inferido mediante una combinación de las medidas de densidad y de los parámetros de la celda en un intervalo de composiciones. Casi siempre, un mecanismo intersticial conduce a un incremento en la densidad porque se añaden átomos o iones extra a la celda unitaria, mientras que un mecanismo que involucra creación de vacancias catiónicas puede llevar a una densidad menor. Por supuesto, las medidas de densidad no dan información sobre las vacancias o especies intersticiales involucradas, sino solamente sobre un mecanismo global, es necesario utilizar otras técnicas como la difracción de neutrones para probar los defectos de la estructura. Conforme se han ido estudiando más sistemas en detalle, aparentemente no ocurren defectos puntuales simples como vacancias e intersticios, sino que se forman defectos tipo clusters por una relajación de la estructura cristalina en la vecindad inmediata del defecto puntual (West, 1984).

1.4.- Transiciones de fase

Los términos transición y transformación se usan para describir el proceso de cambio en un material cristalino de una forma polimórfica a otra. En un sentido estricto, las transiciones de fase están restringidas solamente a cambios en la estructura y no en la composición. Una

definición más amplia incluye la posibilidad de cambios en la composición, en ese caso, más de una fase puede presentarse antes y/o después de la transición.

Las transiciones de fase son afectadas por factores cinéticos y termodinámicos. Los termodinámicos dan el comportamiento que se seguiría bajo condiciones de equilibrio, generalmente en términos de temperatura y presión y algunas veces de composición. Las velocidades a las cuales ocurren las transiciones, dependen de varios factores. Las transiciones que proceden por medio de un mecanismo de nucleación y crecimiento casi siempre son lentas debido a que la etapa que controla la velocidad, casi siempre la nucleación, es difícil. En las transiciones de fase martensíticas y por desplazamiento, la nucleación es fácil, ocurre espontáneamente y entonces la velocidad de la transición es rápida.

Según Buerger, las transiciones de fase pueden clasificarse inicialmente en dos grupos: reconstructivas y por desplazamiento.

Las transiciones reconstructivas implican una reorganización mayor de la estructura cristalina donde tienen que romperse muchos enlaces y formarse otros tantos. Puesto que muchos enlaces de los que deben romperse tienen altas energías de activación, la transición ocurre de manera lenta. Con frecuencia las transiciones reconstructivas pueden evitarse en cuyo caso, la fase no transformada es cinéticamente estable, aunque termodinámicamente es metaestable. Un ejemplo clásico es la ocurrencia del diamante a presiones y temperaturas normales. Ya que no es frecuente que haya una relación estructural entre dos polimorfos separados por una transición reconstructiva, tampoco hay una relación entre la simetría y los grupos espaciales.

Las transiciones de fase por desplazamiento involucran la distorsión de enlaces, además, el rompimiento de dichos enlaces y los cambios que ocurren son casi siempre pequeños. Por eso, las transiciones por desplazamiento tienen lugar fácilmente con energías de activación cero o muy pequeñas y generalmente no pueden evitarse. Existe una relación estructural y, por lo tanto, de simetría entre los polimorfos involucrados de tal manera que la simetría del polimorfo de baja temperatura es más baja y pertenece a un subgrupo de simetría del polimorfo de temperatura más alta.

También existen transiciones llamadas de orden-desorden, que involucran cambios de lugar de los iones, que no son tan comunes. Las estructuras ordenada y desordenada del LiFeO_2 , estables abajo y arriba de 700°C respectivamente son un ejemplo. El polimorfo desordenado

tiene una estructura sal de roca donde los iones Li^+ y los iones Fe^{3+} están distribuidos estadísticamente en los sitios octaédricos de una celda unitaria cúbica. Si se calienta por ejemplo a 600°C , el arreglo de iones oxígeno permanece sin cambios, pero los cationes se ordenan sobre los sitios octaédricos, generando una celda unitaria más grande, de simetría más baja. Esta reacción de ordenación involucra migración de cationes y se lleva a cabo lentamente. Sin embargo, como en todas las transiciones reconstructivas, las velocidades de transición son altamente dependientes de la temperatura. La transición de ordenamiento en el LiFeO_2 a 600°C es lenta porque esa es una temperatura relativamente baja. Por otro lado, el Li_2TiO_3 exhibe una transición orden-desorden similar basada en la estructura de sal de roca pero como la temperatura de transición en equilibrio es de 1213°C la reacción de ordenación procede rápidamente enfriando por abajo de 1213°C . Así, el polimorfo desordenado de LiFeO_2 puede mantenerse fácilmente a temperatura ambiente, pero es difícil conseguir lo mismo con el de Li_2TiO_3 (West, 1984).

1.5.- Método de difracción de rayos X de polvos

Aunque ninguna técnica por sí sola es capaz de proveer una caracterización completa de un sólido, probablemente, una de las técnicas más utilizadas para la identificación y caracterización de materiales sólidos policristalinos es la técnica de difracción de rayos X por polvos. El método de polvos deriva su nombre del uso de una muestra policristalina que puede tomar muchas formas físicas, pero que usualmente es un polvo. Idealmente, todas las posibles orientaciones de todos los posibles planos de red están presentes en una muestra en polvo y cuando un rayo de radiación característica se dirige a la muestra, la condición de Bragg para la reflexión se satisface simultáneamente para todos los tipos de planos de la red. El principio del método de polvos se ilustra en la figura 1.5.1. La figura a, representa un conjunto particular de planos en un cristalito orientado en el ángulo apropiado de Bragg, θ , al haz incidente. Los rayos difractados hacen un ángulo de 2θ (el ángulo de difracción) con el rayo incidente. La figura representa solamente una, de un número infinito de maneras en las que éste o un conjunto idéntico de planos en otro cristalito puede estar orientado en el mismo ángulo de

Bragg. Los rayos difractados que corresponden a estas orientaciones forman un cono que es coaxial con el rayo incidente y tiene un semiángulo sólido 2θ (fig. 1.5.1b). Simultáneamente, otros planos de red con diferentes espaciamentos satisfacen la condición de Bragg y generan conos de difracción que también son coaxiales con el haz pero tiene diferentes semiángulos (fig. 1.5.1c). Para asegurar la existencia de un número suficiente de orientaciones requeridas para dar conos de difracción densos, es necesario rotar, oscilar o mover de alguna manera muchas muestras pequeñas durante la exposición. Las reflexiones a ángulos 2θ menores de 90° son descritas como reflexiones frontales y aquellas mayores de 90° , reflexiones de fondo. Las reflexiones se detectan sobre una película en un dispositivo conocido como cámara o mediante un contador electrónico, tal como un detector proporcional o de centelleo. Este arreglo instrumental es conocido como difractómetro.

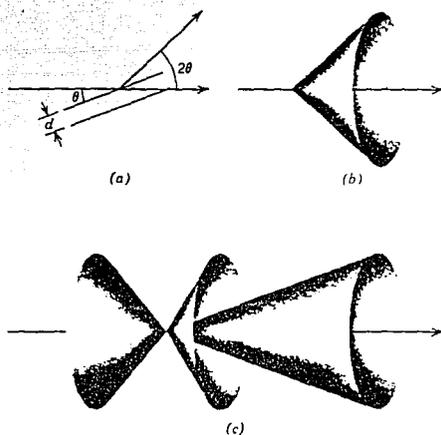


Figura 1.5.1. Principio del método de polvos

El difractómetro está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, acoplado al sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. En el goniómetro se utiliza un portamuestras plano situado tangencialmente en el círculo de enfoque que contiene la fuente de rayos X monocromáticos y el contador, casi siempre un detector proporcional.

La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos que son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidad vs. ángulo de difracción, a la que se denomina "difractograma".

El arreglo de paraenfoque en los difractómetros modernos se ilustra en la figura 1.5.2, donde el haz de radiación emitido por la fuente del tubo de rayos X pasa a través de unas placas paralelas, una rejilla de divergencia e irradia la superficie plana de la muestra. Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg, por los cristalitas con la orientación adecuada, convergen en la rejilla receptora, en el conjunto de placas paralelas, en la rejilla de dispersión y en el detector. Con este tipo de difractómetros, en la actualidad se estima un error de 0.002 a 0.005° de 2θ en la determinación del ángulo. El goniómetro ideal para un difractómetro, es aquel que introduce un error sistemático de $\pm 0.001^\circ$ de 2θ en el intervalo de 0° a 160° de 2θ , con una reproducibilidad y precisión por incrementos que superan al valor de $\pm 0.0004^\circ$ de 2θ .

Actualmente los difractómetros de polvos comerciales son automáticos y la mayoría de ellos se encuentran equipados con una microcomputadora para el control del sistema y el análisis de resultados. Esto les confiere gran velocidad en la colección, la medición con patrón interno, la selección de determinada región 2θ del difractograma para su registro o amplificación y la identificación positiva de las fases en el mismo, ya que mediante los programas de computación, la consulta del archivo de patrones JCPDS es inmediata. En la imagen del difractograma sobre el monitor, es posible realizar la sustracción de las líneas del patrón de difracción de una fase ya identificada en una mezcla o la sobreposición del patrón de difracción de una fase descrita en las tarjetas JCPDS, como un medio rápido de comparación entre los datos experimentales obtenidos y los consignados en el archivo JCPDS.

Al facilitarse la asignación de índices de Miller y el cálculo de las intensidades de las reflexiones de un compuesto dado, las posibilidades de análisis cuantitativo de fases aumentan significativamente.

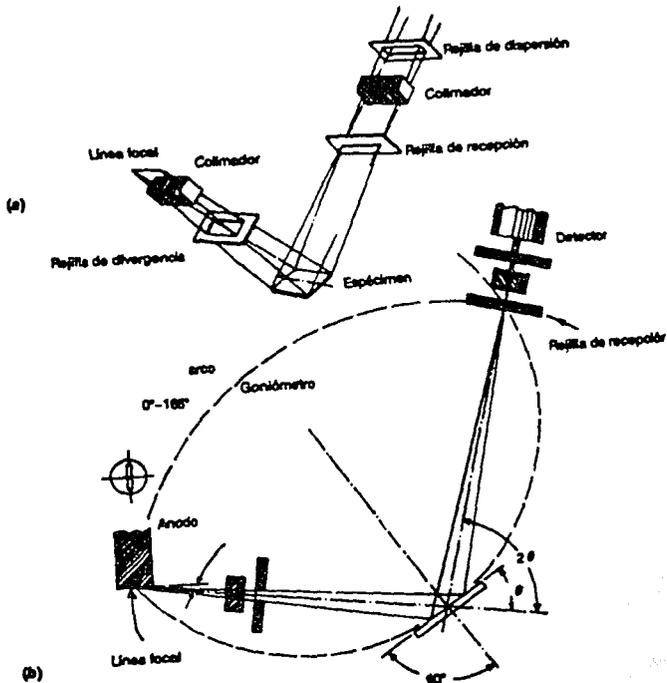


Figura 1.5.2. Arreglo de paraenfoco en los difractómetros modernos.

Algunos de los difractómetros automáticos comerciales incluyen cambiadores de muestras capaces de manejar 50 o más portamuestras con instrucciones específicas para el registro del difractograma de cada una de ellas. Tal vez una de sus desventajas sea el costo excesivo de todo el sistema desde su compra, instalación y mantenimiento (Castellanos, 1990).

Comparando entre el difractómetro y las técnicas con cámaras de polvos, resulta que el difractómetro tiene una mayor resolución, elimina el procesado de la película, permite medir fácilmente las intensidades a través de las alturas de los picos, así como el registro completo del difractograma o solo un pequeño intervalo de valores de 2θ para enfatizar detalles.

En contraste, las cámaras de difracción de rayos X por polvos requieren menor cantidad de muestra, son en general más baratas, la tira de película donde se registra el patrón es muy pequeña, lo cual facilita su manejo para realizar comparaciones con otros patrones de

difracción, así como su archivo. Los errores sistemáticos en grados 2θ que resultan de la absorción en una película -su revelado, su posición, etcétera-, son fácilmente superados. Las cámaras focalizadoras en general permiten tiempos de exposición más cortos además de una mejor resolución (Nuffield, 1966).

1.6.-Mediciones AC en electrolitos sólidos policristalinos.

Analizando la respuesta de una material a una corriente alterna es posible conocer las propiedades eléctricas de un electrolito sólido mono o policristalino. En principio, el análisis puede hacerse en términos de circuitos equivalentes que contengan elementos dependientes de la frecuencia. Estos elementos estarán relacionados al fenómeno de migración cooperativa de iones en los electrolitos sólidos.

Un electrolito sólido puede verse como un arreglo periódico rígido de iones, a través del cual otros iones pueden migrar. Para que los iones móviles puedan viajar a través del sólido, deben, al menos parcialmente, ocupar un conjunto de sitios energéticamente equivalentes en el sólido, los cuales deberán estar interconectados formando "canales" de transporte para los iones. Así, si un ión gana suficiente energía de las fluctuaciones térmicas de la red, por ejemplo, como para salvar la barrera de energía entre los sitios de la red, entonces se establecerá un movimiento a "saltos" del ión. Este modelo es ampliamente utilizado para describir la migración de los iones. Aunque existen otras teorías desarrolladas para explicar el fenómeno. Si se conoce la relación de iones móviles a la ocupación fraccional de los sitios de la red, se puede tener una idea de la capacidad conductora de un sólido iónico. En realidad este argumento puede considerarse como un requerimiento estructural para la migración iónica.

Conductividad térmica activada.

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

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

$$\mu = (qd^2v_0/kT) \exp(-\Delta G_m/kT)$$

donde q , es la carga del ión; d , la distancia del "salto"; v_0 , la frecuencia vibracional del ión en su sitio de la red; ΔG_m , la barrera de energía para la vibración de los iones y k , la constante de Boltzman.

Por otro lado, la movilidad μ está relacionada con el coeficiente de difusión iónica D por la relación de Nernst-Einstein

$$\mu = qD/kT$$

$$\text{Entonces } s = (v_0 d^2 q^2 C/kT) \exp(-\Delta G_m/kT)$$

Esta es la ecuación que seguiría un proceso de conducción iónica térmicamente activado.

Mediciones AC

El estudio de las propiedades eléctricas de gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable $E = E_0 \sin \omega t$, representa lo que actualmente se conoce como mediciones AC.

El método proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. Es decir, puede obtenerse la relación entre el voltaje aplicado y la corriente que pasa a través del sistema como una función del tiempo.

En general, el intervalo de frecuencia útil en este tipo de estudios es muy amplio, de 10^{-3} Hz a 10^{12} Hz. Aunque la selección del mismo dependerá del interés particular en cada caso.

A reserva de una descripción más detallada, el sistema físico que se emplea en la caracterización de materiales cerámicos policristalinos consistirá de un bloquecito o pastilla de un material cerámico policristalino con electrodos colocados en extremos opuestos.

La respuesta eléctrica de todo el sistema deberá revelar contribuciones debidas a procesos de polarización y migración de cargas, tanto en el electrolito sólido como en la interfase electrodo/electrolito. Así, el análisis de datos deberá considerar la naturaleza física del proceso en cada una de las partes del sistema.

Respecto al tipo de electrodos, con frecuencia es necesario hacer una selección adecuada para cada muestra en particular, a fin de evitar efectos eléctricos indeseables, tales como la acumulación de carga cerca de los electrodos. Sin embargo, este problema prácticamente se resuelve utilizando mediciones AC a frecuencias relativamente altas.

El modelo

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja, tal como la impedancia Z^* o la admitancia Y^* . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/electrolito sólido/electrodo, al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente.

En el diseño de un circuito equivalente los componentes se deberán conectar en el mismo orden en que ocurre el proceso físico. Así, el o los elementos que representan el electrolito se conectarán en serie con los que representen las interfases electrodo/electrolito.

Las fronteras de grano en los materiales policristalinos también pueden jugar un papel importante en el comportamiento eléctrico del electrolito. Con frecuencia las fronteras de grano responden de manera distinta que los granos al aplicar el campo eléctrico. Esta circunstancia representa una seria dificultad para elaborar modelos eléctricamente equivalentes en términos de circuitos eléctricos. Sin embargo, en el caso en que la conductividad del grano sea significativamente mayor que la de la frontera de grano, podría elaborarse el siguiente modelo: consideremos una muestra de material policristalino (figura 1.6.1) como formada por n pequeñas barras acomodadas compactamente. En la figura 1.6.2 se muestran las fronteras de grano de una de las barras.

Si consideramos que este material es iónico y que al aplicar un campo eléctrico en los extremos de la barra se establece una corriente de cargas, entonces, puesto que hemos asumido que la conductividad del grano es mayor que la de las fronteras, estas fronteras funcionarán como barreras para la corriente de cargas. De las fronteras que se ven en la figura 1.6.2, la más efectiva en el bloqueo al paso de cargas es la perpendicular al eje de la barra. Así, se puede

pensar que solo la componente perpendicular, respecto al eje de la barra de cada frontera bloqueará de manera efectiva el paso de cargas entre grano y grano. Esto simplifica grandemente el problema. Así podrá considerarse solo la componente efectiva en el bloqueo de cargas, como en la figura 1.6.2b. La barra está ahora formada por "capas" que representan los granos cristalinos. A este modelo se le conoce como modelo de capas.

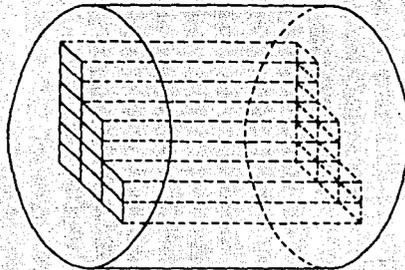


Figura 1.6.1. Modelo de muestra policristalina formada por n barras arregladas de manera compacta.

La aplicación de un campo eléctrico en los extremos de la barra provocará la migración de iones en el interior de cada grano, pero la presencia de la frontera provocará la acumulación de carga en la región cercana a ella. Esto se muestra en la figura 1.6.2b.

El proceso de transferencia de carga puede ser modelado por una resistencia R_g y la acumulación de carga cerca de las fronteras quedará descrita adecuadamente por una capacitancia C_g , de suerte que cada capa de la barra quede eléctricamente representada por una malla RC en paralelo.

La resistencia a la transferencia de iones entre granos vecinos quedará simulada por otra resistencia R_{fg} . Ahora, como los iones móviles se acumularán en la periferia de los granos produciendo un efecto de almacenamiento de carga, existirá una capacitancia asociada C_{fg} . Este efecto se verá reforzado si el contacto entre granos es pobre. Un electrolito policristalino puede no exhibir efectos de frontera de grano, aunque ocasionalmente C_{fg} puede tener valores muy elevados. Entonces la frontera de grano será caracterizada por otra malla RC en paralelo.

El circuito equivalente para toda la barra se muestra en la figura 1.6.2c.

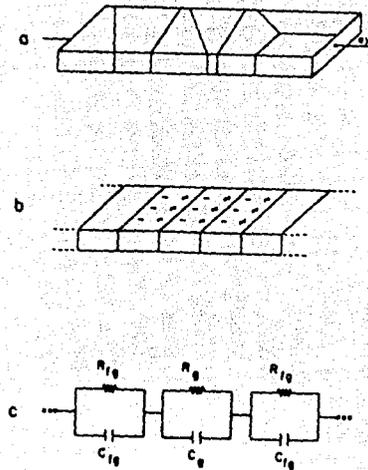


Figura 1.6.2. a) Solo una de las n barras formada de granos cristalinos. El eje de la barra es paralelo al eje del cilindro de la figura 1.6.1. b) Barra simplificada en el modelo de capas. c) Circuito equivalente para el modelo de capas.

Toda la muestra puede representarse como en la figura 1.6.3a. Las n barras, eléctricamente caracterizadas, quedan unidas en paralelo. Para cada barrita la impedancia vendría dada por

$$Z_{\text{barr}}^* = Z_{\text{granos}}^* + Z_{\text{fronteras de grano}}^*$$

donde $Z_{\text{granos}}^* = \sum_s Z_s^*$ (de cada uno de los s granos) y $Z_{\text{fronteras de grano}}^* = \sum_l Z_l^*$ (de cada una de las l fronteras).

Aquí se ha usado el hecho de que, para una combinación en serie de m elementos, la impedancia total es igual a la suma de las impedancias particulares de los m elementos.

Si se supone que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia $Z_{b_1}^* = Z_{b_2}^* = \dots = Z_{b_n}^* = Z_b^*$, entonces la impedancia total de la muestra sería

$$Z_m^* = 1 / [\sum_{i=1}^n (1/Z_{b_i}^*)] = 1/n (Z_b^*)$$

La forma matemática de la impedancia total es la misma que la de la impedancia de cada barra. La figura 1.6.3b muestra este resultado.

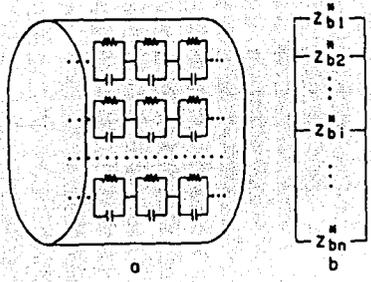


Figura 1.6.3. Representación de la muestra completa. Existen m mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra. n barras conectadas en paralelo simulan el comportamiento eléctrico de la muestra. b) Esquema simplificado: Z_b^* es la impedancia total de la i -ésima barra.

Es muy común colocar electrodos metálicos en un electrolito sólido. Se supondrá que éste es el caso. También se supondrá que no ocurre reacción alguna en los electrodos. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizables. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y el electrolito será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de cargas se caracterizará por R_{ei} . Se puede pensar que cada interfase electrodo/electrolito consiste de una superficie metálica cargada adyacente a una capa de carga iónica igual, de signo opuesto, localizada en la primera capa atómica del electrolito. Esto permite modelar estas interfaces como un capacitor C_{ei} de placas paralelas virtualmente independiente del voltaje. La impedancia de la interfase quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra. Esto es:

$$Z_{total}^* = Z_{granos}^* + Z_{fronteras\ de\ grano}^* + Z_{electrodos}^*$$

Las curvas de dispersión.

Una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de las impedancias complejas. En la figura 1.6.4a, cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente esto se visualiza de la siguiente manera:

Para el circuito RC en paralelo

$$Z^* = R \{ 1 / [1 + (\omega RC)^2] - jR\omega [RC / [1 + (\omega RC)^2]] \},$$

donde

$$j = \sqrt{-1}, \quad Z' = R / [1 + (\omega RC)^2] \quad \text{y} \quad Z'' = \omega RC / [1 + (\omega RC)^2]$$

Resolviendo para Z'' , $[Z'']^2 + [Z'] - R/2)^2 = (R/2)^2$, esta ecuación define un semicírculo en el plano Z' , con centro en $R/2$, sobre el eje Z' .

En el plano de admitancias la curva de dispersión correspondiente vendrá descrita por

$$Y^* = 1/R + j\omega C,$$

que es una recta que corta al eje Y' en R^{-1} , que se muestra en la figura 1.6.4a.

Ahora para una combinación RC en serie, $Z^* = R - (j/\omega C)$ describe una recta que corta al eje Z' en R

$$Y^* = 1/R \{ 1 / [1 + (\omega RC)^2] \} + j/R \{ \omega RC / [1 + (\omega RC)^2] \}$$

Y'' , en este caso define un semicírculo centrado en $1/2R$ sobre el eje Y' .

Así como en el plano de impedancias la combinación RC en paralelo queda descrita por un semicírculo, también en el plano de admitancias la combinación RC en serie quedará descrita por un semicírculo, figura 1.6.4b.

Es común definir $RC = 1/\omega_{max} = \tau$ como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito; τ mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia, R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

Para el caso del arreglo electrodo/electrolito sólido/electrodo, la impedancia total vendrá dada por

$$Z^* = [(1/R_b) + j\omega C_b]^{-1} + [(1/R_{ig}) + j\omega C_{ig}]^{-1} + [(1/R_{ct}) + j\omega C_{ct}]^{-1}$$

En el tercer término se toman en cuenta los dos electrodos del sistema.

Poniendo esta expresión en la forma

$$Z^* = \{ [R_g / [1 + (\omega R_g C_g)^2]] + [R_{fg} / [1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2]] + [R_{cl} / [1 + (\omega R_{cl} C_{cl})^2]] \} - j \{ \omega C_g R_g^2 / [1 + (R_g C_g)^2] + [\omega R_{fg}^2 / [1 + (\omega R_{fg} C_{fg})^2]] + [\omega R_{cl}^2 C_{cl} / [1 + (\omega R_{cl} C_{cl})^2]] \}$$

se ve que la expresión define una superposición de tres semicircunferencias, cuyos radios dependerán básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias, la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable.

Por otra parte si los electrodos son idealmente polarizables, el término $1/R_{cl}$ tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por $-j/\omega C_{cl}$.

Hasta ahora se han considerado solamente combinaciones en serie de las mallas RC en paralelo, modelo de Voigt. Es posible, sin embargo, utilizar combinaciones en paralelo de mallas RC en paralelo, modelo de Maxwell. Estos dos modelos son matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de los valores de R y C. Representarán los mismos valores de impedancia, a las frecuencias correspondientes, en todo el plano Z^* . A este respecto la dificultad reside en que cuanto mayor sea el número de mallas RC en paralelo, más difícil será la transformación de un modelo a otro.

Vale la pena señalar que los dos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. No obstante, puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias complejas Y^* . En tanto que podría obtenerse más información en el plano de las impedancias al usar el modelo de Voigt.

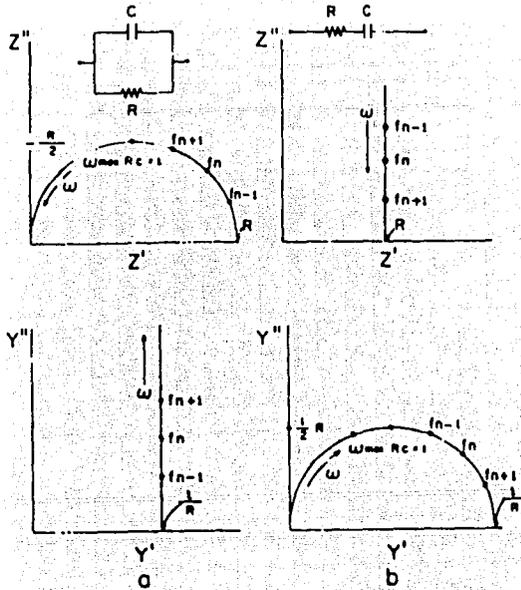


Figura 1.6.4. Curvas de dispersión para los formalismos Z^* , Y^* : a) RC en paralelo, b) RC en serie.

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de las variables importantes y conviene hacer notar que el análisis de resultados puede complementarse utilizando la permitividad compleja $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ y/o el módulo complejo $M^* = \epsilon^{*'} = M' + jM''$. Estos están relacionados con Z^* y Y^* por $M^* = j\omega C_0 Z^*$ y $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$ con C_0 representando la capacitancia en el vacío y ω , la frecuencia angular.

Estos cuatro formalismos Z^* , M^* , Y^* y ϵ^* pueden considerarse como la base analítica de la información que se puede obtener a través de mediciones AC.

Experimentalmente pueden obtenerse los valores de estas variables utilizando, por ejemplo, un analizador de impedancias. En este caso es posible medir simultáneamente impedancia, capacitancia, inductancia, ángulo de fase, factor de disipación y aún otras variables de interés. Los valores correspondientes a las resistencias y capacitancias de granos, fronteras de granos y

electrodos se calculan directamente al graficar las componentes real y compleja de la admitancia o la impedancia, como se muestra en las figuras 1.6.4a y 1.6.4b. De estas mismas gráficas pueden obtenerse los valores característicos de la capacitancia para calcular $\tau=RC$.

La información fenomenológica se complementa de acuerdo con el interés particular de cada caso. Así, la energía de activación de un material podría conocerse de la pendiente de la curva $\log(R^{-1} T)$ vs. $1000/T$, que es la representación experimental de la ecuación para la conductividad térmicamente activada.

El modelo de circuitos equivalentes como representación física de las propiedades eléctricas de un material, frecuentemente es solo una aproximación debido a la complicada respuesta eléctrica que a menudo exhiben los materiales. Entre los problemas adicionales que se pueden considerar está principalmente la desviación de las curvas de dispersión respecto a los semicírculos ideales. Entre las posibles causas de estas desviaciones se pueden señalar como importantes, la naturaleza de las fronteras de grano, la falta de homogeneidad estructural y los problemas de sinterizado y recocido de las muestras, por ejemplo, la existencia de poros que actúan como un aislante de baja conductividad a bajas frecuencias y como un conductor de baja resistividad a frecuencias elevadas debido a la polarización eléctrica.

Otros problemas pueden ser la conducción a través de las fronteras de grano, la presencia de capas superficiales de cargas, la conductividad anisotrópica a través de los granos cristalinos o los procesos de relajación dieléctrica.

Existen aún dos tipos de reacciones por considerar: la absorción y la difusión. Cuando estas reacciones se presentan, la curva de dispersión mostrará semicírculos característicos.

Finalmente, el modelo de "capas" es una simplificación de un complicado problema microestructural. Consecuentemente, las conclusiones que se alcancen a través de su utilización podrá llevar a cierta dosis de incerteza que podrá ser minimizada cuanto mas se ajusten las curvas generadas por el circuito equivalente escogido a la distribución de los datos experimentales (Huanosta, 1988).

CAPITULO II: Metodología

2.1.- Síntesis

Los óxidos Li_3TaO_4 , Li_3SbO_4 y Li_3NbO_4 no se consiguen comercialmente, por lo que fue necesario sintetizarlos en una etapa previa para emplearlos como reactivos en la preparación de los nuevos óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$. Ambos procesos de síntesis, es decir, tanto el de los óxidos Li_3BO_4 , como el de los óxidos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ se llevaron a cabo mediante reacción directa en estado sólido utilizando reactivos muy puros: carbonato de litio, Li_2CO_3 (99%) y los óxidos de tantalio, Ta_2O_5 (99.9%) antimonio, Sb_2O_3 (99.99%) y niobio y (99.99%), Nb_2O_5 y (99.99%), según fuera el caso.

Cada uno de los reactivos fue previamente secado a una temperatura diferente en el intervalo de 80 a 110° C durante dos o tres horas y molidos finamente en un mortero de ágata. Enseguida se tomó difractograma de cada uno de ellos para tomarlos como referencia en el seguimiento de las reacciones de obtención de los productos.

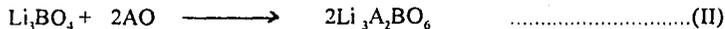
Estos reactivos se pesaron y se mezclaron estequiométricamente de acuerdo a las siguientes ecuaciones generales:



donde $\text{A}^{2+} = \text{Ni, Co}$ y $\text{B}^{3+} = \text{Ta, Sb, Nb}$

Las mezclas anteriores se realizaron en el mismo mortero de ágata utilizando acetona como vehículo para obtener homogeneidad y una vez que se hubo evaporado la acetona, las mezclas se vaciaron en láminas de oro o platino y en crisoles de platino para llevarlas a diferentes tratamientos térmicos con el fin de llevar a cabo las reacciones. Cuando se emplearon carbonatos como reactivos en lugar de óxidos, el primer tratamiento térmico se hizo a 500°C para eliminar el dióxido de carbono y los siguientes tratamientos se hicieron a temperaturas mayores de 900°C para tratar de obtener los productos deseados. Después de probar diferentes temperaturas y tiempos de reacción, se obtuvieron los productos Li_3BO_4 .

Una vez obtenidos los óxidos Li_3BO_4 se procedió a investigar la síntesis de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ mezclando el Li_3TaO_4 , Li_3SbO_4 y Li_3NbO_4 con CoO y NiO ó CoCO_3 y NiCO_3 según fuera el caso, en proporciones estequiométricas de acuerdo a las reacciones:



donde $\text{A}^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}$ y $\text{B}^{5+} = \text{Ta}, \text{Sb}, \text{Nb}$

Nuevamente se probaron diversos tratamientos térmicos y condiciones de reacción hasta que finalmente se logró la síntesis de los nuevos compuestos. En el siguiente capítulo se describe la síntesis de los dos grupos de óxidos expresados en las ecuaciones I y II.

Para el seguimiento de las reacciones y la caracterización de los productos se empleó la técnica de difracción de rayos X por el método de polvos, en varios equipos:

- 1) Difractómetro Phillips PW 1050/25. Tubo de cobre de foco fino y monocromador de grafito, operado a 20 mA y 40 kV.
- 2) Difractómetros Siemens D 500 y Siemens D5000. Ambos acondicionados con tubo de cobre de foco normal y monocromador de grafito, operado a 20 mA y 30 kV.
- 3) Difractómetro Stoe Stadi P. Tubo de cobre y monocromador de germanio.

Se trató de que el registro de los difractogramas se hiciera siempre con la misma cantidad de muestra y en el momento del montaje se tuvo cuidado de evitar la orientación preferencial.

Para la observación por microscopía, de varias muestras, se utilizó un microscopio estereoscópico Olympus SZ60.

2.2.-Determinación de las estructuras

La determinación de las estructuras de los nuevos óxidos complejos se logró utilizando los datos del patrón de difracción de rayos X de polvos que resultaron ser muy similares a los patrones de los óxidos $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ (Castellanos, 1982) cuyos patrones fueron indexados sobre una celda unitaria ortorrómbica del grupo espacial Fddd. Estos fueron los primeros datos cristalográficos conocidos sobre estas estructuras, determinadas por difracción de neutrones.

Los datos de rayos X empleados para la determinación precisa de los parámetros de red y el refinamiento de la estructura mediante el método de Rietveld, fueron recolectados en un difractómetro de polvos Stoe Stadi P que tiene un detector sensible a la posición. Para la determinación de los parámetros de celda se añadió Si como estándar interno y el tiempo de recolección total fue de 3 horas, para el refinamiento por el método Rietveld (Young, 1993), el tiempo de recolección fue de 14 horas en el intervalo $10 < 2\theta < 110^\circ$ a un tamaño de paso de

0.02° (Mather et al, 1994 y Fletcher et al, 1993). Los datos de difracción de polvos fueron indexados por analogía con los datos de las fases $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$. Asumiendo una superestructura de sal de roca se generaron los modelos estructurales con el programa THEO.

Las estructuras cristalinas del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ y del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ fueron investigadas de manera independiente por difracción de rayos X y por difracción de neutrones para comparar los factores de ocupación obtenidos por las dos técnicas. Para difracción de neutrones se prepararon muestras de 5 g usando Li_2CO_3 isotópicamente enriquecido con litio. Las muestras se colocaron en navesillas y los datos se recolectaron en un instrumento POLARIS en el Rutherford Appleton Laboratory con tiempos de vuelo entre 2500 y 1800 μs (Mather et al, 1994).

2.3.-Medición de las propiedades eléctricas

Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica en los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ empleando la técnica de impedancias complejas AC. Para ello, se prepararon pastillas de cada uno de los compuestos de aproximadamente 0.1 cm de espesor y 1 cm de diámetro que fueron sinterizadas a 1100°C por dos horas. Posteriormente se les colocó un par de electrodos de oro con pasta de oro y se calentaron lentamente desde temperatura ambiente hasta 650°C para evaporar el disolvente orgánico de la pasta y endurecer el residuo metálico. Cada una de las pastillas con los electrodos se colocaron en las terminales de una celda de conductividad que se introdujo después en una mufla vertical de 4 cm de diámetro interno (ver figura 2.3.1). Muy cerca de la muestra se puso un termopar para medir la temperatura real. Las temperaturas a las que se midieron los valores de conductividad para cada una de las muestras varían desde la temperatura ambiente hasta los 520°C con una precisión de $\pm 3^\circ\text{C}$. Antes de cada medición se permitió que la temperatura se estabilizara por 1 hora.

La celda de conductividad estuvo conectada a un analizador de impedancias HP 4192A conectado a su vez a una microcomputadora HP 85. Las frecuencias empleadas se encuentran en el intervalo de 5Hz a 13 MHz y el voltaje aplicado fue de 0.1 V.

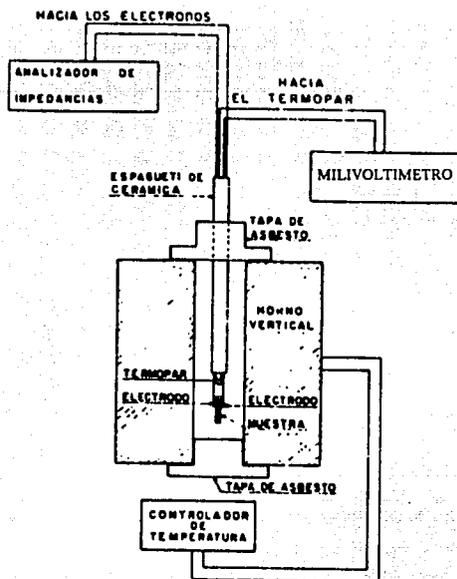


Figura 2.3.1. Arreglo experimental para la caracterización eléctrica .

CAPITULO III: Síntesis

Como puede observarse en la tabla que se presenta enseguida (Shannon, 1976), los radios iónicos de los cationes elegidos para participar en las reacciones de obtención de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ poseen tamaños semejantes, así que, en principio, deben ser capaces de entrar a formar parte de una estructura del tipo cloruro de sodio o de una derivada de ella. Además, los óxidos Li_3BO_3 sintetizados en este trabajo, el NiO y el CoO que se emplearon en las síntesis presentan estructuras del tipo de la sal gema.

Radios iónicos de los cationes divalentes y pentavalentes participantes en las reacciones de obtención de los óxidos complejos.

cación	Li^+	Ni^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Ta^{5+}	Sb^{5+}	Nb^{5+}
rad. iónico en Å	0.76	0.69	0.65	0.74	0.64	0.60	0.64

En las siguientes dos secciones se describirá la síntesis tanto de los óxidos binarios Li_3BO_3 , como de los óxidos ternarios $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$.

3.1.- Síntesis de los óxidos Li_3BO_3

3.1.1.- Li_3TaO_4

Para sintetizar el Li_3TaO_4 se llevó a cabo la reacción:



en una mezcla de 5 g de los reactantes que fue calentada inicialmente a 525°C por 14 días. Esta primera muestra presenta 5 máximos en su difractograma (figura 3.1.1.1) que no corresponden a la fase tetragonal reportada en la tarjeta 17-582 del archivo JCPDS, por lo que se pensó que se había obtenido el polimorfo cúbico; pero como los datos de difracción de polvos no aparecen reportados en la literatura, se calcularon teóricamente las distancias y los ángulos correspondientes utilizando el parámetro $a=4.214\text{Å}$ medido por Grenier en 1964 para la fase cúbica. Los valores obtenidos aparecen enseguida:

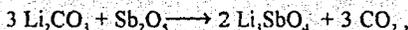
Tabla con los datos teóricos obtenidos para la fase cúbica del Li_3TaO_4 ,

d(Å)	h k l	2θ
2.44	1 1 1	36.82
2.107	0 0 2	42.88
1.490	2 0 2	62.26
1.269	1 1 3	74.75
1.218	2 2 2	74.46
1.053	0 0 4	94.02

Comparando los valores anteriores con los que aparecen en la figura 3.1.1.1 se puede observar que todos ellos aparecen en él, pero existen dos máximos adicionales que muy probablemente corresponden a la formación de LiTaO_3 en cantidades muy pequeñas. Para tratar de eliminarlo, la muestra se llevó a 540°C , sin embargo, se sigue observando su presencia. Posteriormente, se trató a 490°C por 4 días, pero no se logró eliminar la impureza. Entonces se hizo una nueva preparación con mezcla fresca empezando a calentar a $500^\circ\text{C}/1\text{d}$. El difractograma de esta muestra indicaba la presencia de los reactivos, así que se calentó a $535^\circ\text{C}/3\text{d}$ obteniendo el mismo resultado que para la primera preparación a 525°C . Finalmente, la segunda muestra se calentó a 535°C y puesto que no desaparecieron los picos a $d=3.73$ y $d=2.72\text{Å}$, se decidió trabajar con este óxido considerando que si coexiste con el LiTaO_3 , este último se encuentra en una cantidad muy pequeña y posiblemente provenga de la descomposición del Li_3TaO_4 .

3.1.2.- Li_3SbO_4

La síntesis del Li_3SbO_4 se realizó con una mezcla de 10 g de carbonato de litio y óxido de antimonio (V) según la ecuación



calentando a 535°C por 3 días. Los datos de polvos que muestra su patrón de difracción en la figura 3.1.2.1 coinciden muy bien con los que publica Blasse en 1989 para la fase tetragonal.

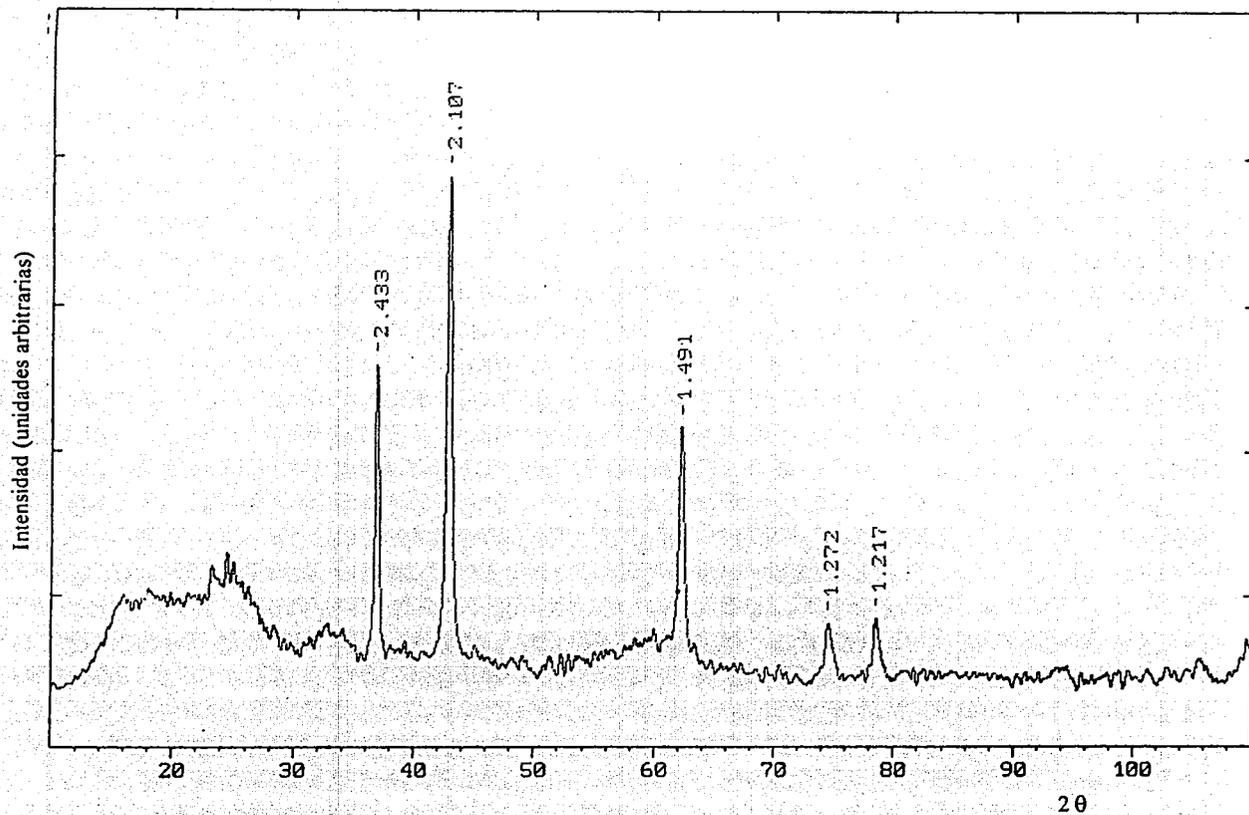


Figura 3.1.1.1. Patrón de polvos de la fase cúbica del Li,TaO_4 .

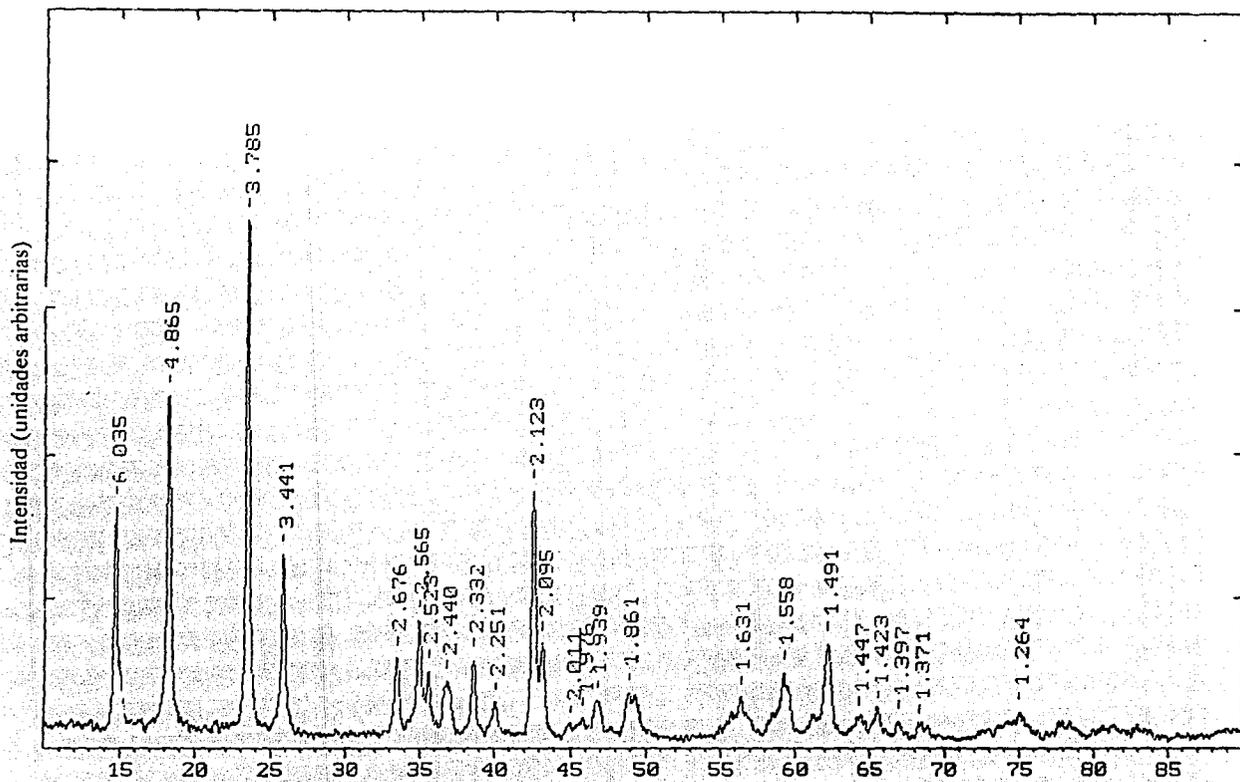


Figura 3.1.2.1. patrón de polvos de la fase tetragonal del Li_3SbO_4 .

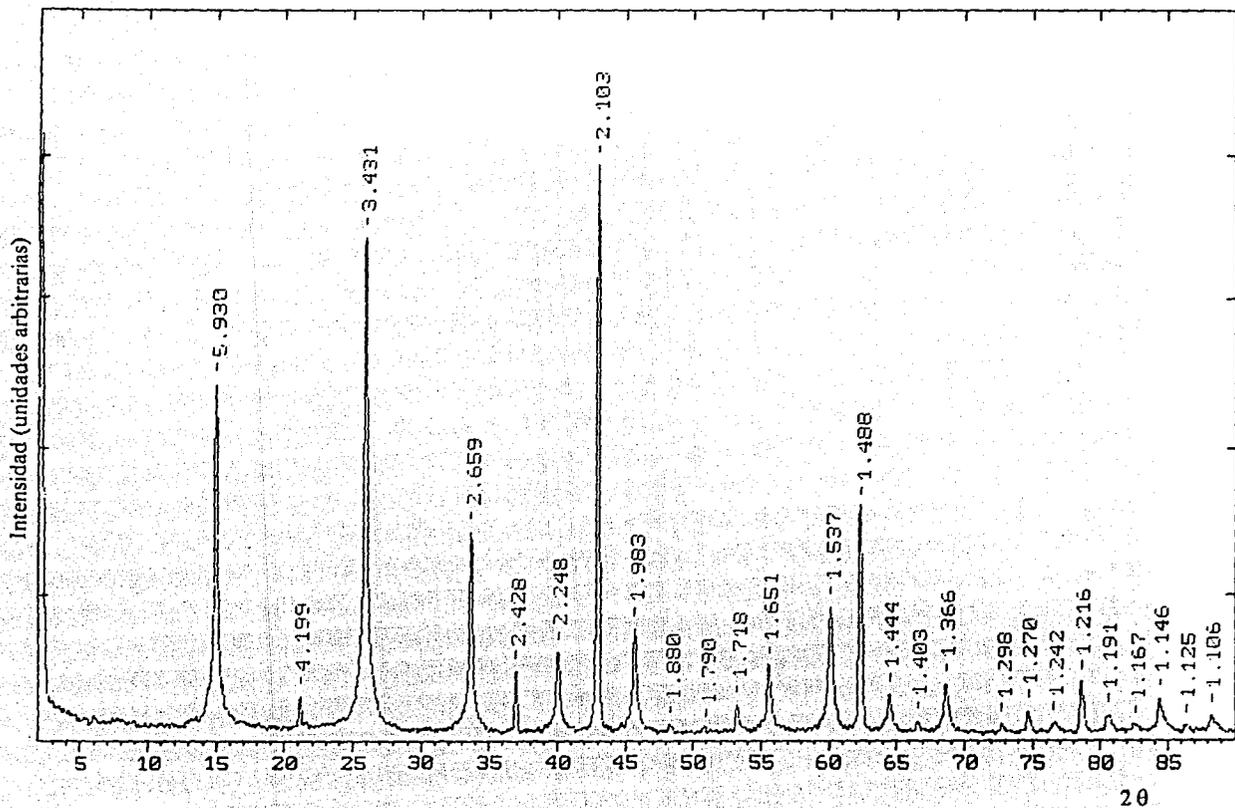
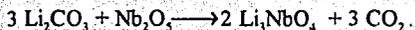


Figura 3.1.31. Patrón de polvos de la fase cúbica del LiNbO_3 .

3.1.3.- Li_3NbO_4

Para obtener el Li_3NbO_4 , se preparó una mezcla de 5 g con los reactivos correspondientes de acuerdo a la reacción



El Nb_2O_5 utilizado en esta reacción era una mezcla de 3 polimorfos según los datos de su difractograma comparados con las tarjetas 20-804, 30-872 y 32-711 del archivo JCPDS.

La primera muestra recibió un tratamiento térmico inicial a $650^\circ\text{C}/1\text{d}$ y se observa que la mezcla ha empezado a reaccionar pero no se tiene el producto buscado. Este mismo resultado se obtiene a $700^\circ\text{C}/2\text{d}$ y a $750^\circ\text{C}/3\text{d}$. Un nuevo calentamiento a $800^\circ\text{C}/2\text{d}$ permite la síntesis del Li_3NbO_4 , cuyo patrón de difracción de rayos X de polvos presentado en la figura 3.1.1.3 y concuerda con los valores que Blasse reporta en 1989 para el polimorfo cúbico, excepto el pico asociado a $d=3.73 \text{ \AA}$, aunque este autor reporta la aparición de esta fase a una temperatura de 1000°C .

Posteriormente se intentó sintetizar el Li_3NbO_4 dándole un tratamiento térmico inicial a $490^\circ\text{C}/5\text{d}$ para el que se observa una simple mezcla de los reactivos, ésta permanece hasta 700°C y a 800°C por 1 día se obtiene el mismo compuesto que en la primera síntesis a la misma temperatura por 2 días.

3.2.- Síntesis de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$

Una vez obtenidos los óxidos Li_3TaO_4 , Li_3SbO_4 y Li_3NbO_4 se procedió a investigar la síntesis de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$, donde $\text{A}^{2+} = \text{Zn}, \text{Ni}$ y Co y $\text{B}^{5+} = \text{Ta}, \text{Sb}$ y Nb .

Inicialmente se intentó la preparación de los óxidos $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{BO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Mn}_2\text{BO}_6$, pero como no se obtuvieron buenos resultados en tiempos razonables, se optó por dejar estas preparaciones para estudios posteriores. A continuación se describe la síntesis de los óxidos con zinc, níquel y cobalto, por sistemas $\text{Li}_3\text{BO}_4\text{-AO}$. En algunos casos se utilizaron los carbonatos de níquel y cobalto en lugar de los óxidos correspondientes. Estos reactivos fueron previamente molidos y secados a diferentes temperaturas:

ZnO a 700°C por 3 horas

NiCO₃ a 80°C por 4 horas

CoCO₃ a 60-70°C por 3-4 horas

Posteriormente se mezclaron en cantidades estequiométricas con Li₃TaO₄, Li₃SbO₄ y Li₃NbO₄, según fuera el caso y se vaciaron en crisoles de platino para tratarlos térmicamente.

3.2.1.- Sistema Li₃TaO₄-ZnO

Inicialmente se hicieron preparaciones a 2g para tratar de obtener el Li₃Zn₂TaO₆ de acuerdo a la reacción:



Los tratamientos térmicos para esta primera muestra fluctuaron entre 900 y 1150°C con los resultados siguientes:

A 900°C/1d el difractograma de rayos X muestra prácticamente una mezcla de los dos reactantes. Cuando la misma muestra se lleva a 1000°C/3d el difractograma muestra picos nuevos, pero todavía muestra mucho ZnO y lo mismo ocurre a 1050°C/3d. A 1100°C/3d se ve que la muestra sigue reaccionando pero el ZnO sigue presente. Finalmente, a 1150°C/1d se obtiene una mezcla de un compuesto cuyo difractograma es similar al del Li₆MgNb₂O₉, llamado fase X, reportado en la literatura (Corona, 1993). En la figura 3.2.1.1 se muestra el difractograma de rayos X de polvos de esta muestra, los picos que no están marcados pertenecen a la fase X. Los datos de polvos de esta fase se muestran en la tabla 1 del apéndice A.

En cada tratamiento, la muestra presentaba un color amarillo intenso al sacarlas de la mufla y después conforme se enfriaba, el color se atenuaba hasta llegar a ser un polvo blanco a temperatura ambiente.

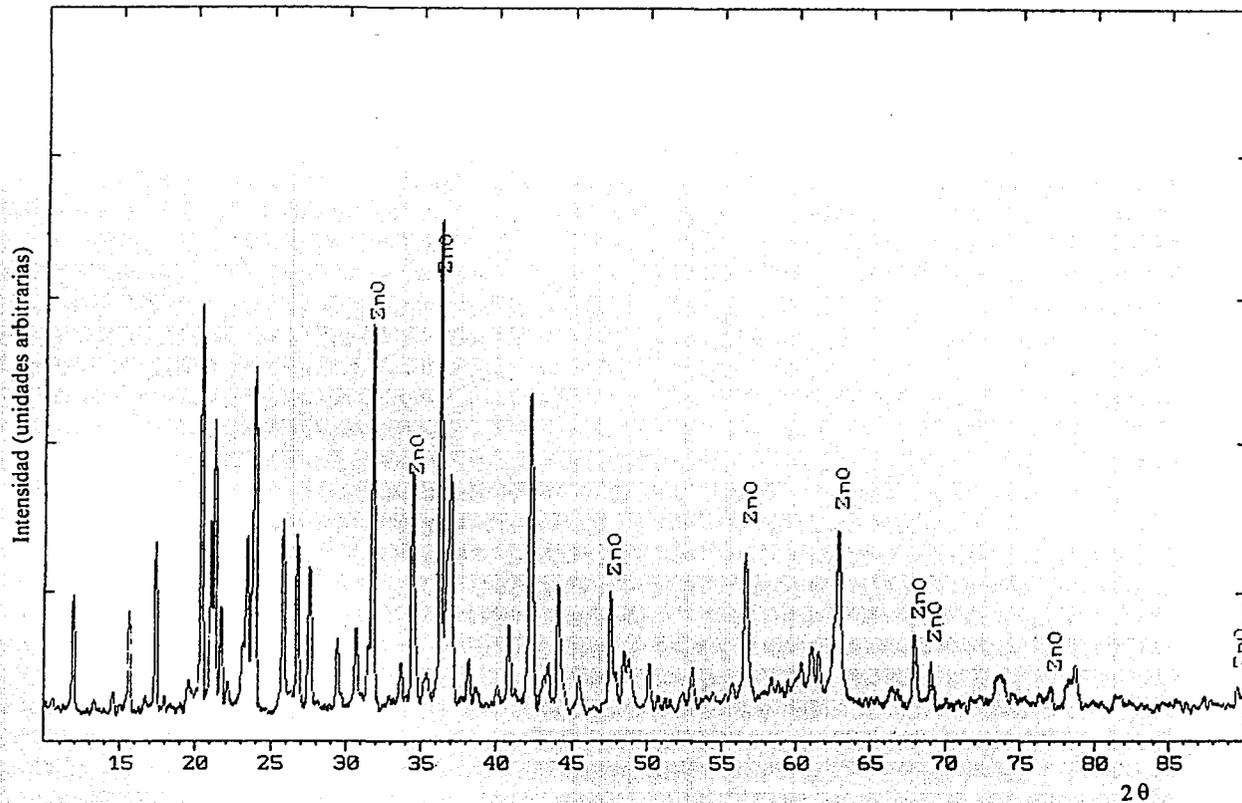


Figura 3.2.1.1. Patrón de polvos de la fase X encontrada en el sistema $\text{Li}_2\text{TaO}_5\text{-ZnO}$, en 66.6% en mol de ZnO .

3.2.2.- Sistema $\text{Li}_3\text{iSbO}_4\text{-ZnO}$.

La ecuación que representa esta reacción es:



La mezcla estequiométrica anterior tuvo un tratamiento térmico a 1100°C por 5.5 días para el que se observa todavía la mezcla de los reactivos Li_3SbO_4 y ZnO . Posteriormente se llevó a 1200°C durante 12 horas. Entonces se obtuvo un nuevo compuesto cuyo patrón de polvos ilustrado en la figura 3.2.2.1 es muy semejante al del compuesto $\text{Li}_2\text{CoSn}_2\text{O}_7$, ya reportado (De León, 1993). A esta fase la hemos denominado F, y sus datos de polvos se condensan en la tabla 2 del apéndice A

3.2.3.- Sistema $\text{Li}_3\text{iNbO}_4\text{-ZnO}$.

La reacción



se intentó a temperaturas entre 1000 y 1100°C a diferentes tiempos. A $1000^\circ\text{C}/3\text{d}$ no hay reacción. A $1050^\circ\text{C}/1\text{d}$ se observa en el difractograma la mezcla de Li_3NbO_4 y ZnO , pero los picos del Li_3NbO_4 son menos intensos. A $1100^\circ\text{C}/40\text{h}$ se observa la desaparición del niobato de litio, pero el ZnO continúa presente.

Cuando la muestra se lleva al $1150^\circ\text{C}/40\text{h}$ se encuentra en el difractograma la existencia del ZnO y además, al observar la muestra se ve un poco de fundido. Finalmente, cuando se trata a $1100^\circ\text{C}/14\text{d}$ se obtiene un fundido de color amarillo.

Se hizo una segunda preparación a 2 g a la cual se le hizo un tratamiento térmico diferente empezando en $900^\circ\text{C}/1\text{d}$ donde no se observa reacción alguna. Después se llevó a $1000^\circ\text{C}/1\text{d}$ y al moler la muestra se notó un poco dura, pero el difractograma muestra la mezcla de los reactivos. Posteriormente se calentó a $1100^\circ\text{C}/27\text{h}$ obteniendo una muestra compacta muy dura, pero nuevamente en el difractograma se observa la mezcla de los óxidos de zinc y niobio.

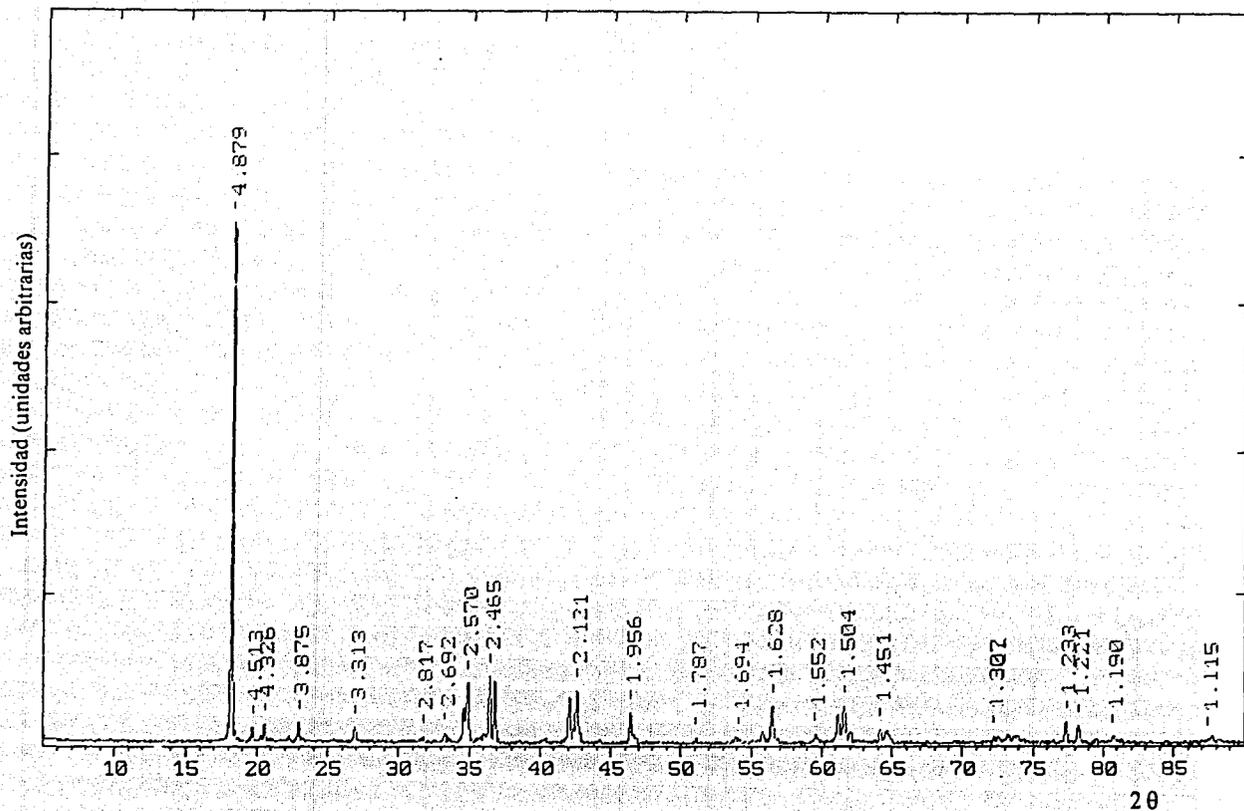


Figura 3.2.2.1. Patrón de polvos de la fase F encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-ZnO}$, en 66.6% en mol de ZnO .

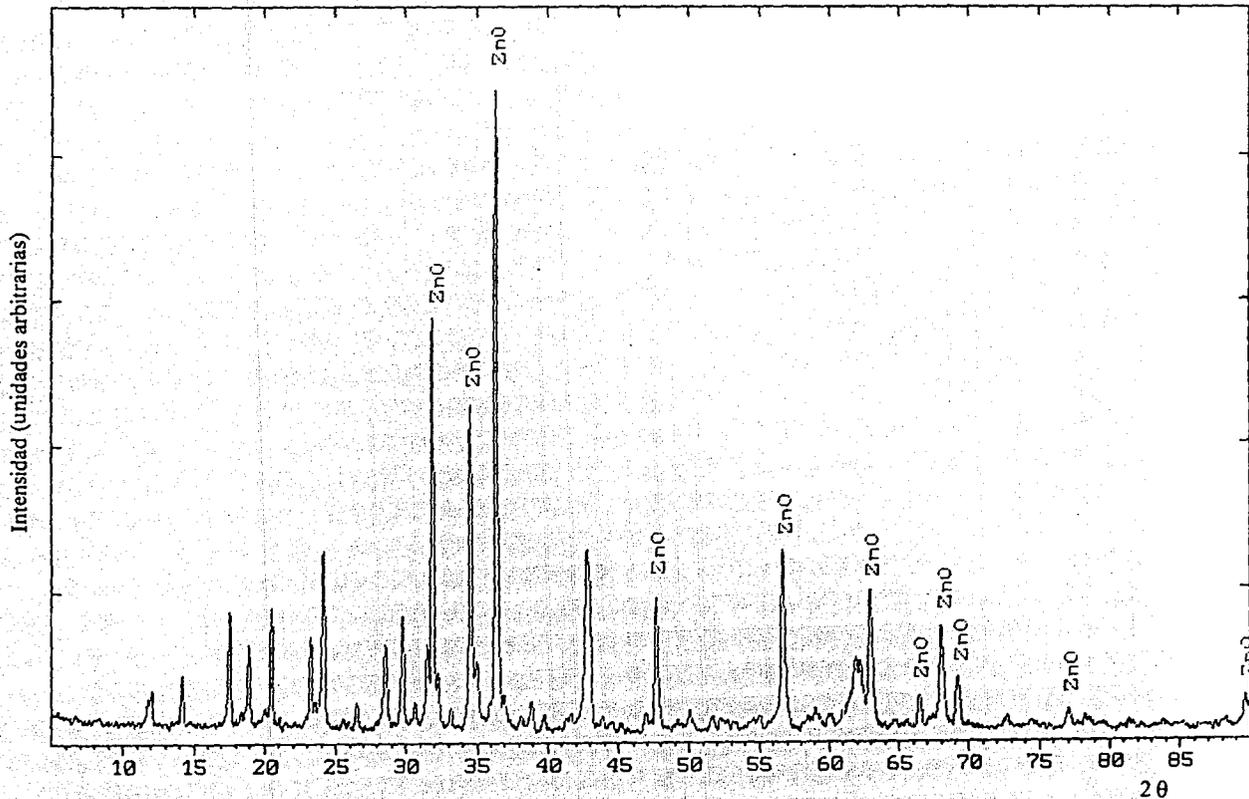


Figura 3.2.3.1. Patrón de polvos de la fase X encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-ZnO}$, en 66.6% en mol de ZnO .

Como no se obtuvieron buenos resultados empleando los reactivos como polvos, se intentaron los mismos tratamientos térmicos en muestras en forma de pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro x 2 mm de espesor, las cuales se formaron aplicando una presión de 3 ton/m².

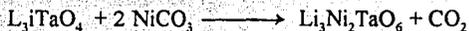
Después de cada tratamiento térmico se molió la pastilla para hacer la difracción de rayos X y posteriormente se comprimió la muestra nuevamente para el tratamiento térmico siguiente.

Entre 900 y 1000°C a diferentes tiempos, los difractogramas indican la mezcla de los reactivos. Entre 1060 y 1080°C por tiempos entre 6h y 2d el difractograma muestra nuevos máximos de difracción pero siguen apareciendo los correspondientes al ZnO, algunos de ellos con menor intensidad. Cuando las pastillas se llevan a 1100°C/12h se observa que hay ZnO por lo que la muestra se dejó a esa temperatura por 3d obteniéndose la fase X como fase minoritaria cuyos datos se muestran en la tabla 3, pero hay principalmente ZnO como se indica en la figura 3.2.3.1.

Probablemente a temperaturas mayores exista la fase F, tanto en este sistema como en el de Ta, pero este estudio se posterga.

3.2.4.- Sistema L₃iTaO₄-NiO

En este caso se utilizó NiCO₃ por lo que la ecuación que representa a esta reacción es



El primer tratamiento térmico se hizo a 500°C/1h para descarbonatar, posteriormente se llevó la muestra a 960°C/1h como calentamiento previo y por último se calentó hasta 1100°C/2d donde se observa la mezcla de L₃iTaO₄ y NiO. A la misma temperatura por 3d más se obtiene una muestra de color verde olivo un poco dura, cuyo difractograma indica la presencia de una nueva fase y otros máximos correspondientes al NiO en su polimorfo cúbico, en menor cantidad. Por esta razón, esta muestra permaneció a la misma temperatura por otros 3d más dando como resultado la formación del nuevo compuesto Li₃Ni₂TaO₆ cuyo patrón de difracción de polvos representado en la figura 3.2.4.1 es similar al del Li₃Mg₂TaO₆ sintetizado en 1982 (Castellanos, 1982). A esta fase se le ha denominado fase M y para ella se determinó

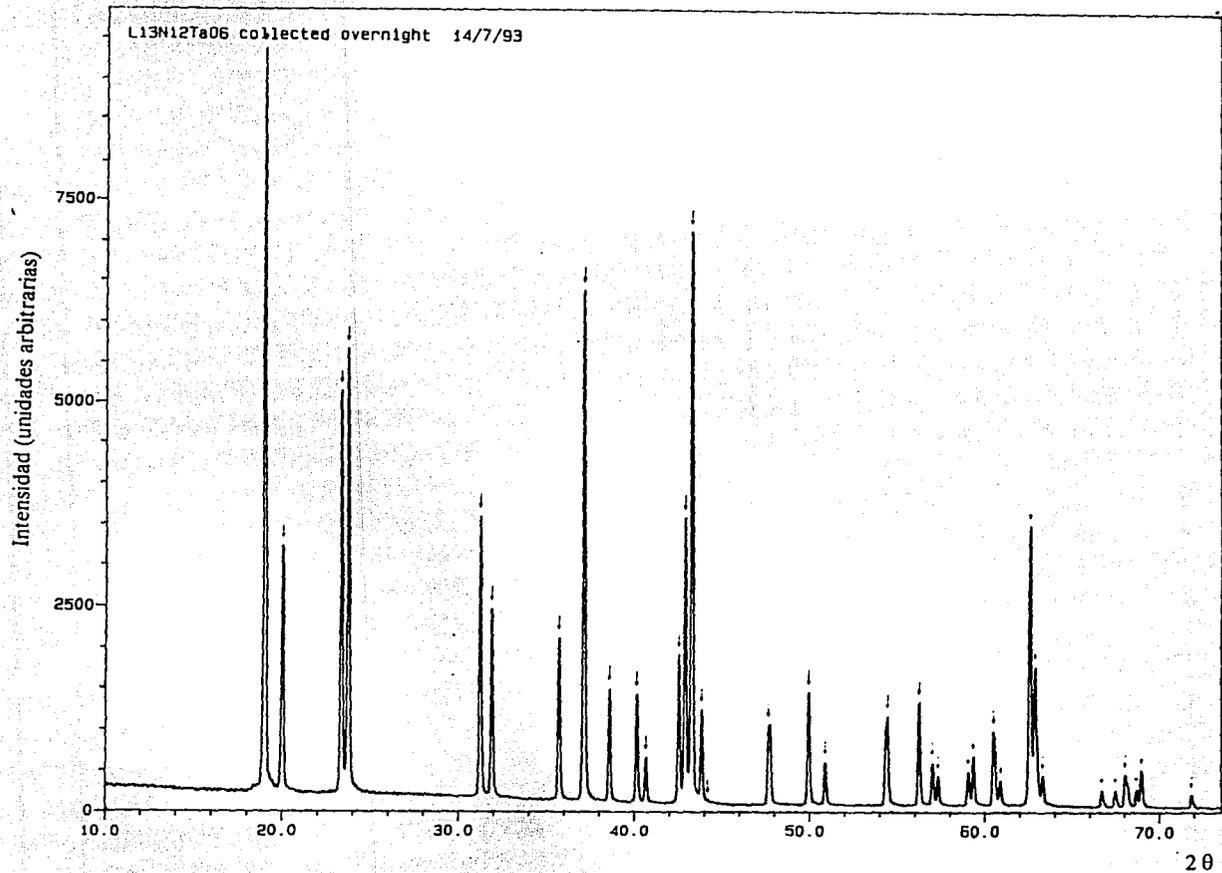


Figura 3.2.4.1. Patrón de polvos de la fase M, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_6\text{-NiO}$, en 66.6% en mol de NiO.

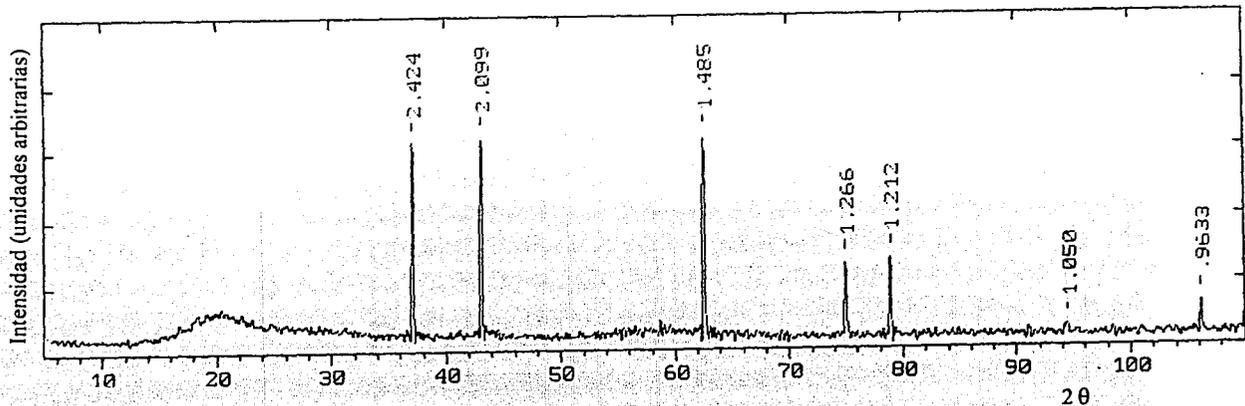


Figura 3.2.4.2a. Patrón de polvos de la fase α encontrada en el sistema $\text{Li}_7\text{TaO}_6\text{-NiO}$, en 25% en mol de NiO .

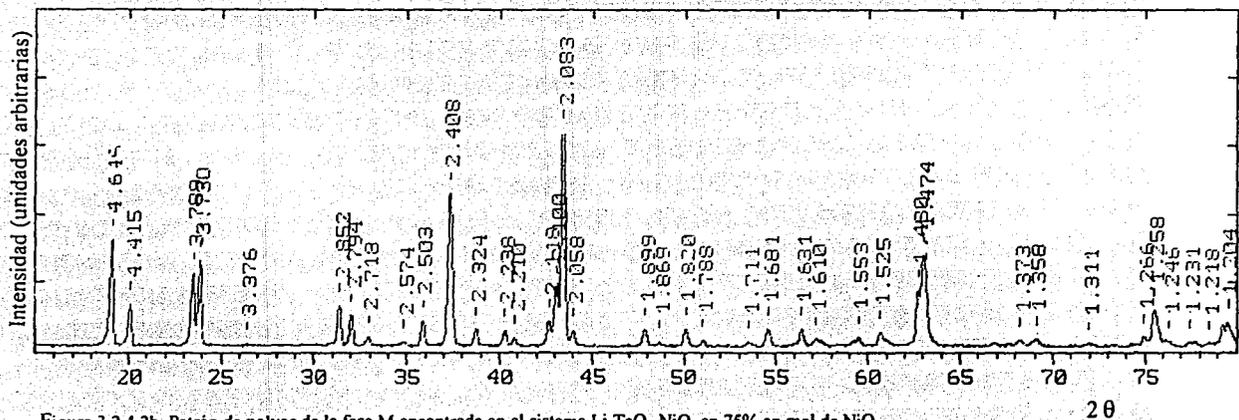


Figura 3.2.4.2b. Patrón de polvos de la fase M encontrada en el sistema $\text{Li}_7\text{TaO}_6\text{-NiO}$, en 75% en mol de NiO .

la estructura cristalina (vide infra). Sus datos de polvos pueden verse en la tabla 1 del apéndice C.

Para verificar lo anterior, se realizó la síntesis del mismo óxido complejo utilizando una ruta de síntesis diferente indicada por la ecuación



La fase M se formó después de 8 días de reacción a la misma temperatura y la pérdida de peso total máxima de esta muestra fue de 0.54%. Se observó que esta fase es estable desde 700°C hasta 1300°C con una pérdida de peso máxima a esta temperatura del 0.73%.

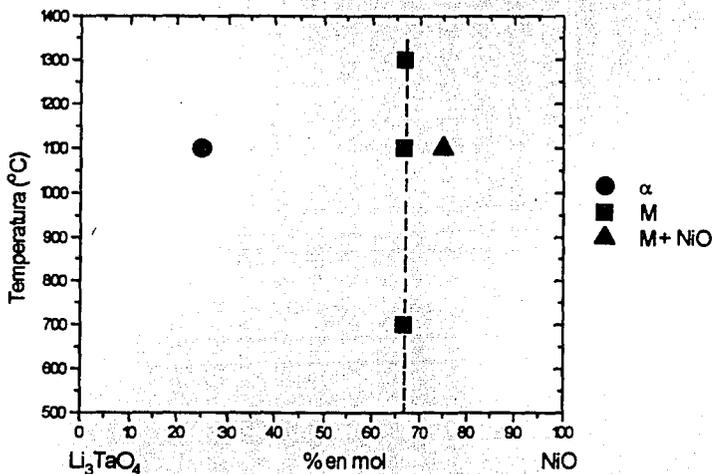


Figura 3.2.4.3: Diagrama binario preliminar del sistema Li₃TaO₄-NiO

Con el fin de determinar mejor la composición de la nueva fase M y encontrar sus relaciones de fase, se prepararon otras dos composiciones en el sistema binario Li₃TaO₄ - NiO. La primera composición se hizo en una proporción al 25% en mol de Li₃TaO₄ y 75% en mol de NiO, a partir de Li₃TaO₄ y NiCO₃, por lo que se le dió el siguiente tratamiento térmico: 500°C/1h → 800°C/1h → 1100°C/3d después del cual se obtuvo la fase M en mezcla con NiO (figura 3.2.4.2b). Los datos de difracción de rayos X se encuentran en la tabla 4 del apéndice A.

La segunda composición se preparó en 25% en mol de NiO y 75% en mol de Li_3TaO_4 , utilizando los mismos reactivos y siguiendo la misma ruta térmica que para la composición anterior, pero esta vez el patrón de polvos muestra una la fase α . En la figura 3.2.4.2a aparece dicho patrón. Para ilustrar las fases encontradas en este sistema se presenta un diagrama binario preliminar en la figura 3.2.4.3.

3.2.5.- Sistema Li_3SbO_4 -NiO.

La primera composición preparada en este sistema se hizo en la relación



para tratar de obtener la fase M del óxido complejo.

Después de descarbonatar la mezcla se llevó a $1000^\circ\text{C}/3\text{d}$ observando la formación de la fase M, pero se encuentra en mezcla con la fase alfa (solución sólida con NiO). Si se deja reaccionando a la misma temperatura por 5 días, se obtiene prácticamente el mismo resultado. Cuando se da un tratamiento a 1100°C por 3 días, la fase M se transforma a una fase nueva a la que hemos denominado fase Q, pero la fase alfa continúa presente. Si la muestra se calienta a $1200^\circ\text{C}/4\text{h}$, se encuentra de nuevo la fase M en mezcla con alfa. Si la muestra se deja a la misma temperatura por 12 h, puede verse el mismo comportamiento, aunque en este caso la fase alfa parece estar en mayor cantidad. A 1300°C por 2.5 h hay una mayor tendencia a la formación de la fase alfa aunque la fase M sigue existiendo en menor cantidad, sin embargo, a esta temperatura la pérdida de peso de la muestra ya es del 1.83% por lo que muy probablemente, la composición total de la muestra haya salido de la línea del binario. El proceso que se describió aquí, se ilustra en la figura 3.2.5.1. con los difractogramas de rayos X de estas muestras y los resultados se graficaron en la figura 3.2.5.2 como un diagrama binario preliminar, junto con los resultados obtenidos al investigar las composiciones a 25 y 75% en mol de NiO.

La composición a 25% se trató a $1100^\circ\text{C}/2\text{d}$ y su patrón de polvos mostró la presencia de la fase Q en mezcla con Li_3SbO_4 y lo mismo ocurre a 1150°C .

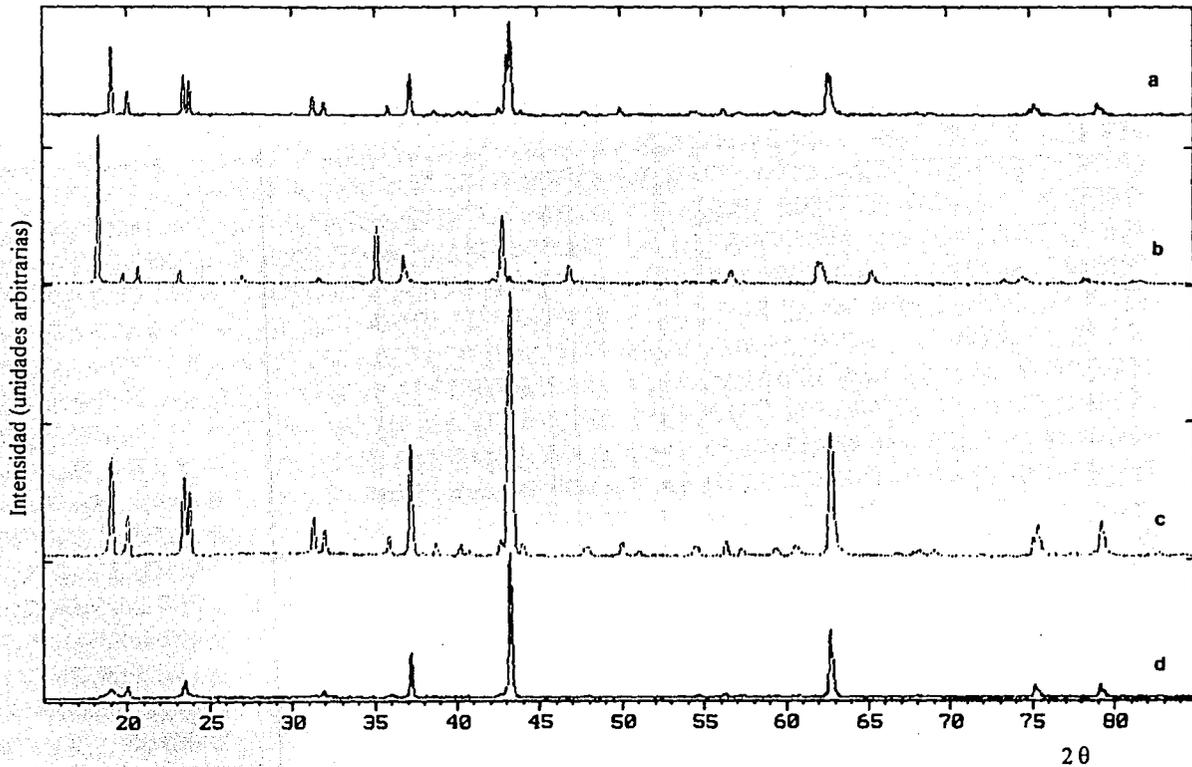


Figura 3.2.5.1. Difractogramas del sistema $\text{Li}_1\text{SbO}_6\text{-NiO}$ en 66.6% en mol de NiO , mostrando las transformaciones ocurridas a diferentes temperaturas: a) fase M, b) fase Q, c) fase M y d) fase α + fase M en pequeña cantidad.

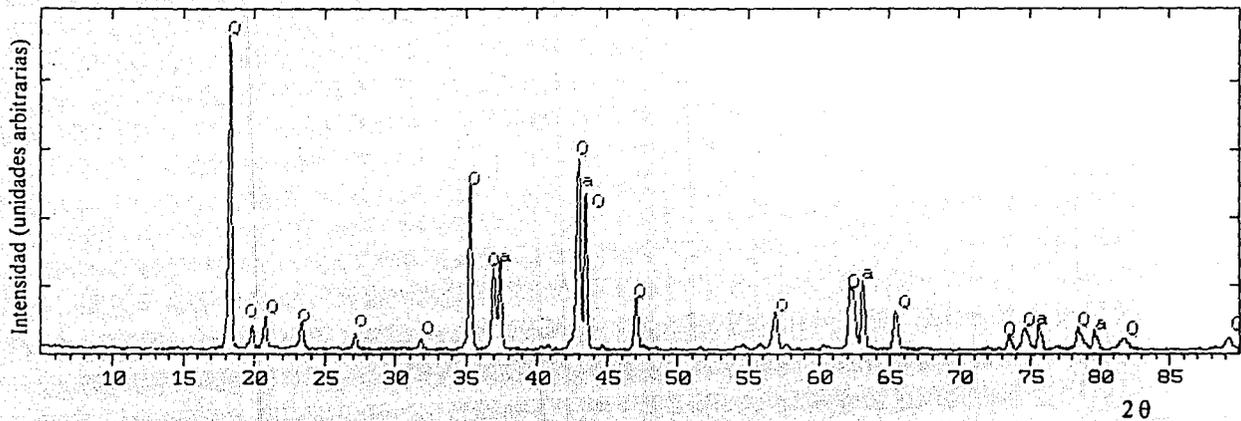


Figura 3.2.5.3a. Patrón de polvos de la fase Q encontrada en el sistema $\text{Li}_2\text{SbO}_6\text{-NiO}$, en 25% en mol de NiO, en mezcla con Li_2SbO_6 .

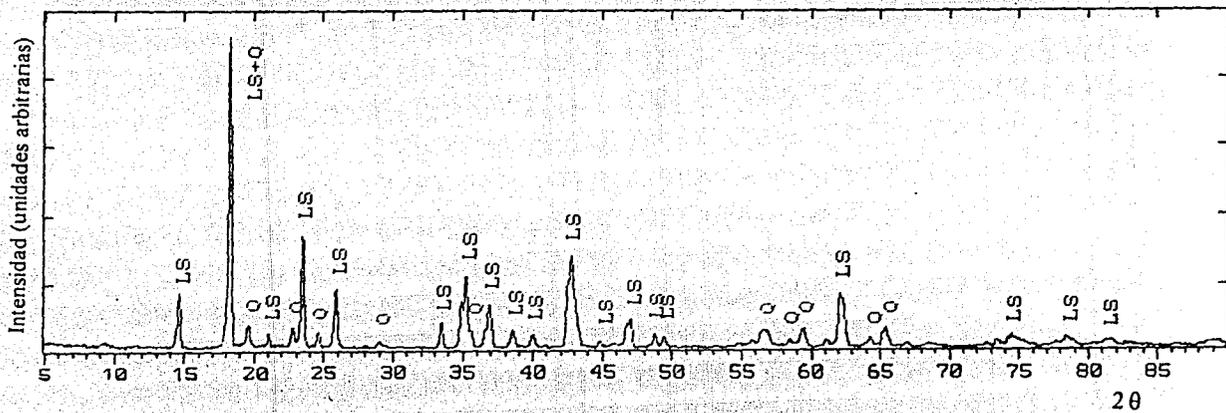


Figura 3.2.5.3b. Patrón de polvos de la fase Q encontrada en el sistema $\text{Li}_2\text{SbO}_6\text{-NiO}$, en 75% en mol de NiO, en mezcla con α (a).

Del otro lado del diagrama, en 75% en mol de NiO a las mismas condiciones de reacción se observó nuevamente la formación de la fase Q, pero esta vez en mezcla con la fase alfa o con NiO en forma pura. Habrá que hacer un estudio más cuidadoso para determinarlo. La figura 3.2.5.3 muestra los difractogramas de estas dos últimas muestras.

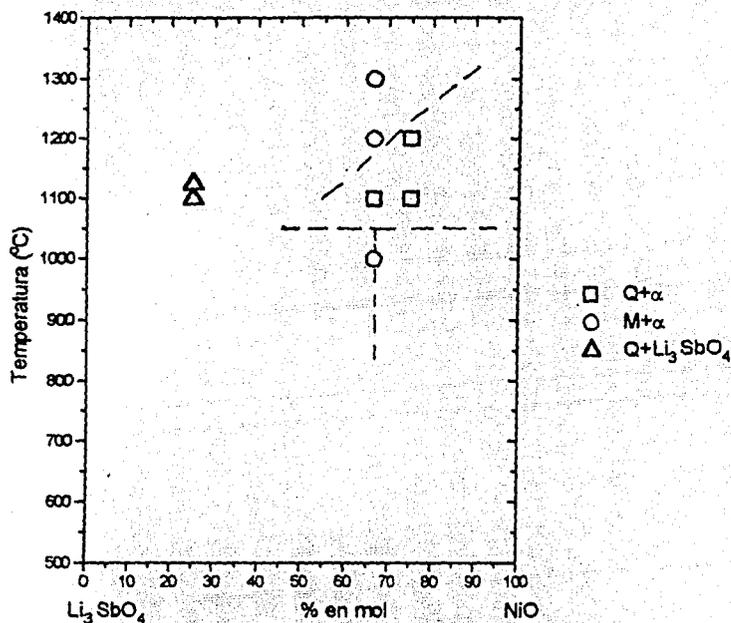


Figura 3.2.5.2. Diagrama binario preliminar del sistema Li₃SbO₄-NiO.

Tratando de determinar mejor la composición de la fase M encontrada en la composición a 66.6% en mol de NiO, se intentó sintetizarla a partir de Li₂CO₃, Sb₂O₃ y NiCO₃. Esta mezcla, en proporciones estequiométricas equivalentes a 66.6% en mol de NiO se llevó a 1100°C/5d y se obtuvo la fase Q en forma pura, según el difractograma de la figura 3.2.5.b. Esta nueva fase parece ser isomorfa al Li₂TiO₃.

3.2.6.- Sistema Li_3TaO_4 -CoO

Para explorar la posible formación de un nuevo compuesto, inicialmente se preparó una composición en la relación que indica la reacción



Calentando directamente la mezcla a 1100°C por 2 días se obtiene un polvo café oscuro cuyo patrón de difracción de polvos, mostrado en la figura 3.2.6.1, indica la formación del nuevo óxido $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ en su fase M para la que se determinó su estructura cristalina (vide infra). Los datos de difracción de rayos X se pueden ver en la tabla 2 del apéndice C. Si la temperatura se aumenta a 1200°C , se observa una modificación en las intensidades de los máximos de difracción. Cuando esta muestra se calienta a 1300°C , se observa una disminución mayor en la intensidad de algunos máximos de difracción y la desaparición de algunos otros, al parecer se está transformando a una nueva fase encontrada anteriormente para el compuesto $\text{Li}_2\text{CoSn}_2\text{O}_7$, denominada fase F (De León, 1993). La aparición de esta fase es muy evidente si la muestra se lleva a 1350°C durante 30 min (figura 3.2.6.2). Los datos de polvos se encuentran en la tabla 6 del apéndice A. A través de estos tratamientos térmicos, la muestra cambia de color desde el café oscuro de la fase M, pasando por gris, hasta el verde oscuro de la fase F.

Tratando de sintetizar el $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ a partir de una mezcla estequiométrica de Li_2CO_3 , Ta_2O_5 y CoO en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, se obtuvo nuevamente la fase F, su patrón de polvos correspondiente se muestra en la figura 3.2.6.3. En la tabla 4 del apéndice A pueden verse los datos correspondientes.

Se prepararon otras composiciones en 40, 50 y 75% en mol de CoO. Esta vez utilizando CoCO_3 en lugar de CoO. Las muestras fueron descarbonatadas a 500°C y posteriormente se calentaron a 1100°C . Si la muestra que contiene 40% en mol de CoO se calienta a 1100°C por 1 día, se encuentra la fase M (figura 3.2.6.4) de color gris claro, cuyos datos de polvos están en la tabla 5 del apéndice A, pero cuando se calienta a la misma temperatura por 4 días, se observa una transformación a la fase X (figura 3.2.6.5a). Sus datos de difracción se encuentran en la tabla 6 del apéndice A. Esta misma fase se obtiene en la composición de 75% en mol de CoO (figura 3.2.6.5b), pero el polvo es de color morado. Los datos correspondientes pueden

verse en la tabla 7 del apéndice A. El difractograma de la muestra correspondiente a 50% indica la formación de una solución sólida de CoO (figura 3.2.6.6) que se forma en 3 días a 1100°C (fase α). Los datos del patrón de polvos se encuentran en la tabla 8 del apéndice A. Los resultados observados se representan en el diagrama preliminar de la figura 3 2. 6.7. Vale la pena mencionar que para todos los tratamientos térmicos mayores a 1100°C se verificó que la pérdida de peso en todas las muestras oscilaba entre 0.5 y 0.89%.

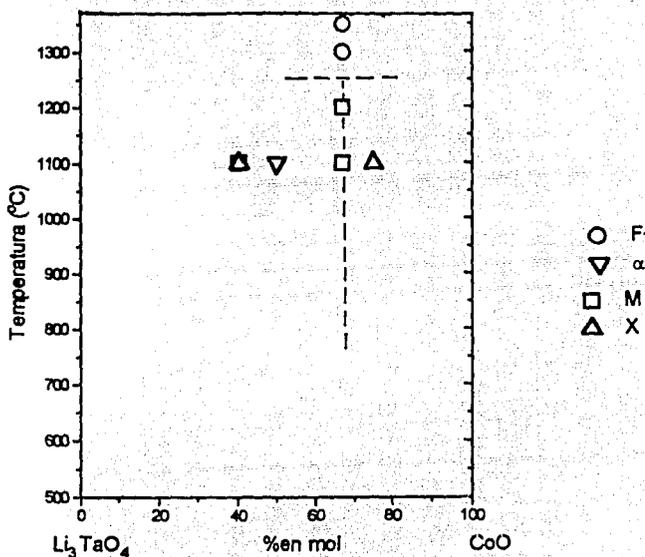


Figura 3.2.6.7. Diagrama binario preliminar del sistema Li_3TaO_4 - CoO

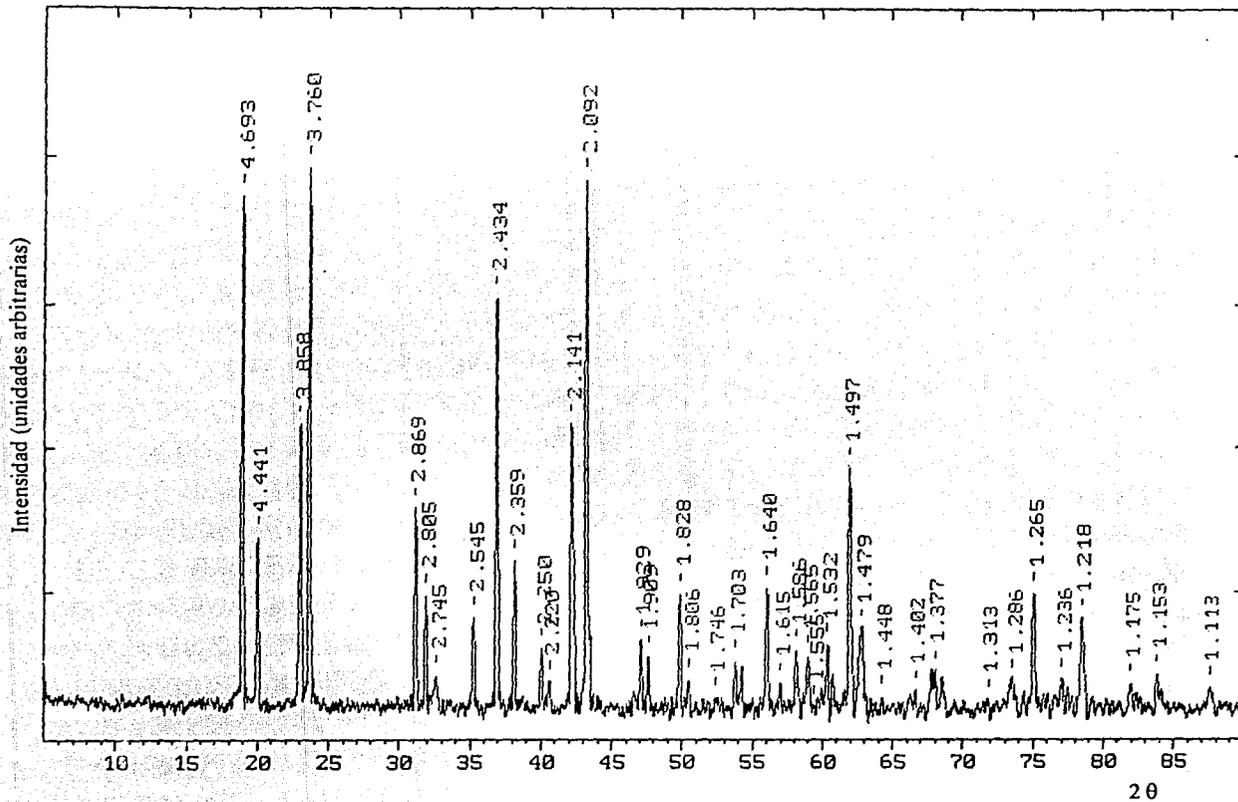


Figura 3.2.6.1. Patrón de polvos de la fase M, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_6\text{-CoO}$, en 66.6% en mol de CoO .

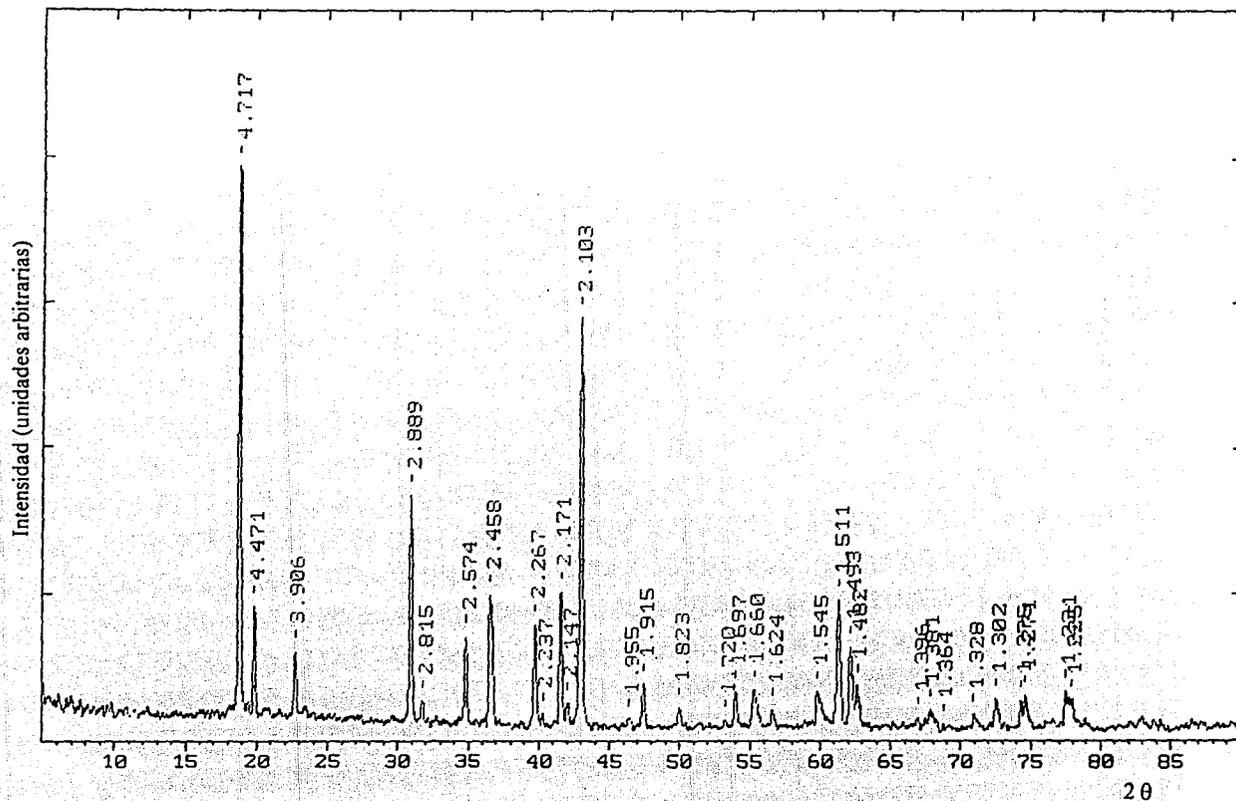


Figura 3.2.6.2. Patrón de polvos de la fase F, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_7\text{-CoO}$, en 66.6% en mol de CoO .

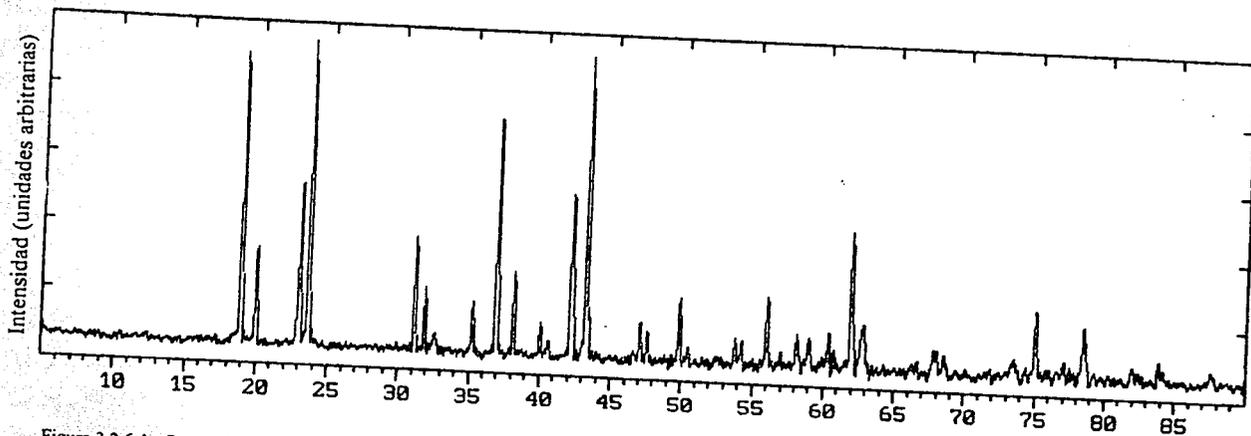


Figura 3.2.6.4a. Patrón de polvos de la fase M encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-CoO}$, en 40% en mol de CoO a 1100°C .

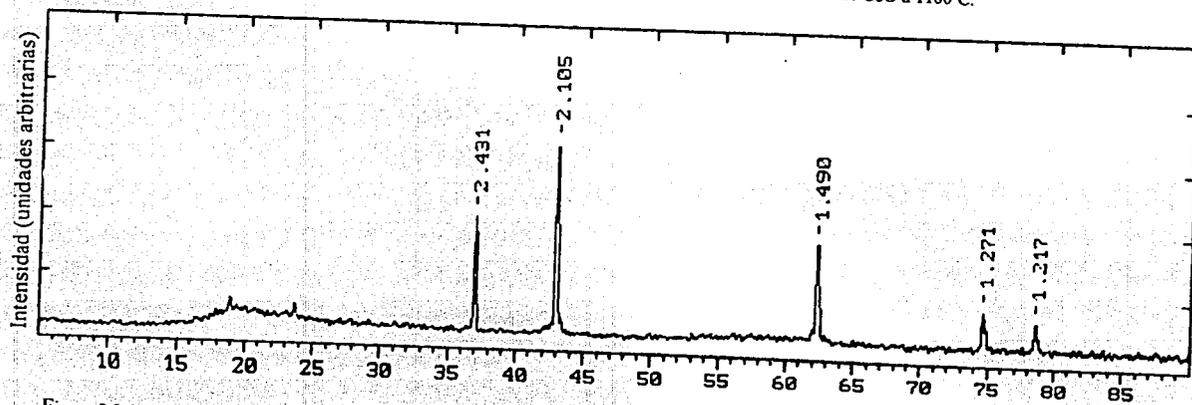


Figura 3.2.6.6. Patrón de polvos de la fase α encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-CoO}$, en 50% en mol de CoO .

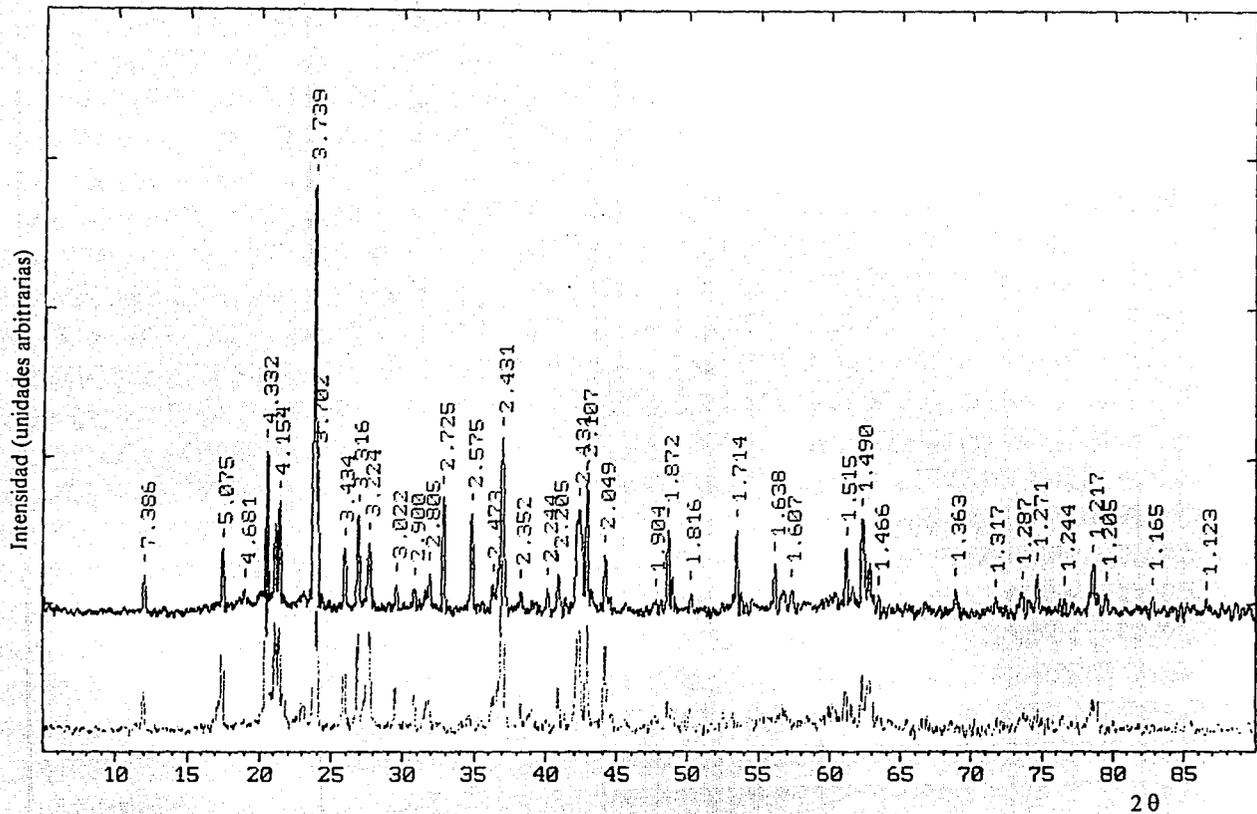


Figura 3.2.6.5a. Patrón de polvos de la fase X, encontrada en el sistema $\text{Li}_2\text{TaO}_5\text{-CoO}$: a) 40% en mol de CoO y b) 75% en mol de CoO .

3.2.7.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-CoO}$

En este caso se trabajó con una sola composición para tratar de obtener el $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ en las proporciones de la reacción



Puesto que se utilizó carbonato de cobalto en lugar del óxido, se descarbonató la mezcla a 500°C y posteriormente se llevó a 1000°C por 20 horas. El patrón de difracción de esta muestra indica la formación de la fase F de color verde (figura 3.2.7.1a). Luego se lleva a cabo un calentamiento a 1100°C por 1 día. Posteriormente se hace otro a 1200°C durante una hora y finalmente un último calentamiento a la misma temperatura por 6 horas.

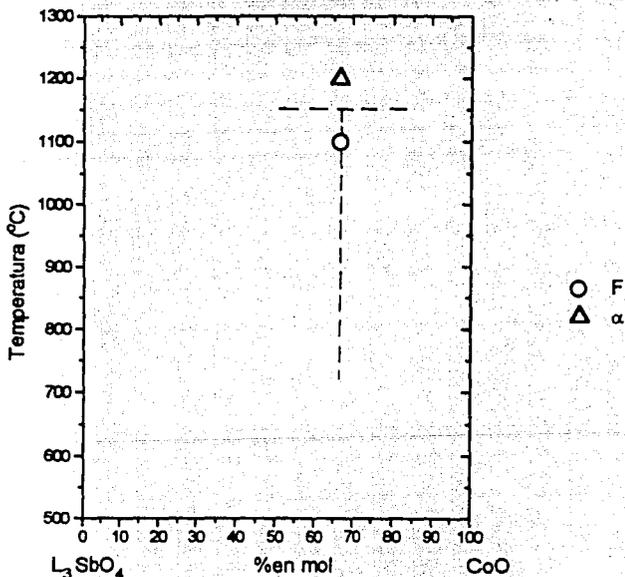


Figura 3.2.7.2. Diagrama binario preliminar del sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-CoO}$

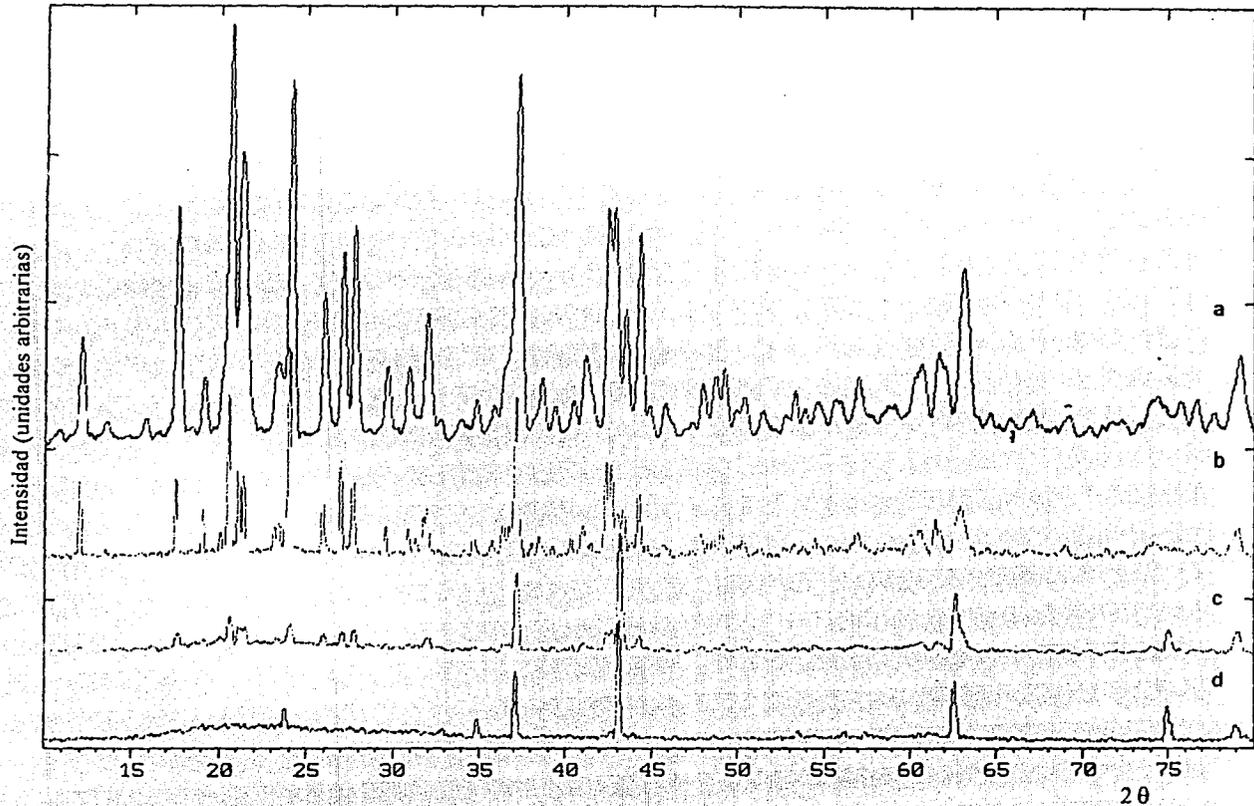


Figura 3.2.7.1: Difractogramas del sistema $\text{Li}_{1.5}\text{SbO}_4\text{-CoO}$ en 66.6% en mol de CoO , mostrando la transformación que la fase F sufre a la fase α :

a) fase F de $1000^\circ\text{C}/20\text{h}$, b) fase de $1100^\circ\text{C}/1\text{d}$, c) fase de $1200^\circ\text{C}/1\text{h}$ y d) fase α de $1200^\circ\text{C}/6\text{h}$

En la figura 3.2.7.1 se puede observar cómo la fase F se va transformando a la fase cúbica denominada alfa que corresponde a una solución sólida de monóxido de cobalto (figura 3.2.7.1d). Los picos marcados con asterisco no pertenecen a la fase α , sino a alguna impureza. Un diagrama binario preliminar de este sistema se esquematiza en la figura 3.2.7.2. Las tablas 9 y 10 del apéndice A resumen los datos de polvos de estas fases.

3.2.8.-Sistema Li_3NbO_4 -CoO

El diagrama binario preliminar de este sistema se representa en la figura 3.2.8.1. Primeramente se preparó la composición a 66.6% en mol de CoO de acuerdo a la ecuación



Hubo un calentamiento inicial a $1000^\circ\text{C}/3\text{d}$ para el que únicamente se tiene la mezcla de los reactantes. Después la muestra se trató a 1050°C durante 3 días obteniéndose un polvo de color negro cuyo patrón de difracción de polvos muestra la formación de la fase alfa representada en la figura 3.2.8.2. Dicha fase es estable hasta $1100^\circ\text{C}/1\text{d}$. Su comportamiento no se ha estudiado a temperaturas mayores.

Tratando de buscar la fase M, se realizaron diversos tratamientos térmicos a temperaturas más bajas. A $900^\circ\text{C}/2\text{d}$ se mantiene la fase alfa, a $800^\circ\text{C}/13\text{d}$ aparecen en el difractograma picos adicionales que podrían pertenecer a la fase M pero no está muy definida y finalmente a 600°C la muestra se descompone en Li_3NbO_4 y Co_3O_4 , probablemente porque se mantuvo por mucho tiempo a esa temperatura (15 d), sin embargo, el difractograma presenta picos adicionales que probablemente pertenecen a la fase F (figura 3.2.8.3). Tratando de averiguar la extensión de la fase alfa, se prepararon otras 2 composiciones: una en 25% y la otra en 75% de CoO. La primera de ellas es una solución sólida de color verde oscuro de Li_3NbO_4 que se forma a 1100°C en 2 días (figura 3.2.8.4a) y tiende a transformarse en fase alfa a $1200^\circ\text{C}/3\text{h}$. La segunda muestra, forma la fase alfa en las mismas condiciones de síntesis que la primera (figura 3.2.8.4b).

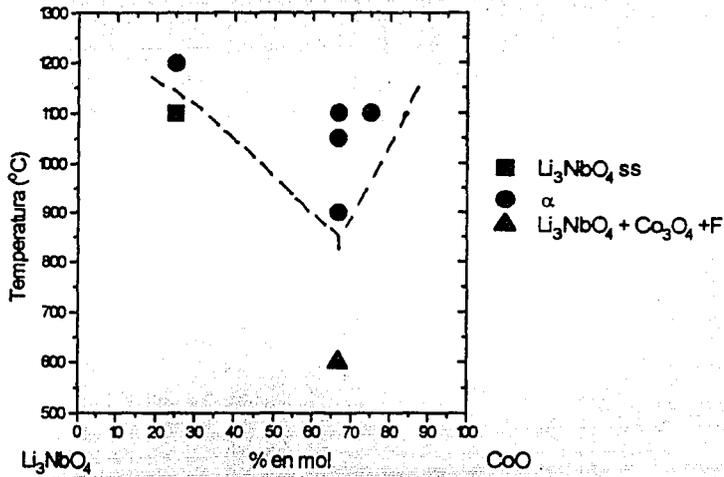


Figura 3.2.8.1. Diagrama binario preliminar del sistema Li_3NbO_4 - CoO

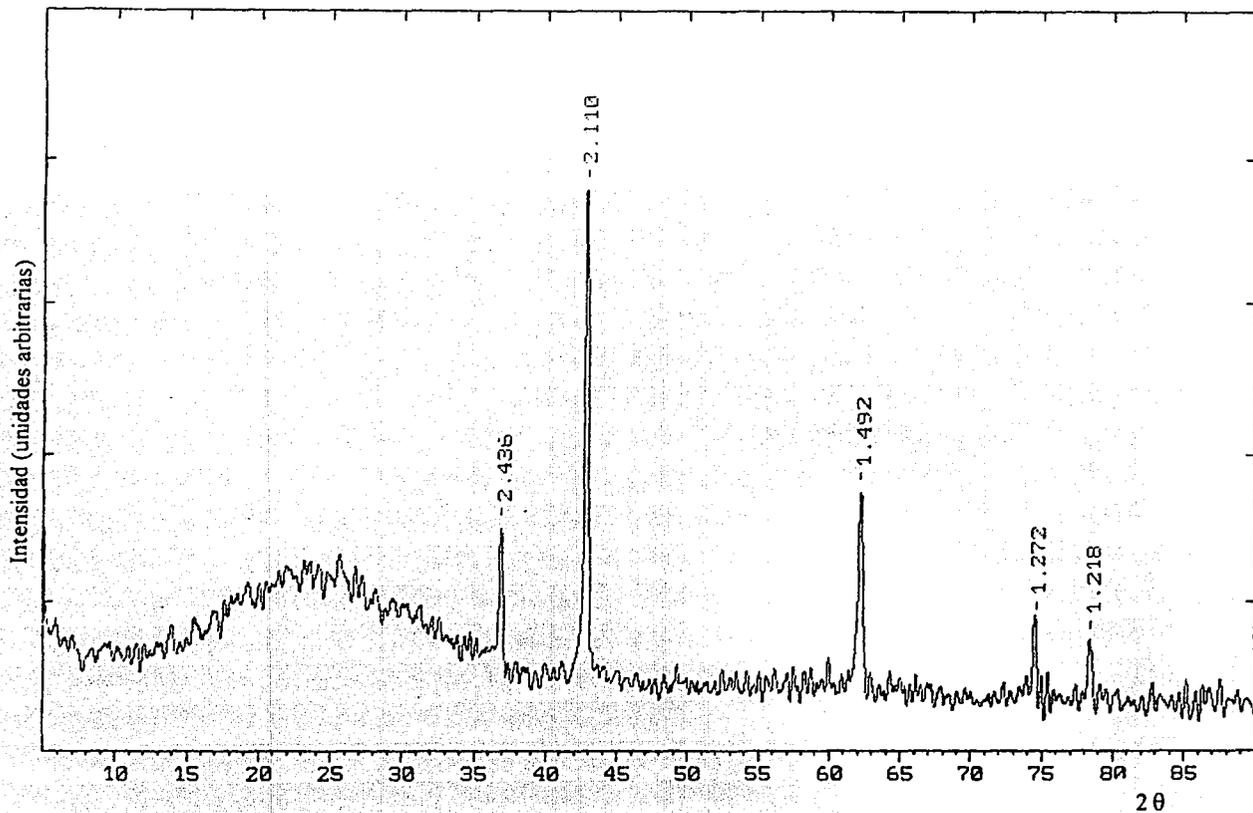


Figura 3.2.8.2. Patrón de polvos de la fase α , encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_7\text{-CoO}$ en 66.6% en mol de CoO .

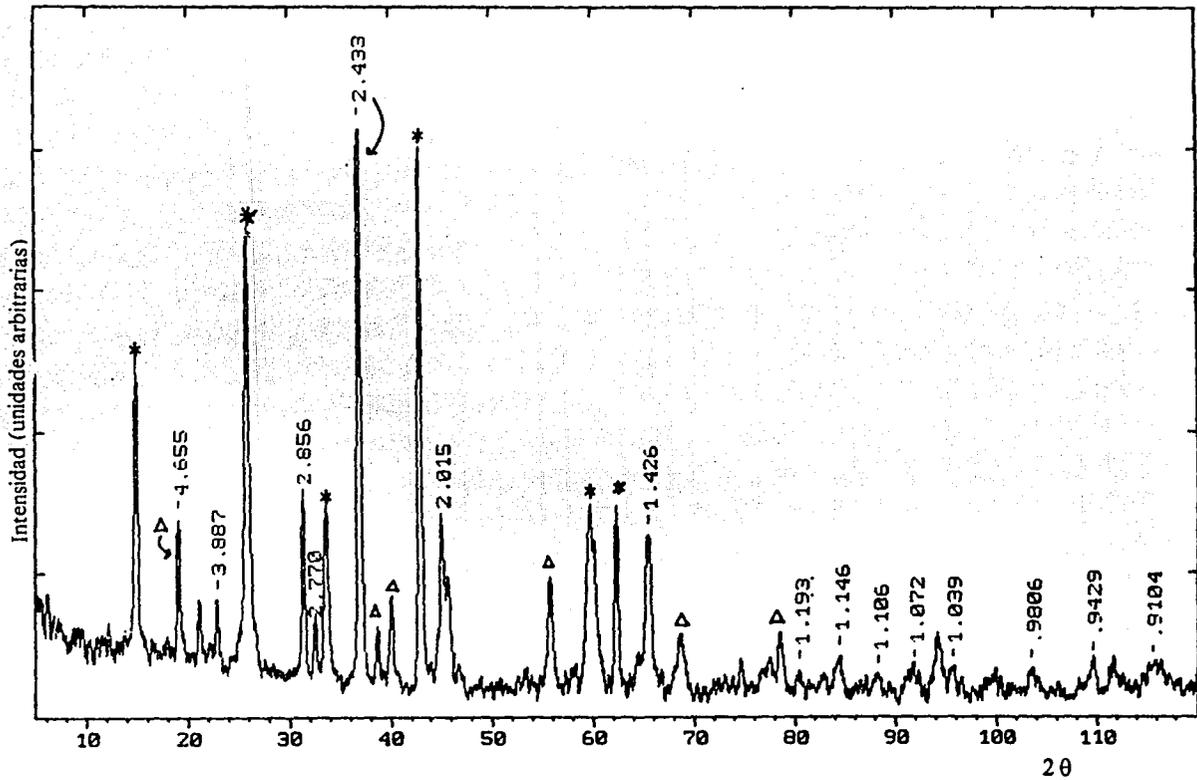


Figura 3.2.8.3. Difractograma de la muestra que contiene 66.6% en mol de CoO tratada a 600°C/15d, correspondiente al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_6\text{-CoO}$. Los picos cuyas distancias están señaladas, probablemente pertenecen a la fase F y los principales corresponden a Li_3NbO_6 (*) y a Co_3O_4 (Δ).

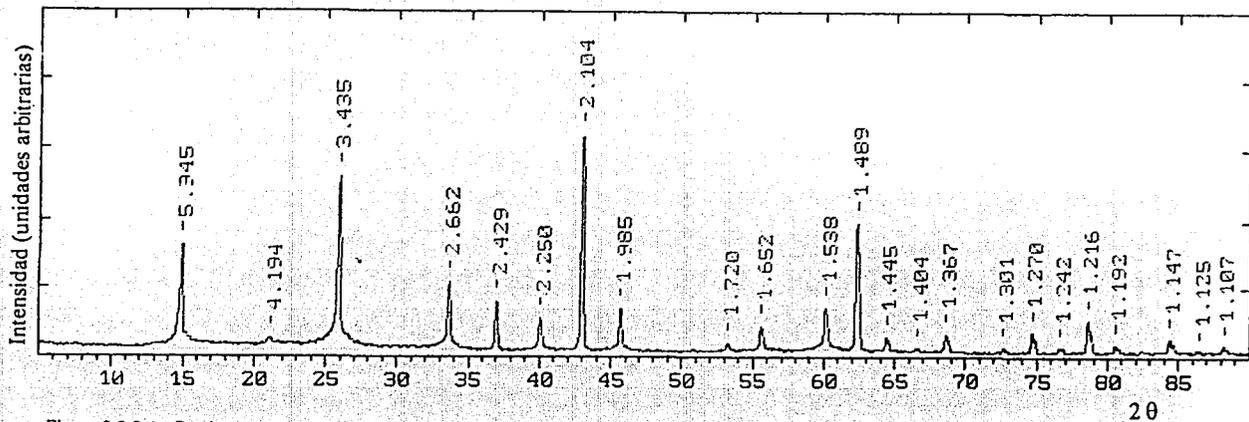


Figura 3.2.8.4a. Patrón de polvos de la solución sólida de Li_3NbO_6 encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_6\text{-CoO}$, en 25% en mol de CoO .

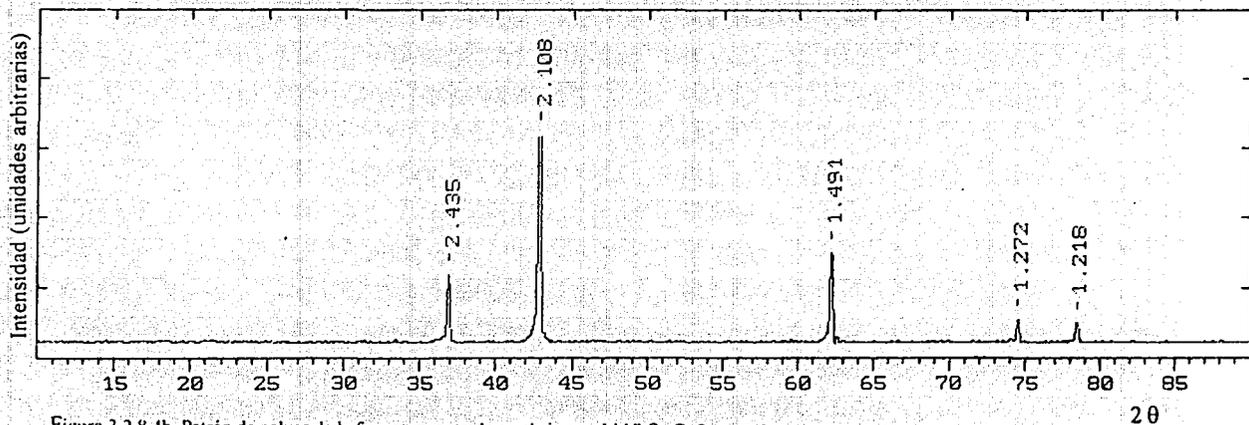


Figura 3.2.8.4b. Patrón de polvos de la fase α encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_6\text{-CoO}$, en 75% en mol de CoO .

3.2.9. Sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$.

Es importante mencionar que se tuvo oportunidad de trabajar la línea de unión $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{NiO}$ de manera un poco más amplia. En virtud de los resultados obtenidos y con el fin de determinar mejor la composición y la estabilidad de las fases encontradas sobre dicha línea, se extendió el estudio sobre la línea $\text{LiNbO}_3-\text{NiO}$ del ternario. Esta es la razón por la que, de manera particular, se hace referencia a este sistema como un sistema ternario. La figura 3.2.9.1 muestra un esquema donde se representan las composiciones estudiadas sobre las dos líneas y se incluyen los compuestos encontrados en la bibliografía (Archivo JCPDS-ICDD, 1994) para las líneas binarias de unión $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, y $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$.

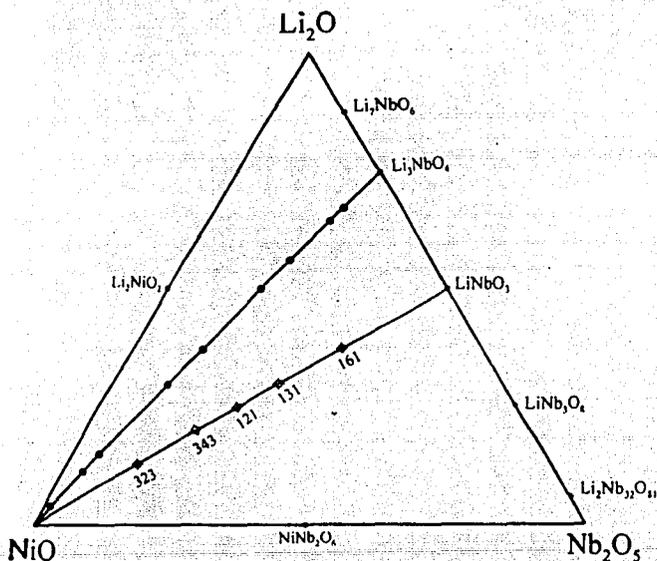


Figura 3.2.9.1 Diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$

Para estudiar la posible existencia de la línea $\text{LiNbO}_3-\text{NiO}$, se prepararon cinco composiciones en las relaciones molares 1:2:1, 3:4:3, 3:2:3, 1:3:1 y 1:6:1 de $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$. Las mezclas fueron preparadas a partir de Li_2CO_3 , Nb_2O_5 y NiCO_3 y después de descarboxilarlas a

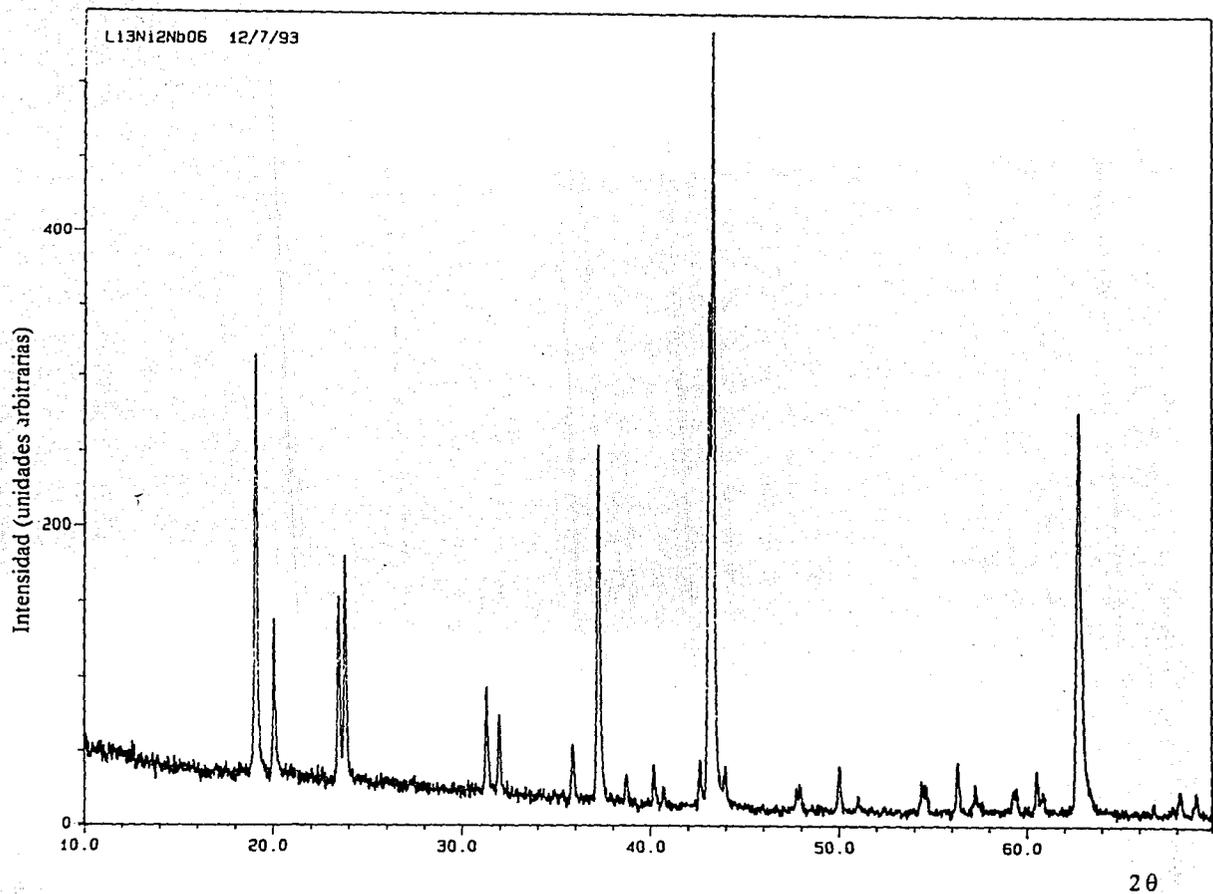


Figura 3.2.9.3. Difractograma de la muestra que contiene 66.6% en mol de NiO, correspondiente al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_7\text{-NiO}$, mostrando la formación de la fase M.

500°C/1h se trataron cada una a 1050°C/3d y a 1100°C/3d. De los productos obtenidos se registraron sus difractogramas de rayos X, de donde fue posible observar que únicamente se encuentra la mezcla de los óxidos LiNbO_3 y NiO , por lo que se puede decir que a esas temperaturas existe una línea de compatibilidad entre ambos extremos de la línea en el diagrama ternario.

Sobre la línea Li_3NbO_4 - NiO se prepararon diferentes composiciones con Li_3NbO_4 y NiCO_3 , entre 10 y 95% en mol de NiO encontrando la existencia de un sistema binario cuyo diagrama se representa en la figura 3.2.9.2. y se describe a continuación.

En 66.6% en mol de NiO se forma un nuevo compuesto color verde olivo, de fórmula $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ a 1100°C directamente después de haber descarbonatado a 500°C/1h, cuyo patrón de difracción (figura 3.2.9.3) indica la existencia de la fase M, ortorrómbica, para la que fue posible determinar la estructura cristalina (ver capítulo IV, sección 4.2.2). La fase M es estable de 800 a 1100°C, pero a 1200°C sufre una transición a la fase cúbica desordenada, denominada alfa (figura 3.2.9.12b). Este tipo de transformación es común en estructuras de tipo sal de roca.

A 1200°C, la fase alfa se presenta como una fase pura, pero a partir de 1250°C y hasta 1300°C se encuentra en mezcla con la fase M, lo que hace pensar que la fase alfa puede ser una fase metaestable en este sistema.

Esta misma composición se preparó a partir de Li_2CO_3 , Nb_2O_5 y NiCO_3 empleando las mismas condiciones de tiempo y temperatura confirmando la formación de la fase M.

Es importante hacer notar que la formación de este polimorfo es muy dependiente de la trayectoria de calentamiento empleada, pues cuando se intentó reproducir el resultado, se hizo la misma preparación nuevamente con Li_3NbO_4 y NiCO_3 , pero esta vez la mezcla tuvo un calentamiento previo a 800°C por 3 h. En este caso se obtuvo la fase Q de color verde-azul encontrada también en el sistema binario Li_3SbO_4 - NiO , para la que se propone la estequiometría $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{Nb}_3\text{O}_{14}$. Si esta muestra, Q, se calienta a 1200°C/4h y posteriormente se trata a 800°C/3d y a 600°C/3d, no sufre ninguna modificación. A manera de ejemplo se muestra

el difractograma de esta fase a 1100°C en la figura 3.2.9.4 y sus datos aparecen en la tabla 2 del apéndice B.

En 40% se encuentra nuevamente la fase Q (figura 3.2.9.5b) por calentamiento directo de una mezcla estequiométrica de Li_3NbO_4 y NiO a 1000°C/4d, cuyos datos de polvos aparecen en la tabla 3 del apéndice B. Tratando la fase Q a 1100°C/3d, aparece también la fase alfa (figura 3.2.9.5a), la cual permanece hasta 1200°C/7h y aún cuando ésta se regresa a calentar nuevamente a 1000°C/4d.

Si la fase Q de 1100°C/4d se baja a 800°C/3d, aparece la fase M (figura 3.2.9.5c). Si la temperatura de esta muestra se disminuye a 600°C/3d, se observa la presencia de M como fase minoritaria en mezcla con Li_3NbO_4 , en mayor cantidad. Observando estos resultados, se puede decir que la fase Q probablemente sea una fase metaestable en este sistema en particular.

Una composición intermedia a las dos anteriores, en 50% de NiO y Li_3NbO_4 , muestra la existencia de la fase alfa pura a 1100°C (figura 3.2.9.6a). Si se disminuye la temperatura de la muestra a 800°C/3d, se observa una mezcla de la fase alfa con la fase M (3.2.9.6b) y a 650°C/5d, la fase M se encuentra en mezcla con Li_3NbO_4 (figura 3.2.9.6c).

En la región rica en Li_3NbO_4 del diagrama, se prepararon composiciones de 10, 15, 25, 30 y 33.3% en mol de NiO, aunque son las menos estudiadas, los resultados obtenidos hasta ahora parecen ser muy congruentes:

En 10% a 1100°C se encuentra la presencia de Li_3NbO_4 y como puede verse en la figura 3.2.9.7a. También hay otros picos, mejor apreciados en la figura 3.2.9.8a, que no han sido identificados hasta ahora. A la misma temperatura, en 15 y 25% los difractogramas muestran también la presencia de Li_3NbO_4 , junto con los picos marcados como G, que no han sido identificados. Sin embargo, para tiempos mayores de reacción se observa un aumento de intensidad de estos máximos y una mejor definición.

Si se observa el difractograma de la muestra que contiene 25% en mol de NiO tratada a 1200°C/1h (figura 3.2.9.8b), se puede ver la presencia de la fase alfa principalmente, pero si se deja por un tiempo mayor (7h), se observan los máximos de difracción correspondientes al

Li_3NbO_4 como si se estuviera formando una solución sólida de él (figura 3.2.9.8c), pero la posición de los picos prácticamente no está desplazada con respecto a los del compuesto puro. Tendrá que hacerse una investigación más amplia para definirlo.

En la composición 30% a $1100^\circ\text{C}/5\text{d}$ (figura 3.2.9.9a) hay una mezcla de Li_3NbO_4 o de una solución sólida con él, con la fase alfa. Esta se encuentra en mayor proporción si la muestra se trata a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ (figura 3.2.9.9b).

La composición a 33.3% muestra la formación de la fase alfa a $1100^\circ\text{C}/3\text{d}$ (3.2.9.10a), pero a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$ empieza a aparecer el Li_3NbO_4 (figura 3.2.9.10b).

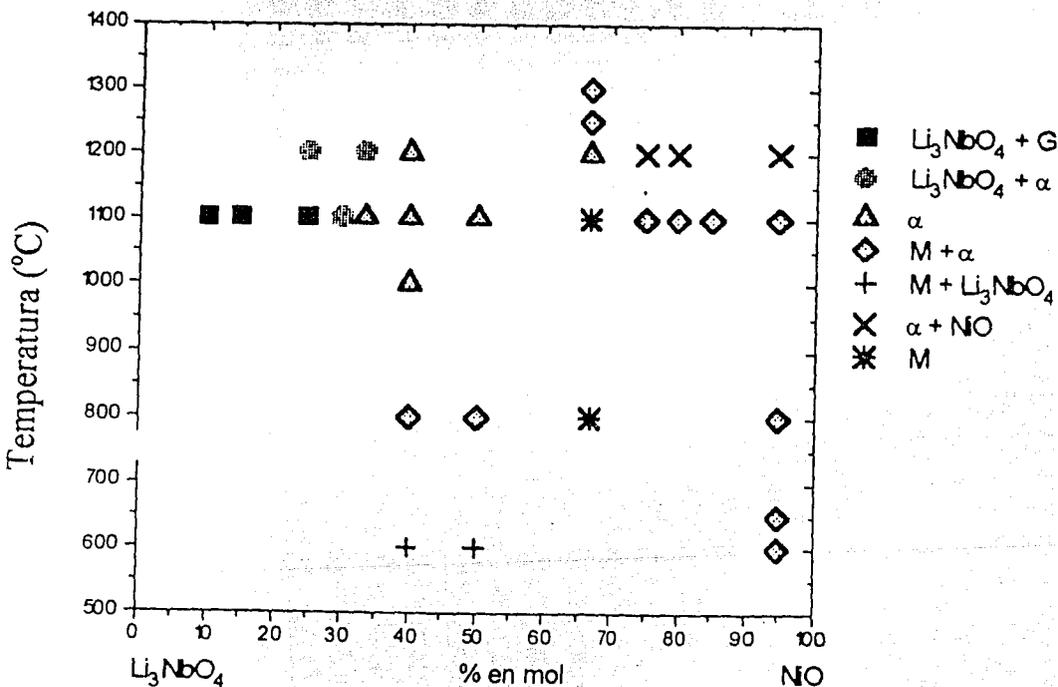


Figura 3.2.9.2 Diagrama binario preliminar del sistema Li_3NbO_4 -NiO.

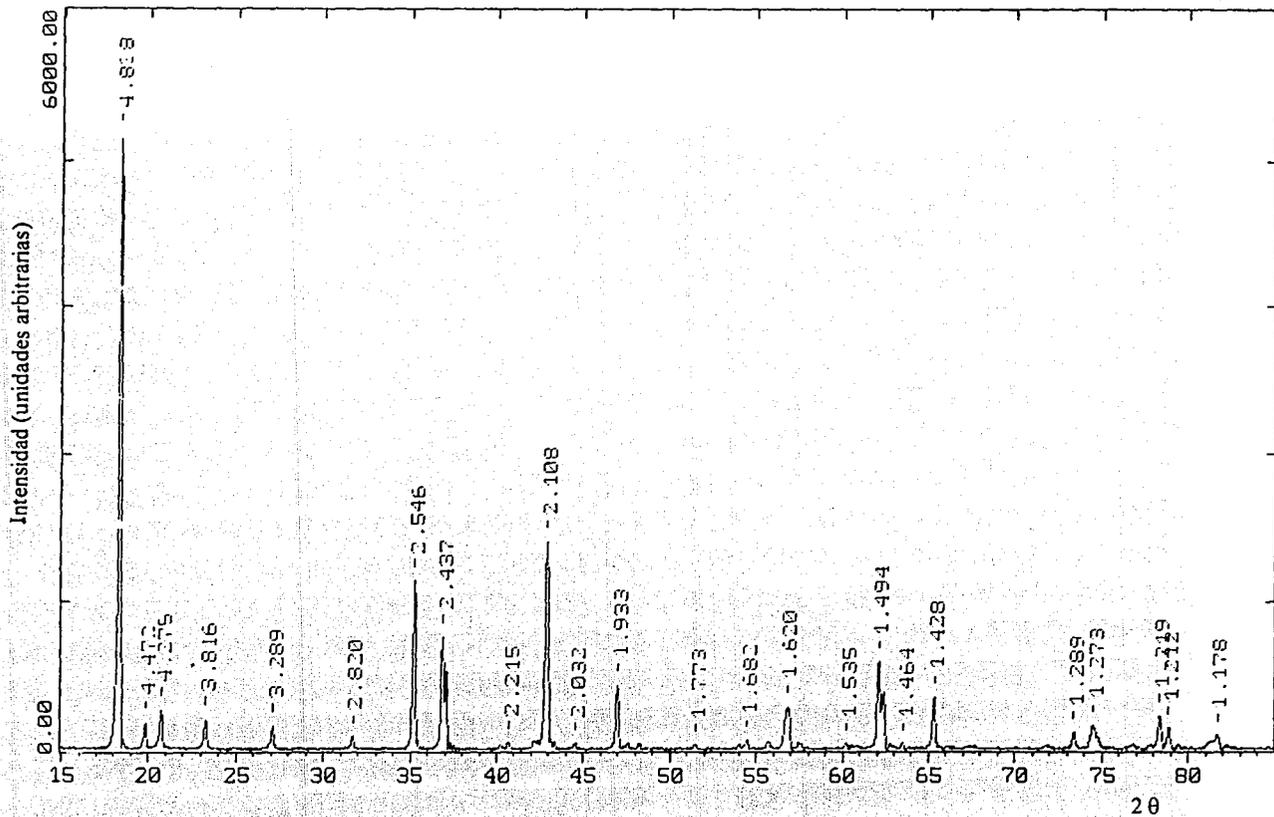


Figura 3.2.9.4. Patrón de polvos de la fase Q, $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Nb}_2\text{O}_{14}$, correspondiente al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_7\text{-NiO}$, en 40% en mol de NiO.

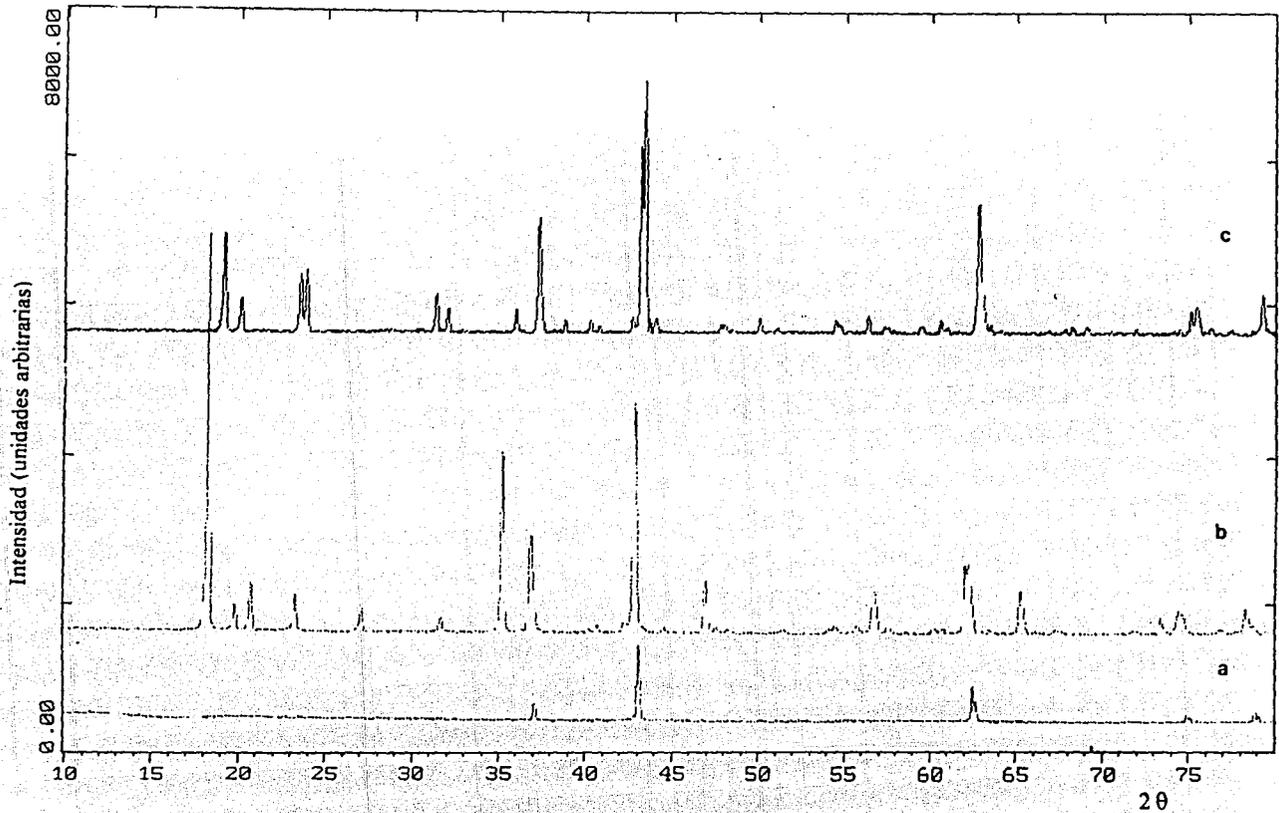


Figura 3.2.9.5. Difractogramas de las muestras que contienen 40% en mol de NiO, correspondientes al sistema $\text{Li}_{1.4}\text{NbO}_4\text{-NiO}$:

a) fase α , b) fase Q y c) fase M.

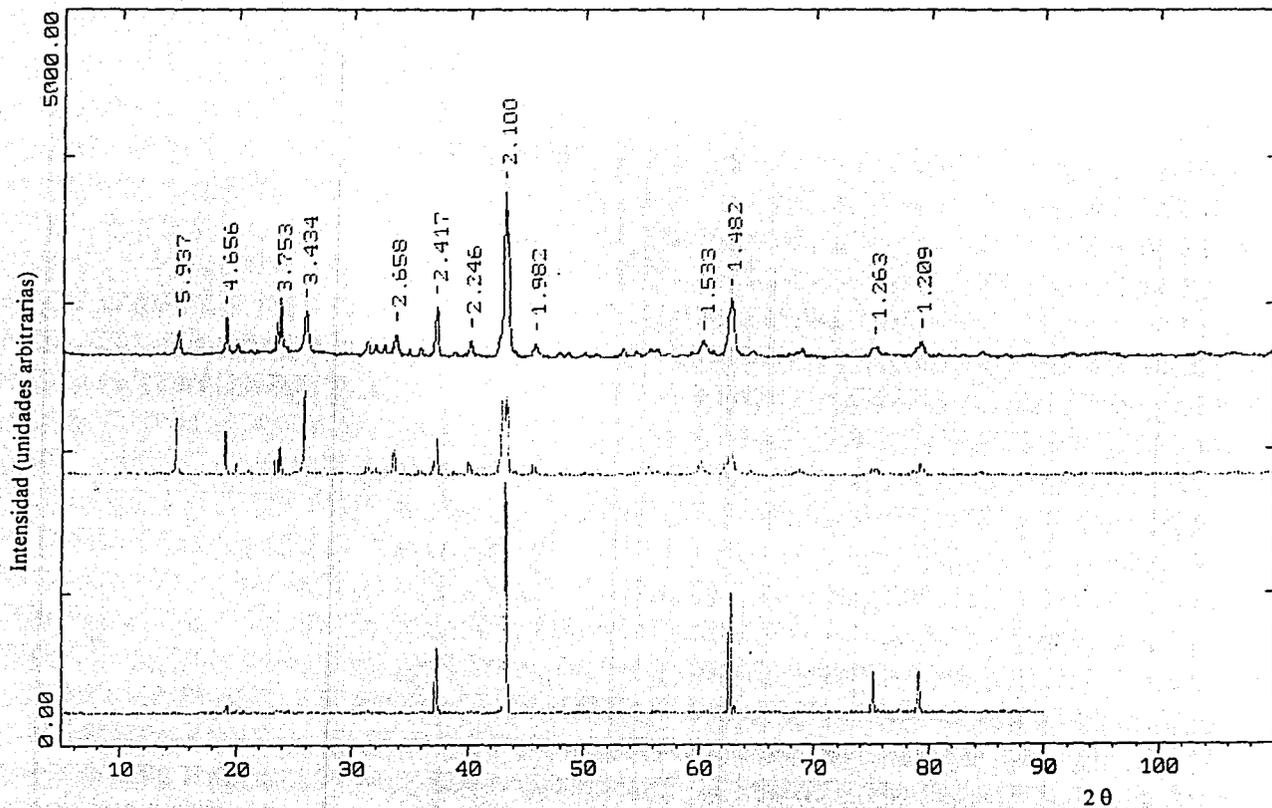


Figura 3.2.9.6. Difractogramas de las muestras que contienen 50% en mol de NiO, correspondientes al sistema $\text{Li}_1\text{NbO}_4\text{-NiO}$:

a) fase α , 1100°C, b) $\text{Li}_1\text{NbO}_4 + \text{M}$, 800°C y c) fase M, 650°C.

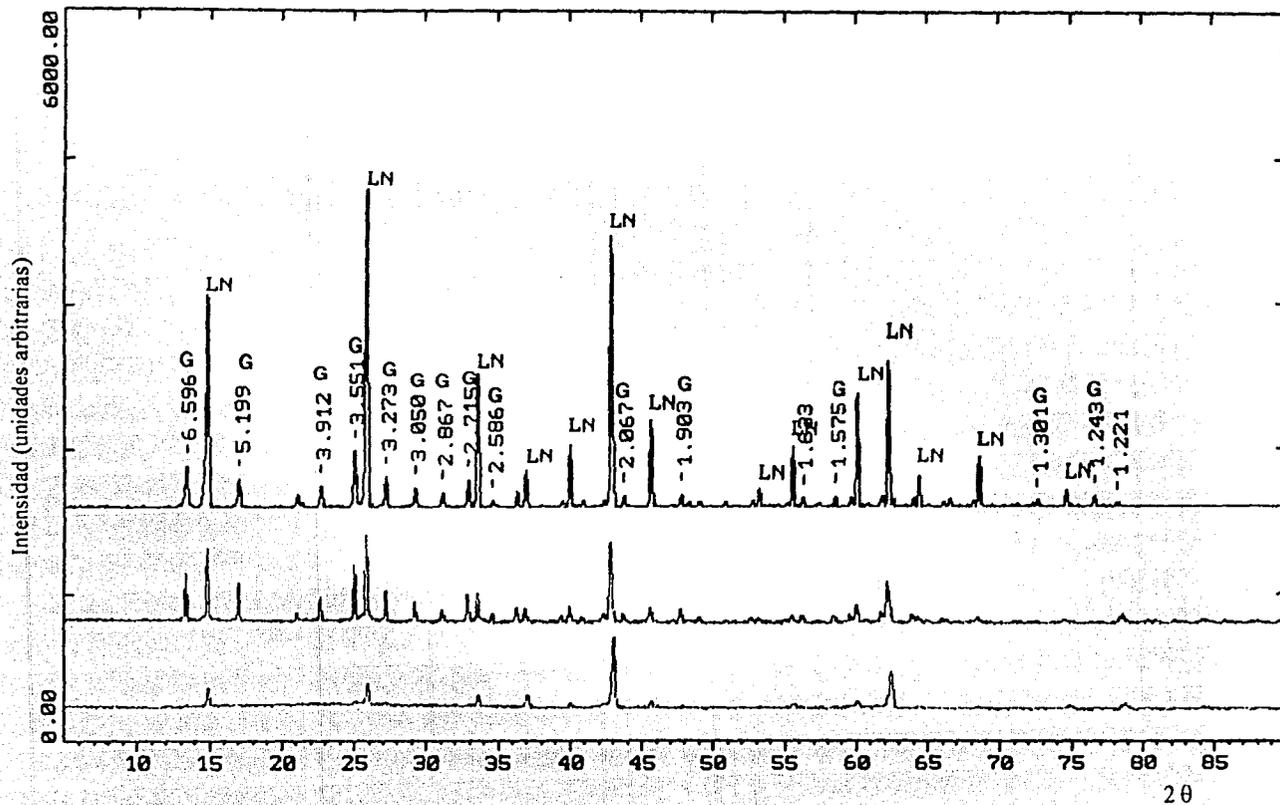


Figura 3.2.9.7. Difractogramas de las muestras que contienen: a) 10, b) 15 y c) 25% en mol de NiO , correspondientes al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$. Mostrando la mezcla de $\text{G} + \text{Li}_3\text{NbO}_4$.

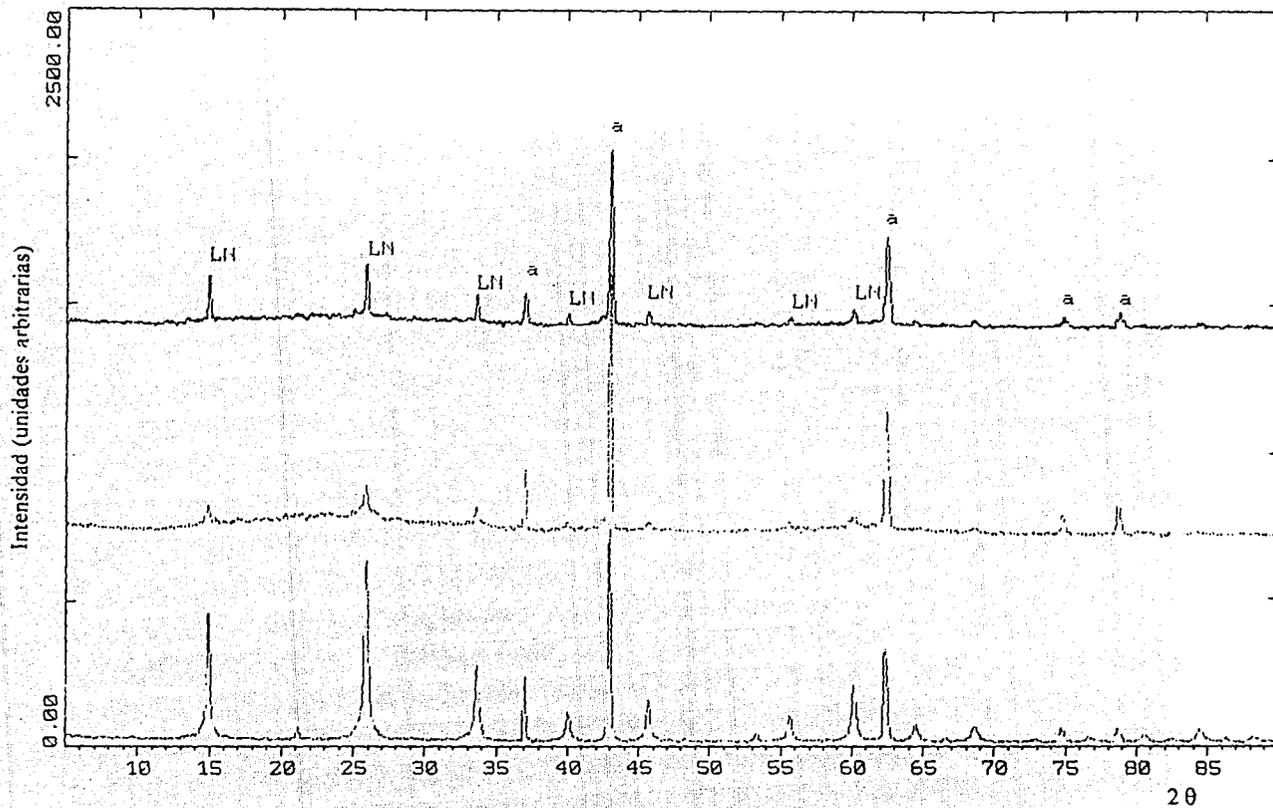


Figura 3.2.9.8. Difractogramas de las muestras que contienen 25% en mol de NiO, correspondientes al sistema Li₁NbO₅-NiO, mostrando la mezcla de α + Li₁NbO₅: a) 1100°C/5d, b) 1200°C/1h y c) 1200°C/7h

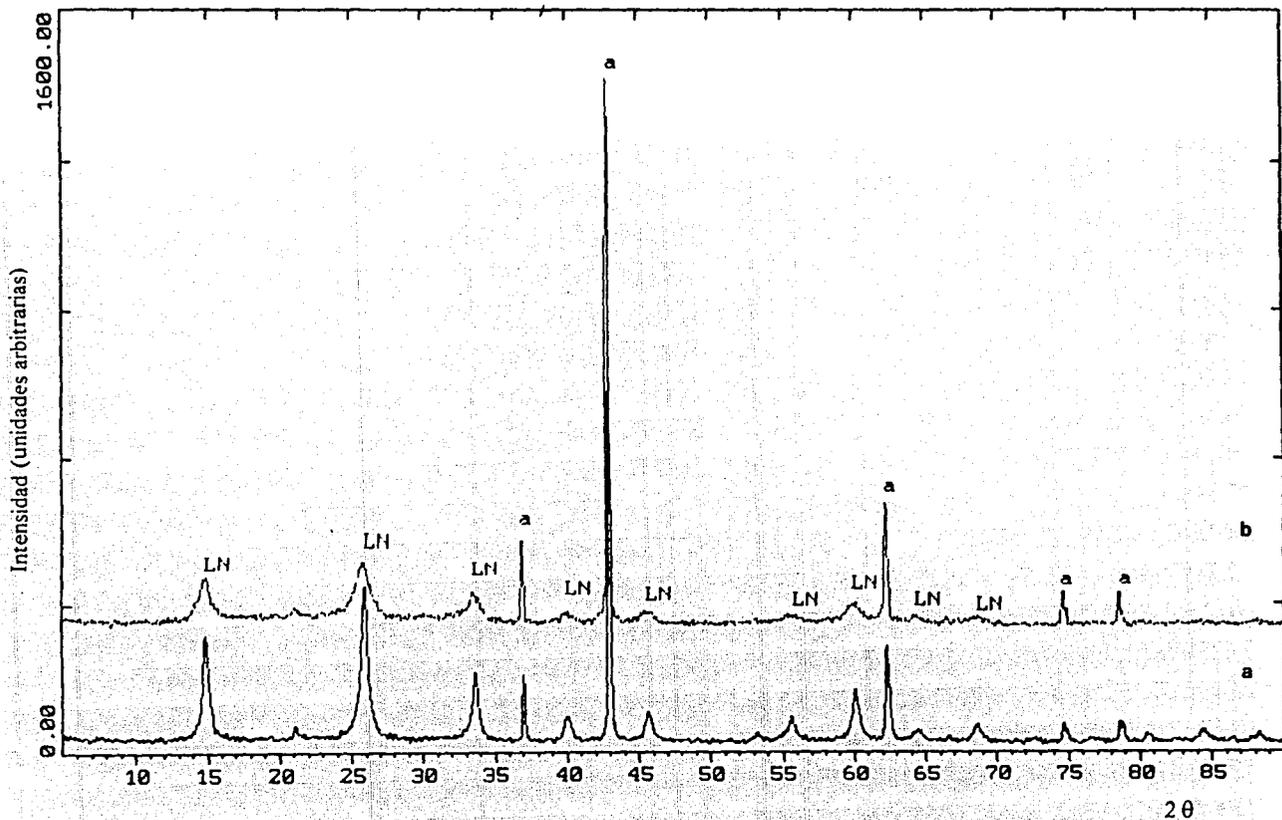


Figura 3.2.9.9. Difractogramas de las muestras que contienen 30% en mol de NiO, correspondientes al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_5\text{-NiO}$, mostrando:

a) mezcla de $\alpha + \text{Li}_3\text{NbO}_5$, a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$, b) $\alpha + \text{Li}_3\text{NbO}_5$, a $1100^\circ\text{C}/3\text{d}$.

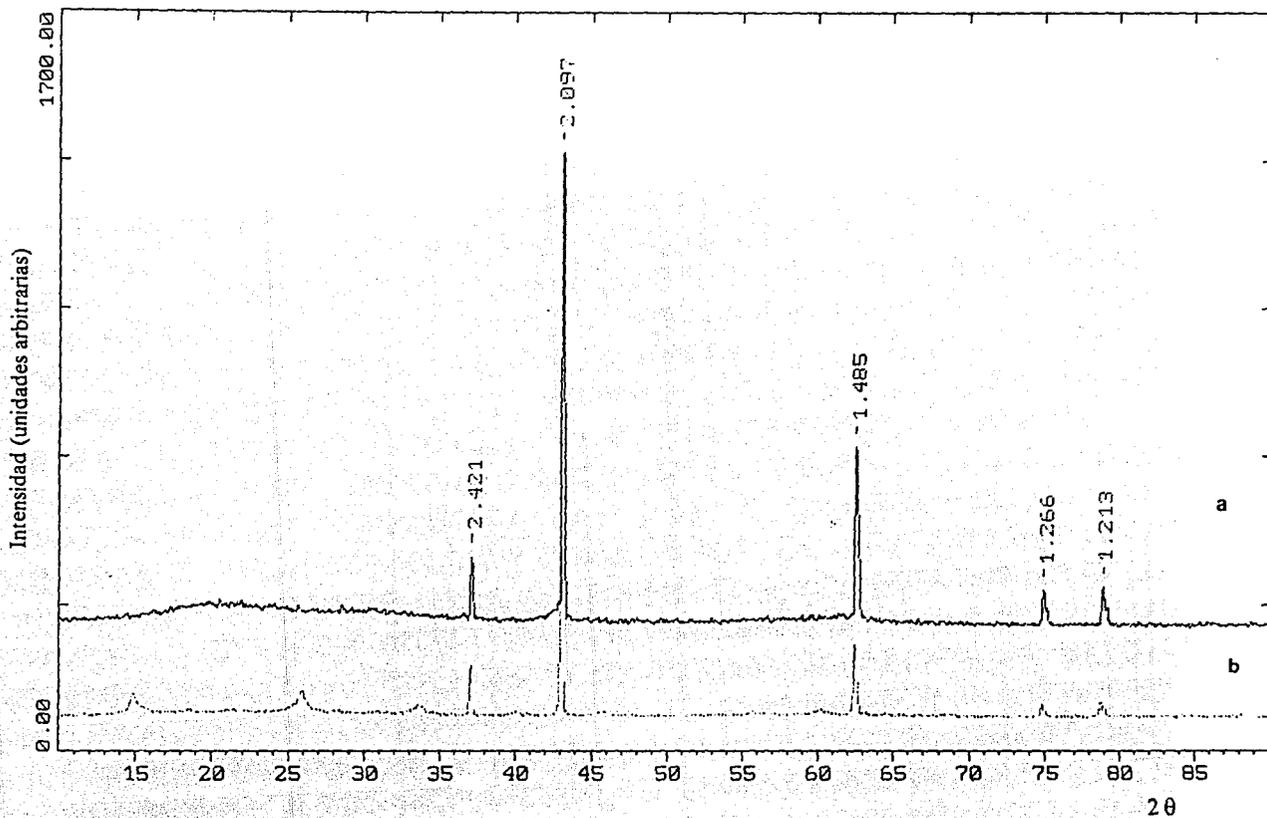


Figura 3.2.9.10. Difractogramas de las muestras que contienen 33.3% en mol de NiO, correspondientes al sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_5\text{-NiO}$, mostrando: a) e α . a) $1100^\circ\text{C}/3\text{d}$ y b) $\alpha + \text{Li}_3\text{NbO}_5$, a $1200^\circ\text{C}/5\text{h}$

En el otro extremo del diagrama se prepararon composiciones de 75, 80, 85 y 95% en mol de NiO. Como se muestra en el diagrama binario, para estas composiciones se observa un comportamiento similar a 1100°C donde se encuentra la mezcla de las fases M y alfa. En el caso de la composición a 95% se hicieron tratamientos térmicos a 800/3d, 650/3d y 600°C/10d observando que la mezcla de fases se mantiene. a 1200°C/6h, todas las composiciones presentan la transformación a la fase cúbica desordenada, alfa.

Se estudió la región de solución sólida en donde se lograron asignar los índices de Miller y los parámetros de celda unitaria para cada una de las soluciones sólidas denominadas alfa, de las composiciones 40, 66.6, 75, 80 y 95% en mol de NiO, a partir de los datos de polvos y empleando el programa de cómputo TREOR90p (Werner, 1985); haciendo posteriormente una refinación de ellos mediante el programa LSUCRI (Garvey 1986). Las tablas 4-8 del apéndice B resumen los datos obtenidos para estas composiciones.

Al graficar los valores del parámetro a , contra la composición de NiO (figura 3.2.9.11) se observa una desviación positiva a la ley de Vegard.

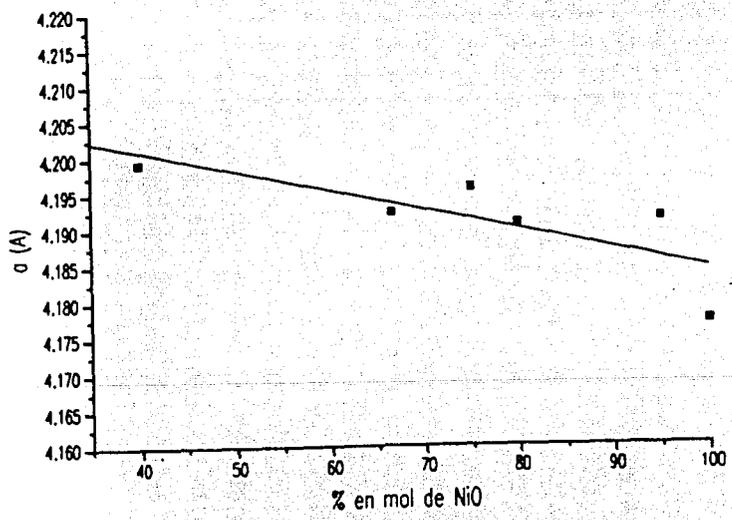


Figura 3.2.9.11. Variación del parámetro a de las fases alfa, en función de la composición.

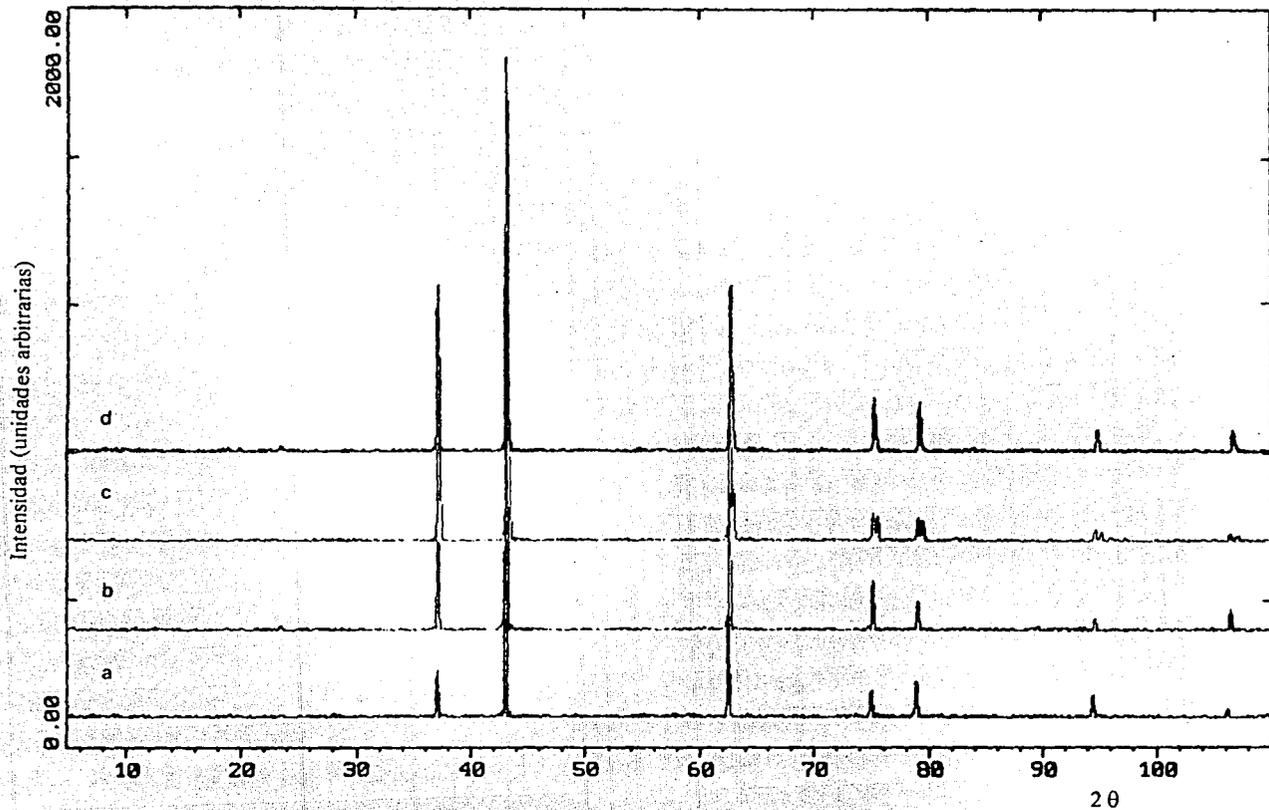


Figura 3.2.9.12. Difractogramas de las soluciones sólidas formadas en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a las composiciones: a) 40% en mol de NiO, b) 66.6% en mol de NiO, c) 75% en mol de NiO y d) 80% en mol de NiO.

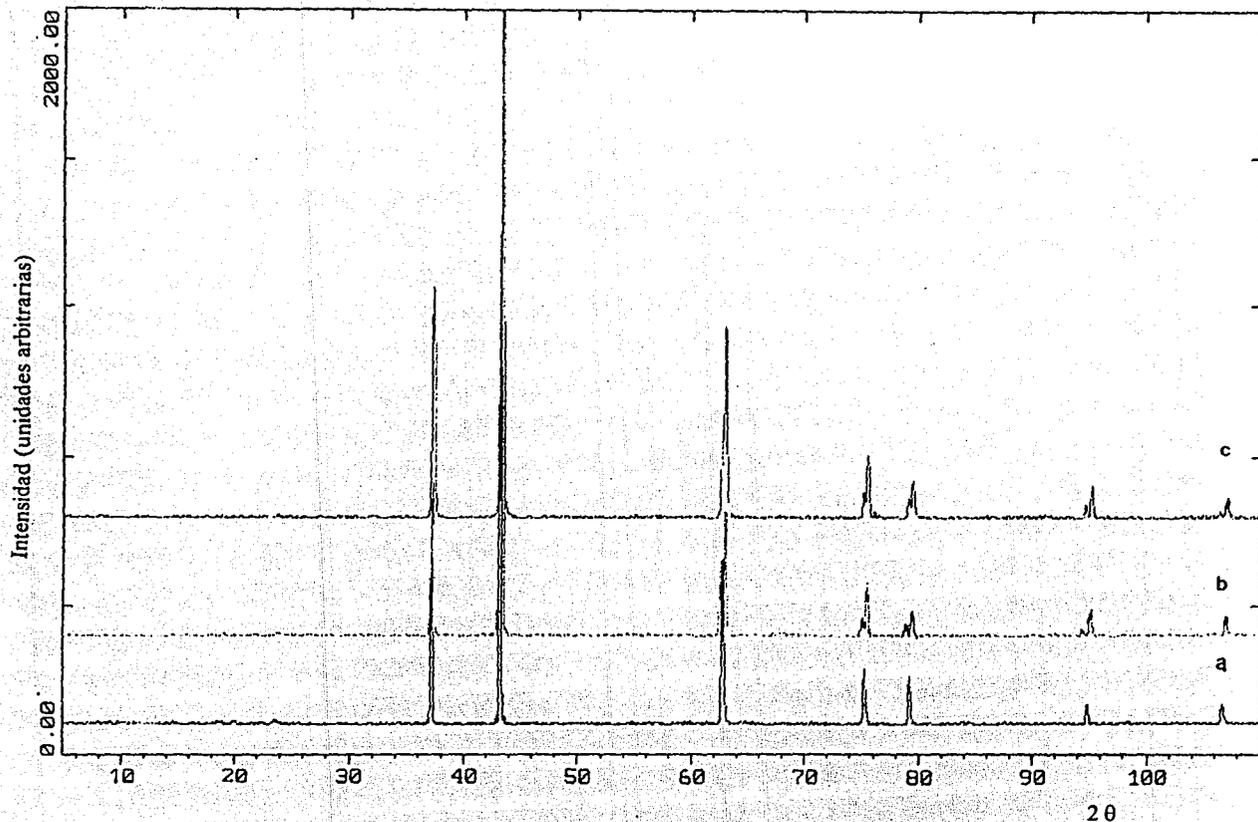
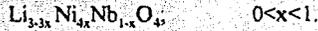


Figura 3.2.9.13. Difractogramas de las soluciones sólidas formadas en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a las composiciones: a) 80% en mol de NiO, b) 85 % en mol de NiO y c) 95% en mol de NiO.

Suponiendo que el mecanismo de substitución para la formación de la solución sólida sea:



la fórmula que se propone para la fase alfa es:



Aunque para confirmar este mecanismo será necesario realizar otro tipo de estudios, tales como mediciones de densidad.

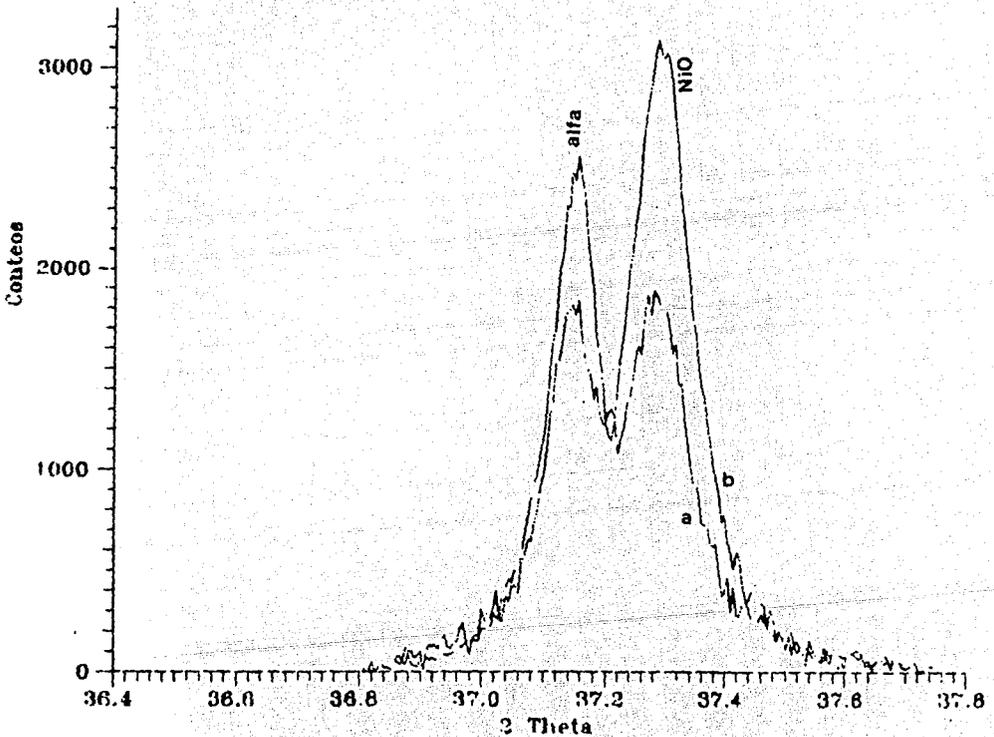


Figura 3.2.9.14. Reflexiones asociadas a los planos (111) de las muestras que contienen:

a) 80% en mol de NiO y b) 95% en mol de NiO.

La fase alfa se encuentra en forma pura a 40 y 66.6% en mol de NiO a 1200°C, pero a partir de 75% y hasta 95% a la misma temperatura, la fase alfa coexiste con el NiO. Esto explica la aparición de picos dobles en los difractogramas correspondientes mostrados en las figuras 3.2.9.12 y 3.2.9.13. Estos máximos dobles son muy claros en las reflexiones asociadas a los planos (311), (222), (400) y (331). En las otras reflexiones, aparentemente no se notan máximos dobles, sin embargo, se observa una variación muy importante en las intensidades relativas (figura 3.2.9.12c y d)). Para tratar de explicar este fenómeno, se hizo un registro muy lento del proceso de difracción de rayos X de las muestras, en el intervalo 2θ correspondiente a cada una de las reflexiones observadas y entonces se pudo resolver el difractograma, observando que existen dos reflexiones: una que corresponde a la fase alfa y otra que corresponde al NiO. A manera de ejemplo se muestra en la figura 3.2.9.14 las reflexiones correspondientes a los planos (111) de las muestras que contienen 80 y 95% en mol de NiO. A medida que aumenta la composición de NiO, la cantidad de éste es mayor con respecto a la de la fase alfa, con lo cual se explica la variación en las intensidades.

CAPITULO IV: Resultados y Discusión

4.1.- Nuevos óxidos complejos.

En este trabajo se sintetizaron cuatro nuevos óxidos complejos de estequiometría: $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, que son isomorfos a los compuestos $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$, de cuya familia se conocen hasta ahora 7 miembros.

Tabla 4.1.1. Diversas fases encontradas en los sistemas estudiados

% mol de AO	LiZnTa	LiZnSb	LiZnNb	LiNiTa	LiNiSb	LiNiNb	LiCoTa	LiCoSb	LiCoNb
10						LN + G			
15						LN + G			
25				LN + α	LN + Q	LN + G			LN*
30.0						LN + α			
33.3									
40						α	M		
						Q	X		
						M + α			
						LN + M			
50						α	α		
						M + α			
						LN + M			
66.6	X*	F	X*	M	M*	M + α	M	F	α
				F	Q	α	F	α	F
						M			X
						Q			
75			X*	Q*	α *	X			α
					M + α				
80					α *				
					M + α				
85					M + α				
					α *				
95					M + α				
					α *				

M*=M+AO. X*=X+AO. α *= α +AO. LN=Li₃NbO₆. Q*=Q+AO. LN*= sol. sólida de Li₃NbO₆.

Dependiendo del tipo de sistemas que aquí se estudiaron, se encontró la formación de otras fases: F, Q, G, desconocidas hasta ahora y también las fases X y α , encontradas ya en otro sistema (Corona, 1993).

En la tabla 4.1.1 se presenta un esquema general con las diferentes fases encontradas en cada uno de los sistemas estudiados según las composiciones preparadas.

Los encabezados de la tabla LiAB se refieren a los sistemas correspondientes $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-AO}$ donde B= Ta, Sb y Nb y A= Zn, Ni y Co.

4.2- Determinación de las estructuras cristalinas.

Se logró determinar la estructura de los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, en su fase M, primero a partir de los datos de difracción de rayos X por polvos y posteriormente utilizando difracción de neutrones según se ha descrito en el capítulo II, para investigar la ocurrencia y naturaleza del orden catiónico parcial esperado, por analogía con $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$.

También se refinó la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ empleando sus datos de difracción de polvos. Los parámetros de posición y la ocupación de los sitios que se obtuvieron por ambas técnicas: difracción de rayos X y difracción de neutrones, indican que la relación de ocupación puede determinarse de manera precisa empleando una sola técnica. La discrepancia mayor entre los dos refinamientos concierne a los parámetros de vibración térmica para los sitios Li/Ni, que difiere en un factor de 10. Los sitios de ocupación y los factores de temperatura no pueden ser refinados simultáneamente, introduciendo así, una incertidumbre considerable en los factores de temperatura (Mather et al, 1994).

4.2.1.-Refinamiento de la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$.

Para hacer una primera determinación de la estructura de este nuevo óxido, se indexaron los datos del patrón de polvos por analogía con los de la fase $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$ (Castellanos, 1982) en una celda ortorrómbica de grupo espacial Fddd (No. 70) y se generaron los modelos

CAPITULO IV: Resultados y Discusión

4.1.- Nuevos óxidos complejos.

En este trabajo se sintetizaron cuatro nuevos óxidos complejos de estequiometría: $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, que son isomorfos a los compuestos $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$, de cuya familia se conocen hasta ahora 7 miembros.

Tabla 4.1.1. Diversas fases encontradas en los sistemas estudiados.

% mol de AO	LiZnTa	LiZnSb	LiZnNb	LiNiTa	LiNiSb	LiNiNb	LiCoTa	LiCoSb	LiCoNb
10						LN + G			
15						LN + G			
25				LN + α	LN + Q	LN + G			LN*
30.0						LN + α			
33.3									
40						α	M		
						Q	X		
						M + α			
						LN + M			
50						α	α		
						M + α			
						LN + M			
66.6	X*	F	X*	M	M*	M + α	M	F	α
				F	Q	α	F	α	F
						M			X
						Q			
75				X*	Q*	α^*	X		α
						M + α			
80						α^*			
						M + α			
85						M + α			
						α^*			
95						M + α			
						α^*			

M*=M!AO. X*=X+AO. α^* = α +AO. LN=Li₃NbO₆. Q*=Q+AO. LN* - sol. sólida de Li₃NbO₆.

Dependiendo del tipo de sistemas que aquí se estudiaron, se encontró la formación de otras fases: F, Q, G, desconocidas hasta ahora y también las fases X y α , encontradas ya en otro sistema (Corona, 1993).

En la tabla 4.1.1 se presenta un esquema general con las diferentes fases encontradas en cada uno de los sistemas estudiados según las composiciones preparadas.

Los encabezados de la tabla LiAB se refieren a los sistemas correspondientes Li_3BO_3 -AO donde B= Ta, Sb y Nb y A= Zn, Ni y Co.

4.2- Determinación de las estructuras cristalinas.

Se logró determinar la estructura de los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, en su fase M, primero a partir de los datos de difracción de rayos X por polvos y posteriormente utilizando difracción de neutrones según se ha descrito en el capítulo II, para investigar la ocurrencia y naturaleza del orden catiónico parcial esperado, por analogía con $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$.

También se refinó la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ empleando sus datos de difracción de polvos. Los parámetros de posición y la ocupación de los sitios que se obtuvieron por ambas técnicas: difracción de rayos X y difracción de neutrones, indican que la relación de ocupación puede determinarse de manera precisa empleando una sola técnica. La discrepancia mayor entre los dos refinamientos concierne a los parámetros de vibración térmica para los sitios Li/Ni, que difiere en un factor de 10. Los sitios de ocupación y los factores de temperatura no pueden ser refinados simultáneamente, introduciendo así, una incertidumbre considerable en los factores de temperatura (Mather et al, 1994).

4.2.1.-Refinamiento de la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$.

Para hacer una primera determinación de la estructura de este nuevo óxido, se indexaron los datos del patrón de polvos por analogía con los de la fase $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$ (Castellanos, 1982) en una celda ortorrómbica de grupo espacial Fddd (No. 70) y se generaron los modelos

estructurales utilizando el programa THEO, tomando en cuenta las secuencias más probables de ordenamiento catiónico y las diferencias en las intensidades de ciertas reflexiones para los diferentes miembros de la familia $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$.

Tabla 4.2.1.1 Datos de difracción de rayos X de polvos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	I_{rel}	h k l
4.6658	4.6665	100	1 1 1
4.4339	4.4332	33	0 0 4
3.8052	3.8052	51	2 0 2
3.7436	3.7434	57	1 1 3
2.8601	2.8601	32	1 1 5
2.8024	2.8023	22	0 2 2
2.5110	2.5110	19	3 1 1
2.4192	2.4195 2.4185	60	2 0 6 2 2 0
2.3310	2.3310	13	3 1 3
2.2441	2.2441	12	1 1 7
2.2167	2.2166	6	0 0 8
2.1230	2.1231	17	2 2 4
2.1067	2.1065	33	4 0 0
2.0893	2.0892	67	0 2 6
2.0635	2.0632	11	3 1 5
1.9064	1.9063	9	1 3 1
1.8243	1.8247 1.8239	13	1 1 9 1 3 3
1.7925	1.7925	5	3 1 7
1.6840	1.6838	11	4 2 2

En principio se refinaron los perfiles de los patrones calculados y observados usando una función cuadrática de Lorentz. Para describir la forma de las reflexiones de Bragg, se refinaron 13 parámetros incluyendo el ancho en la semialtura, 2θ en el punto cero, dimensiones de la celda unitaria, factor de escala y coeficientes de la función de fondo. Después se refinaron los parámetros estructurales. La comparación de los patrones calculado y observado, indica la probable exactitud de un modelo de superestructura de sal de roca en la cual los sitios del Ta están parcialmente ocupados, pero Li y Ni están desordenados sobre 3 conjuntos de sitios

crystalográficos distintos. Los parámetros de posición y de vibración térmica de los 3 sitios Li/Ni fueron refinados primeramente con el conjunto de factores de ocupación inicial a 0.6 y 0.4 para Li y Ni respectivamente de acuerdo a la composición química $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$. Los parámetros posicionales de Li/Ni se refinaron primero, seguidos por las posiciones del O. Los intentos para refinar simultáneamente ambos sitios de ocupación del Li y del Ni y de sus valores U_{iso} fueron infructuosos. Por lo tanto, fue necesario escoger valores invariantes para los parámetros de vibración térmica y permitir que los parámetros de ocupación variaran con la restricción de que la ocupación individual total de los sitios fuera la unidad.

Tabla 4.2.1.2 Parámetros crystalográficos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

Atomo	sitio	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	ocupación
Ta (1)	8a	1/8	1/8	1/8	0.0064(7)	1.00
Li/Ni (1)	16g	1/8	1/8	0.2928(7)	0.0225	0.550(9)/ 0.450(9)
Li/Ni (2)	16g	1/8	5/8	0.2817(3)	0.0225	0.586(9)/ 0.414(9)
Li/Ni (3)	8b	1/8	5/8	1/8	0.0225	0.73 (1)/ 0.27 (10)
O (1)	16f	1/8	0.3612(3)	1/8	0.024(4)	1.00
O (2)	32h	0.110(2)	0.378(2)	0.2969(1)	0.024(4)	1.00
a=8.4259(3) b=5.9073(3) c=177329(6)Å Dx=6.2470g/cm ³						
R _p =7.56%, R _{wp} =10.25%, R _i =6.81% y R _{exp} =5.0%						

Atomo	distancia al O (1) en Å	distancia al O (2) en Å	distancia promedio al O en Å	distancia Ta-Li/Ni en Å
Ta (1)	1.1.96(2) (x2)	1.96(10) (x4)	1.96	
Li/Ni (1)	2.081(2) (x2)	2.11(2) (x2) 2.13(1) (x2)	2.11	2.957 (x2) 2.974 (x4)
Li/Ni (2)	2.162(9) (x2)	2.15(1) (x2) 2.09(1) (x2)	2.13	3.015 (x4)
Li/Ni (3)	2.25(2) (x2)	2.09(1) (x4)	2.14	2.954 (x2)

Los factores de ocupación para Li y Ni correspondieron aproximadamente al valor total esperado de iones por celda unitaria. Finalmente fueron refinados los parámetros de vibración

térmica isotrópica de Ta y O. En la tabla 4.2.1.1 se encuentran los datos de difracción de rayos X de polvos indexados para el $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ y los datos cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld se muestran en la tabla 4.2.1.2.

La estructura puede ser considerada como una superestructura de sal gema con 8 unidades fórmula por celda unitaria, la relación de supercelda y subcelda es: $a = \sqrt{2} a_{\text{sub}}$, $b = 2 a_{\text{sub}}$ y $c = \sqrt{3} 2 a_{\text{sub}}$. La superestructura se origina como una consecuencia del ordenamiento de los Ta sobre los sitios 8a, en un intento de minimizar las repulsiones Ta-Ta. Los otros sitios octaédricos están ocupados de manera no aleatoria por Li/Ni. El origen de la distribución desordenada, pero no estadística de los cationes Li/Ni, no se conoce. Probablemente está asociada con la existencia de un intervalo de orden corto, dando cúmulos cuya estructura/composición es tal que una estructura perfecta ordenada no es posible en un intervalo grande.

La estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, generada mediante el programa de cómputo THEO, se muestra en la figura 4.2.1.2 como una proyección a lo largo del eje de zona [1 0 0]. Los octaedros TaO_6 están aislados uno de otro pero comparten aristas con varios octaedros Li/Ni. Pueden verse capas de oxígeno en un empaquetamiento cúbico compacto donde los sitios octaédricos están ocupados en dos orientaciones. Entre cualquier par de capas empaquetadas, los sitios octaédricos están ocupados por Ta y Li/Ni en la relación 1:5. El arreglo espacial de estos átomos puede apreciarse mejor en la figura 4.2.1.3.

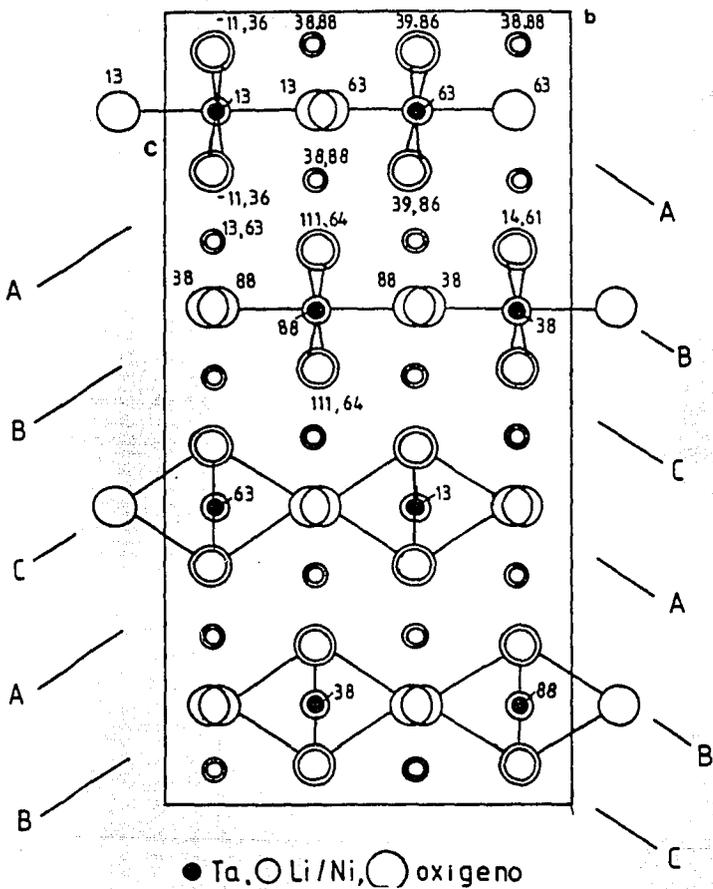


Figura 4.2.1.2. Modelo de la estructura ideal del Li,Ni,TaO , como una proyección a lo largo del eje de zona $[100]$

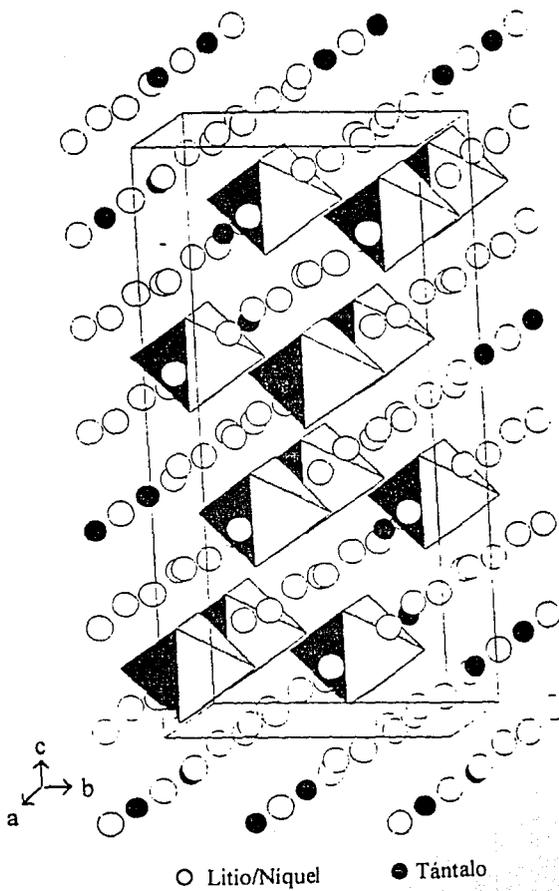


Figura 4.2.1.3. Modelo de la estructura ideal del $\text{Li}_1\text{Ni}_1\text{TaO}_6$ mostrando los octaedros aislados TaO_6 .

4.2.2.- Refinamiento de las estructuras de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

Las estructuras de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ (por difracción de neutrones) y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ (por difracción de rayos X) también se refinaron siguiendo los mismos procedimientos para el refinamiento de la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, con los parámetros de partida de éste para refinar las dos fases. Los perfiles de difracción de rayos X observado y calculado se presentan en las figuras 4.2.2.1 y 4.2.2.2. Hubo trazas de impurezas a 9000 y 13000 μs de tiempo de vuelo para el $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, por lo que estas dos regiones se excluyeron del refinamiento por difracción de neutrones. En el caso del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, el ruido de fondo era muy complejo, así que la región entre 10 y 17° 2 θ se excluyó del refinamiento por rayos X. Para ambas refinaciones por rayos X, las ocupaciones iniciales Li/M se tomaron como 0.6/0.4, las cuales se refinaron posteriormente manteniendo constantes los factores de temperatura. Los parámetros atómicos finales se reúnen en las tablas 4.2.2.1 y 4.2.2.3.

En las tablas 1 y 2 del apéndice C pueden encontrarse sus datos de polvos con los correspondientes índices de Miller asignados.

Tabla 4.2.2.1. Parámetros cristalográficos del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$

Atomo	sitio	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ocupación
Ta (1)	8a	1/8	1/8	1/8	0.04(1)	1.00
Li/Co (1)	16g	1/8	1/8	0.275(10)	0.0139(2)	0.668(7)/ 0.332(7)
Li/Co (2)	16g	1/8	5/8	0.286(1)	0.0139(2)	0.413(9)/ 0.587(4)
Li/Co (3)	8b	1/8	5/8	1/8	0.0139(2)	0.84(1)/ 0.16(1)
O (1)	16f	1/8	0.3577(1)	1/8	0.0063	1.00
O (2)	32h	1.1156(2)	0.3771(1)	0.2954(6)	0.0054	1.00
a=5.9165(1), b=8.5715(1) y c=17.7776(3) Å					Dx=6.2475 g/cm ³	
R _p =3.09%, R _{wp} =0.25%, R _l =17.49% y R _{exp} =0.97%						

Atomo	distancia al O (1) en Å	distancia al O (2) en Å	distancia promedio al O en Å	distancia Ta-Li/ Co en Å
Ta (1)	1.995(1) (x2)	2.007(2) (x4)	2.00	
Li/Co (1)	2.31(1) (x2)	2.191(3) (x2) 1.90(1) (x2)	2.13	2.667 (x2) 3.153 (x4)
Li/Co (2)	2.17(1) (x2)	2.132(2) (x2) 2.11(1) (x2)	2.14	3.047 (x4)
Li/Co (3)	2.29(1) (x2)	2.087(2) (x4)	2.15	2.958 (x2)

Tabla 4.2.2.3. Parámetros cristalográficos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

Atomo	sitio	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	ocupación
Nb (1)	8a	1/8	1/8	1/8	0.007(1)	1.00
Li/Ni (1)	16g	1/8	1/8	0.2930(5)	0.001	0.561(7)/ 0.439(7)
Li/Ni (2)	16g	1/8	5/8	0.2877(6)	0.001	0.587(7)/ 0.413(7)
Li/Ni (3)	8b	1/8	5/8	1/8	0.001	0.65(1)/ 0.35(1)
O (1)	16f	1/8	0.361(2)	1/8	0.008(1)	1.00
O (2)	32h	0.114(2)	0.376(1)	0.2953(7)	0.008(2)	1.00
a=5.9069(4), b=8.4012(4) y c=17.750(1) Å $D_x=4.9329\text{g/cm}^3$						
$R_p=7.28\%$, $R_{wp}=10.35\%$ $R_1=5.69\%$ y $R_{exp}=5.2\%$						

Atomo	distancia al O (1) en Å	distancia al O (2) en Å	distancia promedio al O en Å	distancia Nb-Li/ Ni en Å
Nb (1)	1.98(2) (x2)	1.991(x4)	1.98	
Li/Ni (1)	2.077(6) (x2)	2.110(8) (x2) 2.11(1) (x2)	2.10	2.951 (x2) 2.982 (x4)
Li/Ni (2)	2.144(8) (x2)	2.13(1) (x2) 2.097(8) (x2)	2.12	2.999 (x4)
Li/Ni (3)	2.2192) (x2)	2.09(1) (x4)	2.13	2.953 (x2)

Las estructuras de las tres fases de la familia $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ que se han refinado tienen esencialmente la misma superestructura de sal gema con octaedros aislados BO_6 compartiendo

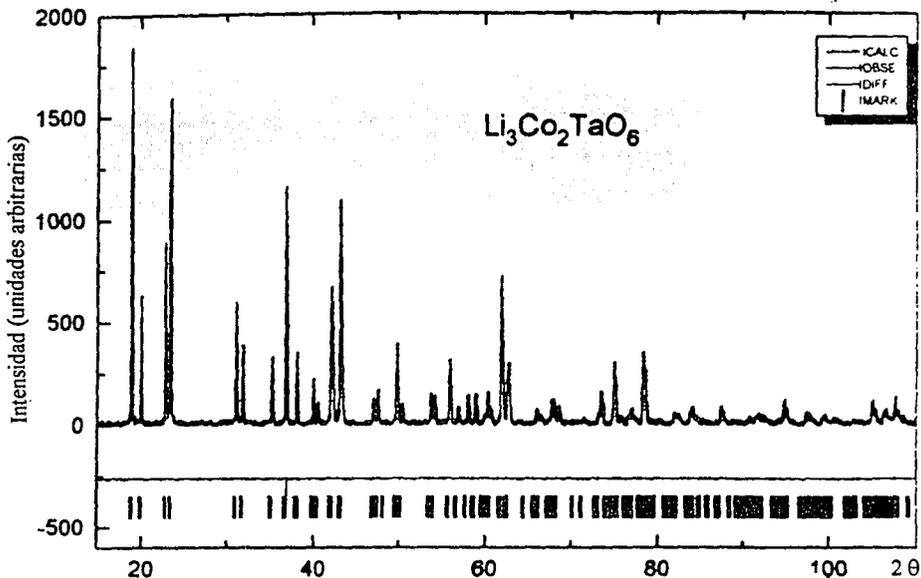


Figura 4.2.2.1. Diferencia entre los patrones de polvos calculado y observado del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$

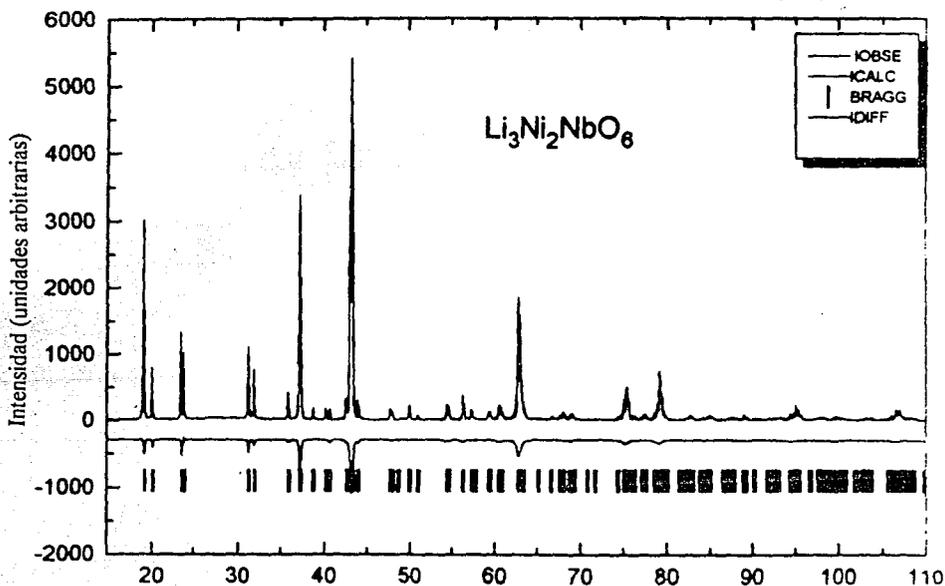


Figura 4.2.2.2. Diferencia entre los patrones de polvos calculado y observado del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

aristas con 12 octaedros adyacentes $(\text{Li/B})\text{O}_6$. Todas las longitudes de enlace y los ángulos fueron razonables y los octaedros están relativamente distorsionados. Las diferencias están asociadas con los sitios de ocupación Li/M que varían de estructura a estructura.

Si se comparan las 3 estructuras, puede notarse que las estructuras con Ni tienen factores de ocupación cercanos a los estadísticos, con el Ni mostrando una ligera preferencia por el sitio Li/Ni (1) en ambos casos. Las distancias del catión pentavalente B a sus 12 cationes vecinos más cercanos están entre 2.95 y 3.02 Å en las dos estructuras y no hay nada que indique que las repulsiones B-Ni ejercen influencia en los sitios de ocupación. Los sitios Li/Ni (3) son los más distorsionados y muestran una variación más grande en las distancias de enlace metal-oxígeno, y en ambos casos, el factor de ocupación del Ni es el menor para estos sitios.

En la estructura con Co, el sitio Li/M (3) más distorsionado es también el menos favorecido por el catión divalente, que muestra una preferencia fuerte por el sitio Li/M (2). Este sitio tiene la menor variación en las longitudes de enlace catión-oxígeno y está más ligeramente más alejado de los cationes B que los que están en los otros dos sitios.

La similitud en los sitios de ocupación en el $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ obtenidos de dos preparaciones completamente independientes, en una de las cuales se utilizó Li_2CO_3 isotópicamente enriquecido, indican que los sitios de ocupación Li/M no están asociados con el hecho de no alcanzar el equilibrio completo en la preparación de las muestras. La ocupación no estadística de los sitios es un factor intrínseco de la estructura. No hay evidencia de distorsiones cooperativas de tipo Jahn Teller asociadas con los iones Ni^{2+} . Sin embargo, es posible que el patrón de los sitios de ocupación pueda variar con la temperatura, ya que ambas muestras de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ se prepararon a la misma temperatura (Mather et al, 1994).

4.2.3.- Refinamiento de la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

La estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ en su fase M también fue refinada por analogía con las anteriores a partir de los datos de difracción de rayos X de polvos y utilizando los parámetros de partida del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ para la refinación. Es importante aclarar que esta fase no se obtuvo como un compuesto puro, sino en mezcla con NiO, probablemente por ello, la diferencia entre los patrones calculado y observado, ilustrada en la figura 4.2.3.1, sea mayor que para los

compuestos anteriores. En la tabla 4.2.3.1 se condensan los parámetros cristalográficos de este óxido y en la tabla 3 del apéndice C, se encuentran sus datos de difracción de rayos X de polvos.

Tabla 4.2.3.1. Parámetros cristalográficos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Atomo	sitio	x/a	y/b	z/c	U_{eq}	ocupación
Sb (1)	8a	1/8	1/8	1/8	0.0018(1)	1.00
Li/Ni (1)	16g	1/8	1/8	0.29030	0.1145(1)	
Li/Ni (2)	16g	1/8	0.62500	0.28580	0.1145(1)	
Li/Ni (3)	8b	1/8	0.52500	1/8	0.1145(1)	
O (1)	16f	1/8	0.36227	1/8	0.0545(09)	1.00
O (2)	32h	0.11629	0.37574	0.29521	0.0530(6)	1.00
a=5.9058, b=8.3987 y c=17.7412Å						
$R_p=23.25\%$, $R_{wp}=28.75\%$, $R_1=2.20\%$ y $R_{exp}=13.07\%$						

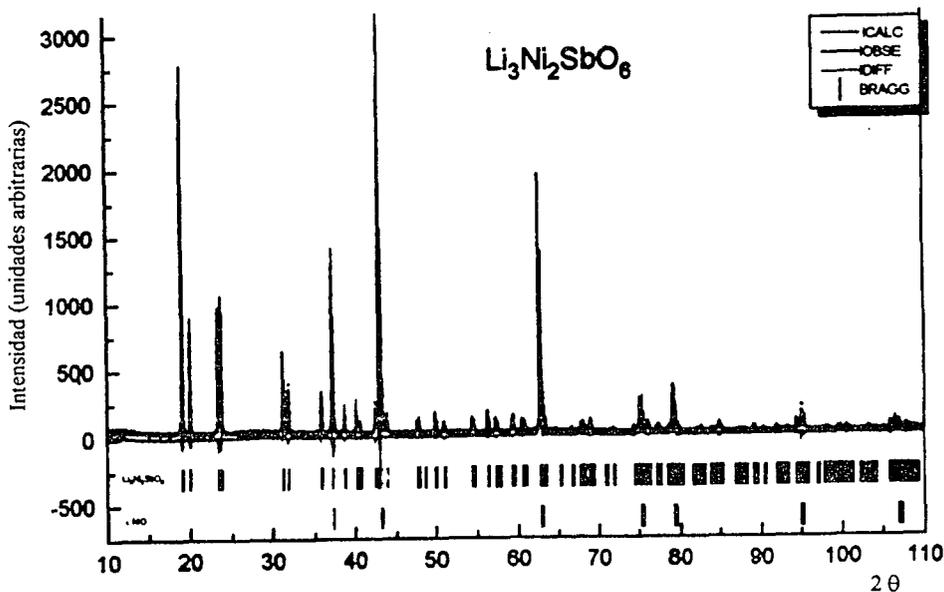


Figura 4.2.3.1 Diferencia entre los patrones de rayos X de polvos calculado y observado del

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, en su fase M..

Puesto que las cuatro estructuras refinadas en este trabajo son muy similares, se puede decir que los otros compuestos para los que se ha observado la formación de la fase M, probablemente tienen superestructuras de sal de roca semejantes.

En razón de que los datos de polvos de los compuestos $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$ (Castellanos, 1982) fueron utilizados como punto de partida para la determinación de las fases M sintetizadas en este trabajo, vale la pena mencionar que sus parámetros de celda unitaria, también fueron refinados mediante difracción de rayos X de polvos, y en la tabla siguiente se reúnen sus valores (Mather et al, 1994).

Parámetros de red de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$

$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{TaO}_6$			$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$			$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$		
a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
8.883(2)	5.802(6)	17.437(1)	8.614(1)	5.908(1)	17.759(5)	8.558(3)	5.895(3)	17.717(5)

4.3.- Propiedades eléctricas

En este punto se debe aclarar que hasta ahora solamente se han medido las propiedades eléctricas de tres compuestos de la familia $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$, sin embargo, será de gran interés emprender el estudio sobre todas las nuevas fases que se han preparado, especialmente en las diferentes soluciones sólidas, pues como ya se conoce, son factibles de presentar conductividades eléctricas de considerable importancia debido a su condición no estequiométrica.

Empleando la técnica de impedancias complejas AC, se midieron las conductividades eléctricas en las fases M de los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$. Para los tres compuestos se hicieron mediciones en aire inicialmente y después en atmósfera de argón para

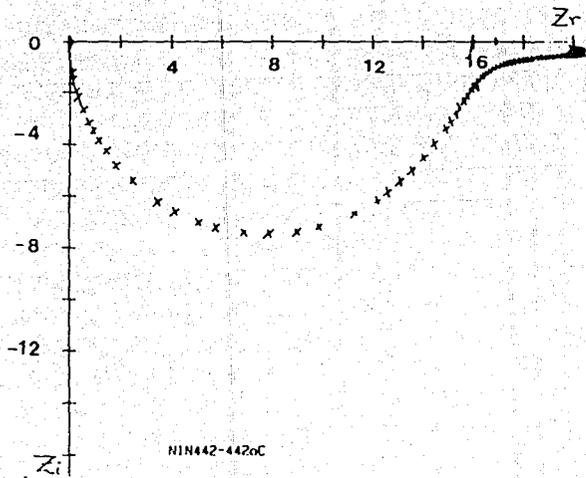
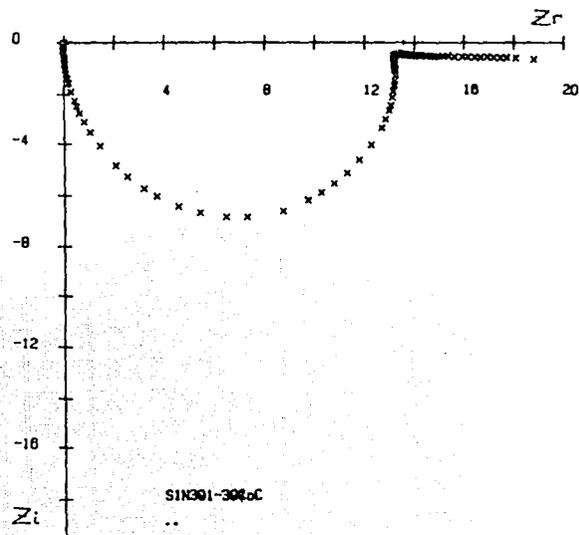
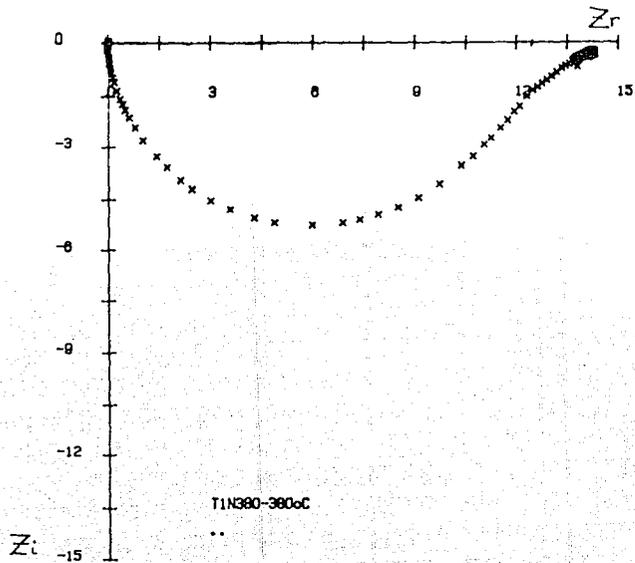


Figura 4.3.1. Gráficas Z_i vs. Z_r : a) $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{NbO}_z$, b) $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{SbO}_z$, y c) $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{TaO}_z$

verificar que la conducción observada no se viera influenciada por posibles iones O^{2-} generados sobre la superficie de la muestra pues, en un principio, se observó que la trayectoria durante el calentamiento no era claramente reversible al enfriar. Los comportamientos de los tres óxidos fueron similares en ambas condiciones. Posteriormente se vió que esta diferencia se debía a que no había un buen contacto con los electrodos y se corrigió este defecto.

A manera de ejemplo, se muestran algunos de los resultados obtenidos para cada uno de los óxidos aclarando que los tres se comportan de manera semejante.

Como puede observarse en la figura 4.3.1, las gráficas experimentales muestran un solo semicírculo en el plano de las impedancias complejas. Los valores de las capacitancias, del orden de pF, calculadas con la condición de que $\omega_{max} RC=1$, nos dice que la respuesta eléctrica se debe a los granos del material policristalino.

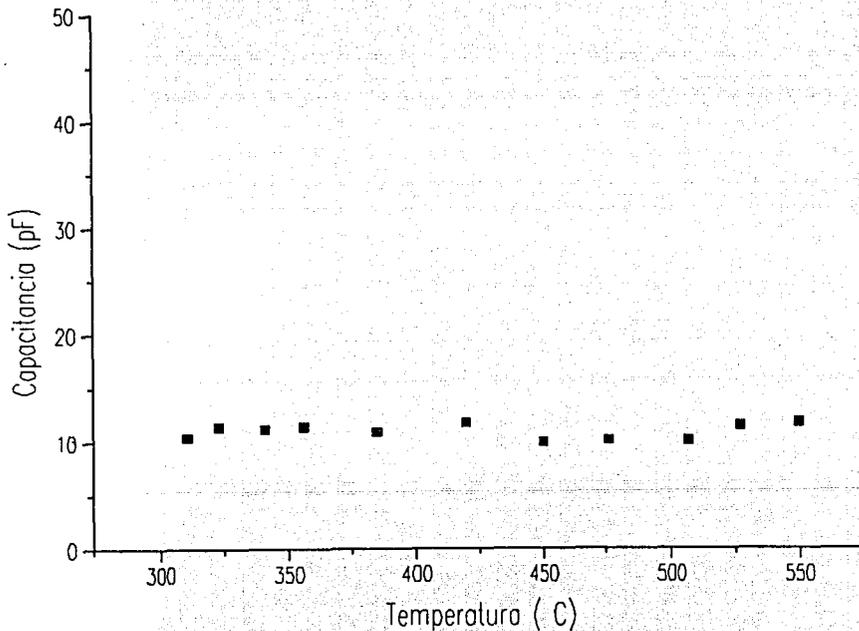


Figura 4.3.2. Variación de la capacitancia con respecto a la temperatura en el Li,Ni,NbO_6 .

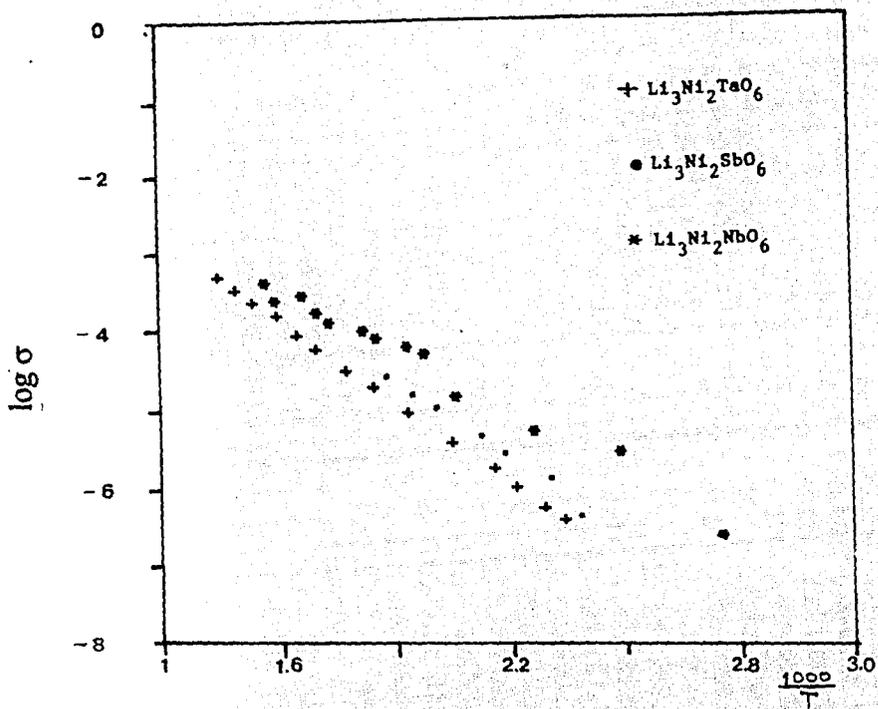


Figura 4.3.3. Comportamiento de la conductividad de los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ en su fase M.

Los valores de la capacitancia, prácticamente se mantienen constantes con respecto a la variación de la temperatura, por lo que es muy probable que no se trate de materiales ferroeléctricos. Estos valores se han gráficoado en la figura 4.3.2 para el $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ y para los otros compuestos se observa un comportamiento semejante.

La dependencia de la conductividad con la temperatura exhibió un buen comportamiento de tipo Arrhenius como se ilustra en la figura 4.3.3 para los tres óxidos tratados. En el caso de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ se sigue la misma trayectoria durante el ascenso y descenso de la temperatura.

El $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ presentó anomalías durante el enfriamiento que se explicaron posteriormente al hacer un estudio más cuidadoso sobre la caracterización del compuesto y observar que la fase M se encontraba en mezcla con NiO, lo cual debe tomarse en cuenta para corregir los resultados obtenidos de este óxido.

Observando el comportamiento de las gráficas de impedancias a frecuencias bajas, se puede decir que los portadores de carga son predominantemente electrones.

Considerando que los valores de la conductividad para los 3 compuestos oscila entre 10^{-6} y 10^{-4} (ohm cm^{-1}), medida a temperaturas entre 30 y 520°C , estos óxidos pueden ser considerados como semiconductores electrónicos pobres, es decir, que poseen valores bajos de conductividad.

Para tratar de confirmar la naturaleza de los portadores de carga, se hizo un ensayo a través de 4 puntas para observar cómo se descargaba el sistema en función del tiempo y se pudo ver que el valor de la resistencia, prácticamente no cambia con el tiempo (una hora), esto implica que los portadores de carga no son masivos (iones).

En el cuadro siguiente se resumen los valores de las energías de activación obtenidas de las gráficas de tipo Arrhenius para las fases medidas en atmósfera de aire y se presentan también los valores de las constantes dieléctricas calculadas como $\epsilon = C f_g / \epsilon_0$; tomando en cuenta que $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^2$ pF, f_g , el factor geométrico y C, la capacitancia promedio observada experimentalmente.

Energías de activación y permitividades de los óxidos $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$, obtenidas de las gráficas tipo Arrhenius.

Compuesto	E_a (eV)	ϵ
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$	1.01	128.07
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	0.80	142.82
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	0.40	89.0

CAPITULO V: Conclusiones

Se sintetizaron los nuevos óxidos complejos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$. Para todos ellos se refinó la estructura cristalina empleando el método de Refinación Rietveld por difracción de rayos X, comprobando que se trata de estructuras derivadas del tipo NaCl.

Se encontró la formación de cuatro nuevos polimorfos cúbicos desordenados fcc para los sistemas $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$, $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$, $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ y $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-CoO}$. En el caso del sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ se observó que la fase α forma soluciones sólidas, de posible fórmula $\text{Li}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$, en un intervalo amplio de composiciones. Se determinaron los parámetros de red para varias de ellas.

En los sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-NiO}$ y $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ se observó la formación de una nueva fase denominada Q, al parecer, isomorfa con uno de los polimorfos del Li_3TiO_3 . En el caso particular del sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ se tuvo oportunidad de variar las condiciones de síntesis y se comprobó la existencia de esta fase por dos rutas térmicas diferentes.

Empleando las mismas condiciones para la síntesis de las fase M, se observó la formación de otra nueva fase diferente, denominada F, en los sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-ZnO}$, $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$, $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-CoO}$ y $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$.

Se encontró también la existencia de cuatro nuevas fases X, de geometría monoclinica, del tipo reportado para el compuesto $\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$, en los sistemas $\text{Li}_3\text{TaO}_5\text{-ZnO}$, $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-ZnO}$, $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ y $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ a diferentes composiciones.

Tratando de caracterizar mejor los nuevos compuestos se hicieron pruebas preliminares de solubilidad para los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$, comprobando que son insolubles en agua, acetona, etanol, ácido nítrico concentrado, ácido clorhídrico 0.1N y ácido sulfúrico 0.1M. Estas observaciones se realizaron a simple vista y a temperatura ambiente.

Se midieron las conductividades eléctricas de los compuestos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ por el método de impedancias complejas AC y se encontró que se comportan como materiales semiconductores electrónicos pobres, con valores de conductividad del orden de $10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

En virtud de que los resultados y los productos nuevos obtenidos en este trabajo han sido tan diversos y abundantes, se consideran suficientemente interesantes; por lo que se continúa con el estudio de cada uno de los sistemas binarios Li_3BO_4 -AO por separado y de ninguna manera se da por terminada la investigación que aquí se ha iniciado.

Actualmente se están investigando las estructuras cristalinas de todas las nuevas fases: F, Q, G, y α que se encontraron durante este trabajo para observar las relaciones cristalográficas que posiblemente existan entre ellas.

BIBLIOGRAFIA

- Adams, D.M. (1974). *Inorganic Solids. An Introduction to Concepts in Solid-state Structural Chemistry*. London: John Wiley & Sons.
- Archivo JCPDS-ICDD (1993)
- Blasse, G. (1963 a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Band. 326, 44-46.
- Blasse, G. (1963b). *J. inorg. nucl. Chem.* 25, 136.
- Blasse, G. (1964). *Z. Anorg. Allg. Chem.* Band. 331, 44-50.
- Blasse, G. and Bril, A. (1968). *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 57, S. 187-202.
- Blasse, G. and Van den Heuvel, G. P. M. (1973). *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, Bd. 84, S. 114-120.
- Blasse, G. (1988). *J. of Solid State Chem.* 72, 72-79.
- Blasse, G. (1989). *Mat. Res. Bull.*, 24, 363-366.
- Bordui, P. F.; Norwood, R.G.; Bird, C. D. and Calvert, G. D. (1991). *J. of Crystal Growth*. 113, 61-68.
- Castellanos, M., Gard, J. R. and West, A. R. (1982). *J. Appl. Cryst.*, 15, 116-119.
- Castellanos, M.; West, A.R. and Breid, B. (1985). *Acta Cryst.* C41, 1707-1709.
- Castellanos, M. (1990). Cuadernos de Posgrado No. 29. *Química Inorgánica IV*. México: Martha Sosa Torres.
- Corona, L. (1993). Tesis de Licenciatura, Fac. de Química, UNAM.
- Cheetham, A. K. and Day, P. (1992). *Solid State Chemistry: Techniques*, Oxford: Clarendon Press.
- De León, A. (1993). Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM.
- Fletcher, J.G., Mather, G.C., West, A. R., Castellanos, M. and Gutiérrez, M.P. (1994). *J. of Mater. Chem.*, 4 (8), 1303-1305.
- Garvey, R.G. (1986). *Powd. Diff.* 1 (1), 114-116.
- Greaves, C. and Katib, S. M. A. (1990). *Mat. Res. Bull.* 25, 1175-1182.
- Greenwood, N. N. and Earnshaw, A. (1984). *Chemistry of the Elements*. Oxford : Pergamon Press.

- Grenier, J.C.; Martin, C. et Durif, A. (1964). Bull. Soc. franc. Minér. Crist., LXXXVII, 316-320.
- Huanosta, A. (1988). Revista Mexicana de Física. 34, No. 2, 279-295
- Joo, G.; Senegas, J.; Ravez, J. and Hagenmuller, P. (1987). J of Solid State Chem. 69, 247-254.
- Mather, G.C.; Fletcher, J.G.; Smith, R. I.; Castellanos, M. A., Gutiérrez, M. P. and West, A. R.(1994). J. Solid State Chem.
- Nuffield, E.D. (1966). X-Ray Diffraction Methods. New York: John Wiley and Sons.
- Roth, R. S.; Clevinger, M. A. and McKenna, D. Phase Diagrams for Ceramists. Vol I-V. The American Chemical Society, Inc.
- Shannon, R. D. (1976). Acta Cryst. A32, 751.
- Tanuma, R. and Kasai, T. (1989). Japanese Journal of Applied Physics. Vol 28, No. 8. 1521-1522.
- Van de Pol F. C. M. (1990). Ceramic Bulletin, Vol 69, No. 12, 1959-1965.
- Werner, P.E., Eriksson, L. and Westdahl, M. (1985). J. Appl. Crystallogr. 18, 367-370.
- West, A.R. (1984). Solid State Chemistry and its Applications. New York: John Wiley and Sons.
- Wyckoff, R.M.G. (1986). Crystal Structures. Inorganic Compounds. Vol. 2. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company.
- Young, R.A. Using the Rietveld Method. Versión 4. Georgia Institute of Tecnology, Atlanta, GA 30332
- Zocchi, ; Gatti, M.; Santoro, A. and Roth, R.S. (1983). J. of Solid State Chem. 48, 420-430

APENDICE A

Tabla 1. Datos de polvos de la fase X, encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_7\text{-ZnO}$, en 66.6% de ZnO.

No. de pico	2 θ	d (Å)	I_{rel}
1	11.967	7.390	27.78
3	15.660	5.654	24.73
5	17.436	5.082	37.35
7	19.601	4.525	11.68
8	20.459	4.337	83.018
9	21.110	4.205	41.48
10	21.340	4.160	60.61
11	21.770	4.079	25.52
12	22.205	4.000	11.17
13	23.218	3.828	18.85
14	23.499	3.783	38.74
15	23.996	3.706	71.01
16	25.914	3.435	41.94
17	26.832	3.320	38.87
18	27.661	3.222	32.86
19	29.508	3.025	19.59
21	3.764	2.904	21.54
22	31.564	2.832	17.93
23	33.739	2.654	14.99
24	35.404	2.533	12.88
25	36.332	2.471	100.00
26	36.692	2.441	34.95
27	36.985	2.429	50.15
28	38.236	2.352	15.67
29	38.631	2.329	10.42
30	40.072	2.248	10.76
31	40.896	2.205	22.41
32	41.230	2.188	10.19
33	42.314	2.134	65.71
34	43.192	2.093	12.61
35	43.499	2.079	14.51
36	44.187	2.048	29.64
37	45.551	1.990	12.55

38	47.919	1.897	13.03
39	48.568	1.873	17.25
40	48.817	1.864	15.28
41	50.234	1.815	14.91
44	53.126	1.723	13.67
47	55.742	1.648	11.02
48	58.366	1.580	12.07
49	58.838	1.568	11.53
50	59.453	1.553	11.73
51	60.351	1.532	15.01
52	61.105	1.515	18.10
53	61.572	1.505	17.20
54	65.573	1.483	23.27
56	73.624	1.286	12.56
57	78.290	1.220	12.01
58	78.790	1.214	14.70

Tabla 2.- Datos de difracción de polvos de la fase F, del $\text{Li}_2\text{Zn}_7\text{SbO}_{10}$.

No de pico	2θ	d (Å)	I_{rel}
1	18.170	4.878	100.0
2	19.665	4.513	3.4
3	20.292	4.373	1.68
4	20.515	4.326	3.78
5	22.234	3.995	1.79
6	22.932	3.875	4.19
7	26.894	3.312	3.32
8	31.461	2.841	1.30
9	31.740	2.817	1.61
10	33.260	2.692	1.97
11	33.511	2.672	1.34
12	34.576	2.592	6.92
13	34.876	2.570	11.78
14	35.965	2.495	2.18
15	36.421	2.465	12.96
16	36.785	2.441	11.96

17	37.038	2.425	1.25
18	42.066	2.146	9.04
19	42.350	2.132	2.90
20	42.585	2.121	10.16
21	44.167	2.049	0.94
22	46.385	1.956	6.11
23	46.652	1.945	1.81
24	46.823	1.939	1.12
25	51.071	1.787	1.11
26	53.885	1.700	1.38
27	54.093	1.694	1.05
28	55.118	1.665	0.99
29	55.775	1.647	2.28
30	56.469	1.628	7.17
31	56.842	1.618	1.22
32	59.531	1.552	1.93
33	59.731	1.547	0.98
34	61.145	1.514	5.71
35	61.607	1.504	7.15
36	62.031	1.495	2.46
37	64.136	1.451	2.78
38	64.571	1.442	2.36
39	64.780	1.438	1.58
40	72.204	1.307	1.40
41	72.500	1.303	1.40
42	73.167	1.292	1.73
43	73.292	1.291	1.47
44	73.602	1.286	1.60
45	73.898	1.281	1.55
46	74.348	1.275	0.85
47	77.325	1.233	4.12
48	78.205	1.221	3.45
49	79.478	1.205	1.04
50	79.893	1.200	0.73
51	80.686	1.190	1.64
52	81.276	1.183	0.79
53	87.442	1.114	1.00
54	87.753	1.111	1.41
55	88.141	1.107	0.90

Tabla 3.- Datos de difracción de rayos X de polvos de la fase X, encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_7\text{-ZnO}$ en 66.6% en mol de ZnO.

No. de pico	2θ	d (Å)	I_{rel}
1	11.698	7.559	22.35
2	11.956	7.396	25.00
3	14.094	6.279	33.65
4	17.440	5.081	64.99
5	18.226	4.853	14.30
6	18.802	4.716	49.26
7	19.929	4.452	16.17
8	20.378	4.355	67.50
9	20.961	4.235	11.98
10	21.420	4.145	10.58
11	23.134	3.842	54.83
12	23.428	3.794	21.04
13	24.037	3.699	96.70
14	25.493	3.491	11.67
15	25.779	3.453	10.50
16	26.406	3.373	19.94
17	27.012	3.298	8.40
18	27.787	3.208	11.23
19	28.430	3.137	48.52
20	29.640	3.011	65.25
21	30.540	2.925	19.95
22	31.383	2.848	51.90
23	32.113	2.785	34.36
24	33.035	2.709	17.78
25	33.551	2.669	8.89
26	34.885	2.570	41.29
27	35.759	2.509	19.73
28	36.821	2.439	24.13
29	37.996	2.366	13.52
30	38.752	2.322	20.88
31	39.660	2.271	13.99
32	41.237	2.187	12.05
33	41.553	2.172	14.70
34	42.639	2.119	100.00
35	42.804	2.111	79.64

36	43.417	2.083	10.85
37	43.732	2.068	12.15
38	45.109	2.008	10.02
39	45.568	1.989	7.32
40	46.829	1.938	13.86
41	47.718	1.904	23.68
42	49.095	1.854	13.06
43	49.353	1.845	11.21
44	49.955	1.824	17.02
45	50.213	1.815	10.23
46	51.590	1.770	12.40
47	52.135	1.753	12.89
48	52.364	1.746	10.31
49	52.651	1.737	12.08
50	53.043	1.725	12.19
51	53.339	1.716	9.83
52	53.598	1.708	8.47
53	53.884	1.700	9.57
54	54.142	1.693	10.84
55	54.515	1.682	12.02
56	54.974	1.669	12.06
57	55.576	1.652	10.44
58	55.949	1.642	13.62
59	56.867	1.618	24.61
60	58.014	1.588	10.03
61	58.416	1.579	12.78
62	58.960	1.565	17.23
63	59.247	1.558	12.69
64	59.878	1.543	15.47
65	60.136	1.537	13.18
66	60.882	1.520	18.67
67	61.255	1.512	20.72
68	61.427	1.508	23.84
69	61.789	1.500	44.88
70	62.179	1.492	43.96
71	63.578	1.462	9.06
72	63.950	1.455	9.82
73	64.323	1.447	8.55
74	64.639	1.441	10.71

75	65.126	1.431	9.25
76	64.470	1.424	11.54
77	67.105	1.394	12.35
78	67.363	1.389	14.37
79	69.887	1.345	10.57
80	70.575	1.333	8.53
81	70.919	1.328	6.67
82	71.264	1.322	6.81
83	71.579	1.312	7.52
84	71.980	1.311	7.73
85	72.468	1.303	11.35
86	74.303	1.275	10.34
87	70.705	1.270	8.42
88	75.221	1.262	9.20
89	75.651	1.256	9.47
90	76.110	1.250	7.06
91	77.688	1.228	8.78
92	78.175	1.222	14.85
93	78.548	1.217	11.01
94	79.121	1.209	7.77
95	79.494	1.205	8.66
96	82.190	1.172	8.41
97	83.767	1.154	10.00
98	84.628	1.144	8.23
99	85.173	1.138	8.62
100	86.320	1.126	8.57
101	86.807	1.121	7.88
102	87.524	1.114	9.56
103	87.983	1.109	10.80
104	88.241	1.106	9.69
105	89.601	1.093	26.49

Tabla 4.- Datos de difracción de rayos X de polvos de la fase M del $\text{Li}_i\text{Ni}_j\text{TaO}_x$.

No. de pico	2θ	d (Å)	I_m
1	19.086	4.646	41.74
2	20.094	4.415	17.50
3	23.458	3.789	28.88
4	23.835	3.730	33.49
5	26.132	3.376	2.69
6	31.344	2.852	17.08
7	32.012	2.794	13.20
8	32.922	2.718	5.09
9	34.009	2.634	2.21
10	34.825	2.574	3.75
11	35.852	2.503	11.00
12	36.699	2.447	2.64
13	37.307	2.408	59.31
14	38.718	2.324	8.35
15	40.272	2.238	7.75
16	40.793	2.210	4.74
17	42.664	2.118	11.30
18	43.043	2.100	24.12
19	43.407	2.083	100.00
20	43.962	2.058	7.74
21	45.160	2.006	2.25
22	47.850	1.899	7.98
23	48.684	1.869	3.27
24	50.078	1.820	8.35
25	51.030	1.788	3.90
26	53.502	1.711	3.26
27	54.546	1.681	8.34
28	56.056	1.639	3.11
29	56.355	1.631	8.24
30	57.161	1.610	4.65
31	57.418	1.604	4.06
32	59.205	1.559	4.13
33	59.454	1.553	5.18
34	60.657	1.525	6.86
35	62.707	1.480	22.47
36	62.990	1.474	36.26

37	68.242	1.373	4.29
38	69.091	1.358	4.77
39	71.982	1.311	2.68
40	74.942	1.266	5.43
41	75.520	1.257	15.13
42	76.128	1.249	4.04
43	76.349	1.246	3.49
44	77.446	1.231	3.74
45	77.728	1.228	3.25
46	78.494	1.217	3.20
47	79.237	1.208	9.97
48	79.514	1.204	10.75

Tabla 5. Datos de difracción de polvos de la fase X' del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$.

No. de pico	2θ	d (Å)	I_{rel}
1	11.445	7.726	8.48
2	11.983	7.380	43.91
3	12.885	6.865	7.97
4	13.429	6.581	11.18
5	14.190	6.236	8.15
6	15.278	5.795	7.97
7	17.235	5.141	11.38
8	17.530	5.055	51.21
9	18.322	4.838	10.23
10	18.675	4.747	8.90
11	19.044	4.656	31.99
12	19.382	4.576	9.64
13	19.708	4.501	9.19
14	20.096	4.415	20.33
15	20.577	4.313	100.00
16	21.133	4.201	56.70
17	21.411	4.147	43.13
18	21.801	4.073	13.17
19	22.644	3.924	10.00
20	23.161	3.837	18.93

21	23.397	3.799	22.51
22	23.813	3.734	26.93
23	24.049	3.697	95.62
24	25.362	3.509	8.75
25	25.964	3.429	32.34
26	26.232	3.394	10.50
27	26.986	3.301	50.90
28	27.709	3.217	44.46
29	28.624	3.116	8.48
30	28.978	3.079	8.20
31	29.575	3.018	23.31
32	30.283	2.949	8.61
33	30.876	2.894	19.96
34	31.316	2.854	13.63
35	31.799	2.812	23.87
36	31.989	2.796	28.03
37	32.675	2.738	9.91
38	33.273	2.691	7.67
39	34.197	2.620	9.52
40	34.686	2.584	13.04
41	35.257	2.543	8.25
42	35.774	2.508	12.21
43	36.365	2.469	22.88
44	36.725	2.445	22.38
45	37.155	2.418	86.09
46	38.003	2.366	11.99
47	38.463	2.339	17.60
48	39.171	2.298	13.13
49	40.325	2.235	14.48
50	41.096	2.195	19.84
51	41.455	2.176	13.76
52	42.377	2.131	54.37
53	42.657	2.118	56.87
54	43.113	2.096	26.80
55	43.316	2.087	25.96
56	43.874	2.062	14.39
57	44.251	2.045	36.48
58	44.690	2.026	12.68
59	45.668	1.985	11.33

60	45.967	1.973	9.03
61	46.457	1.953	7.56
62	46.810	1.939	7.51
63	47.272	1.921	9.31
64	47.860	1.899	14.75
65	48.332	1.882	10.56
66	48.658	1.870	12.70
67	49.057	1.855	18.40
68	49.256	1.848	10.69
69	49.854	1.828	13.09
70	50.344	1.811	13.17
71	50.942	1.791	7.89
72	51.295	1.780	11.17
73	51.839	1.762	8.47
74	52.274	1.749	7.37
75	52.709	1.735	12.03
76	53.255	1.719	14.88
77	53.769	1.703	10.94
78	54.503	1.682	13.17
79	54.802	1.674	12.02
80	55.400	1.657	11.67
81	55.916	1.643	10.99
82	56.351	1.631	9.98
83	56.623	1.624	11.33
84	56.922	1.616	16.37
85	57.466	1.602	12.06
86	58.145	1.585	10.66
87	58.553	1.575	10.65
88	59.070	1.563	12.06
89	60.021	1.540	17.03
90	60.510	1.529	19.09
91	61.469	1.507	20.49
92	61.869	1.498	14.38
93	62.650	1.482	24.44
94	62.935	1.476	32.24
95	63.555	1.463	11.29
96	64.533	1.443	9.77
97	65.050	1.433	8.98
98	55.566	1.423	10.71

99	65.838	1.417	9.20
100	67.061	1.394	10.59
101	67.605	1.385	8.75
102	68.339	1.371	9.79
103	69.046	1.359	10.61
104	69.426	1.353	8.22
105	70.350	1.337	8.79
106	71.438	1.319	9.31
107	72.145	1.308	9.29
108	72.416	1.304	9.70
109	72.770	1.298	8.40
110	73.096	1.293	8.28
111	73.640	1.285	9.64
112	74.156	1.278	13.70
113	74.401	1.274	12.58
114	74.972	1.266	11.87
115	75.298	1.261	10.22
116	75.624	1.256	10.79
117	76.276	1.247	9.46
118	76.657	1.242	11.84
119	77.554	1.230	11.12
120	78.587	1.216	12.00
121	78.940	1.212	18.92
122	79.106	1.210	20.97
123	81.088	1.185	8.62
124	81.849	1.176	8.46
125	82.148	1.172	8.72
126	82.664	1.166	9.44
127	82.882	1.164	8.26
128	83.806	1.153	9.24
129	84.105	1.150	8.72
130	84.513	1.145	8.82
131	85.682	1.133	10.40
132	87.612	1.113	8.52
133	87.992	1.106	9.09
134	88.536	1.104	7.98
135	88.862	1.100	9.31

Tabla 6. Datos de difracción de rayos X de la fase F del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$.

N. de pico	2θ	d (Å)	I_{rel}
1	18.850	4.704	100.00
2	19.884	4.462	11.37
3	22.819	3.894	13.93
4	30.980	2.884	26.52
5	31.850	2.807	5.25
6	34.898	2.569	23.07
7	36.603	2.453	25.63
8	36.740	2.444	21.44
9	39.819	2.262	11.40
10	40.306	1.236	2.14
11	41.642	2.167	40.76
12	42.127	2.143	7.19
13	43.038	2.100	73.24
14	46.522	1.950	3.59
15	47.502	1.912	9.87
16	50.028	1.822	5.14
17	53.325	1.717	3.36
18	54.075	1.694	7.94
19	55.368	1.658	11.10
20	55.613	1.651	5.40
21	56.683	1.623	5.31
22	59.868	1.544	6.05
23	60.123	1.538	5.27
24	61.378	1.509	49.67
25	62.190	1.491	10.75
26	62.528	1.484	5.54
27	62.697	1.481	10.11
28	65.346	1.427	1.65
29	66.492	1.405	1.26
30	66.986	1.396	3.19
31	67.624	1.384	2.45
32	67.894	1.379	3.62
33	68.148	1.375	3.45
34	71.079	1.325	2.22
35	72.645	1.300	10.14
36	74.416	1.274	6.88

37	74.793	1.268	6.33
38	75.962	1.252	1.88
39	76.250	1.248	1.94
40	76.592	1.243	2.05
41	77.598	1.229	10.68
42	78.053	1.223	10.46
43	78.555	1.217	1.83
44	79.006	1.211	2.55

APENDICE B

Tabla 1. Datos de difracción de la fase M encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_7\text{-NiO}$ a 66.6% en mol de NiO preparada a partir de Li_2CO_3 , NiO y Nb_2O_5 .

No. de pico	2θ	d (Å)	I_{rel}
1	19.068	4.6507	35.96
2	20.031	4.4292	14.49
3	23.471	3.7872	24.39
4	23.793	3.7367	21.14
5	31.291	2.8563	14.20
6	31.950	2.7989	10.25
7	35.892	2.5000	9.29
8	37.221	2.4138	36.70
9	38.730	2.3231	6.15
10	40.161	2.2435	5.48
11	40.706	2.2148	4.18
12	42.694	2.1161	8.87
13	43.256	2.0899	100.00
14	43.970	2.0576	6.03
15	47.894	1.8978	5.72
16	49.649	1.8348	3.17
17	49.991	1.8230	6.70
18	51.006	1.7891	3.09
19	54.223	1.6903	3.78
20	54.529	1.6815	7.02
21	56.289	1.6330	7.26
22	56.879	1.6175	2.80
23	57.258	1.6077	5.13
24	59.329	1.5564	5.24
25	59.565	1.5508	4.17
26	60.565	1.5276	6.09
27	60.893	1.5201	4.50
28	61.631	1.5037	3.17
29	62.761	1.4793	49.05
30	67.770	1.3816	3.64
31	68.251	1.3731	4.37
32	68.980	1.3603	4.51
33	75.128	1.2635	9.00

34	75.406	1.2595	11.18
35	76.221	1.2481	3.80
36	77.332	1.2329	3.35
37	77.627	1.2290	3.04
38	79.250	1.2078	15.64
39	79.752	1.2015	4.08
40	82.083	1.1732	2.79
41	82.556	1.1676	2.67
42	82.969	1.1629	2.66
43	83.470	1.1571	2.31
44	84.987	1.1403	3.40
45	85.507	1.1347	2.33

Tabla 2. Datos de difracción de la fase Q encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 66.6% en mol de NiO

No. de pico	2θ	$d(\text{Å})$	I_{rel}
1	18.276	4.8503	100.00
2	19.803	4.4796	5.98
3	20.732	4.2810	9.82
4	23.262	3.8208	8.54
5	27.078	3.2903	5.21
6	31.689	2.8214	3.43
7	35.197	2.5477	38.34
8	36.837	2.4380	20.57
9	37.056	2.4241	7.99
10	37.287	2.4096	3.00
11	40.245	2.2390	1.62
12	40.663	2.2170	1.85
13	42.854	2.1086	42.43
14	43.347	2.0857	3.82
15	44.514	2.0337	2.04
16	46.396	1.9555	1.29
17	46.944	1.9340	13.38
18	47.229	1.9230	1.91
19	47.532	1.9114	1.80
20	48.268	1.8840	1.77
21	51.435	1.7752	1.57
22	54.029	1.6959	1.36
23	54.448	1.6838	2.13

24	55.691	1.6491	2.20
25	56.783	1.6200	8.33
26	57.515	1.6011	1.87
27	59.237	1.5586	1.28
28	59.577	1.5505	1.28
29	62.052	1.4945	14.14
30	62.316	1.4888	11.35
31	62.975	1.4748	2.32
32	63.706	1.4596	1.72
33	65.268	1.4284	9.55
34	71.807	1.3136	1.28
35	73.364	1.2895	3.69
36	74.436	1.2735	4.99
37	74.762	1.2688	2.97
38	76.873	1.2391	1.72
39	77.904	1.2253	1.61
40	78.332	1.2197	6.29
41	78.835	1.2131	2.51
42	79.466	1.2051	1.57
43	81.207	1.1836	1.98
44	81.658	1.1782	3.40
45	88.234	1.1066	1.47
46	89.011	1.0989	3.09

Tabla 3. Datos de difracción de la fase Q encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 40% en mol de NiO

No. de pico	2 θ	d (Å)	I_{rel}
1	18.269	4.8522	100.00
2	19.798	4.4807	7.67
3	20.722	4.2829	13.18
4	23.263	3.8206	10.45
5	27.066	3.2918	7.02
6	31.668	2.8232	4.95
7	35.183	2.5487	51.96
8	36.819	2.4391	28.89
9	37.026	2.4260	10.52
10	40.199	2.2415	1.77
11	40.679	2.2162	2.45
12	42.832	2.1096	66.58

13	43.344	2.0859	2.68
14	44.512	2.0338	2.25
15	46.920	1.9349	17.19
16	47.553	1.9106	2.65
17	48.202	1.8864	1.94
18	51.409	1.7760	1.89
19	54.465	1.6833	3.17
20	55.646	1.6504	2.55
21	55.833	1.6453	2.29
22	56.741	1.6211	12.57
23	57.520	1.6010	2.36
24	60.194	1.5361	2.09
25	62.054	1.4944	23.70
26	62.321	1.4887	17.17
27	63.457	1.4647	1.93
28	65.268	1.4284	15.05
29	73.384	1.2892	6.09
30	74.489	1.2728	7.14
31	78.323	1.2198	9.56
32	78.834	1.2131	3.57

Tabla 4. Datos de difracción de la fase M encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 40% en mol de NiO

No. de pico	2θ	$d(\text{Å})$	I_{rel}
1	19.098	4.6435	38.46
2	20.075	4.4196	13.41
3	23.504	3.7820	23.00
4	23.840	3.7295	24.44
5	31.325	2.8533	15.30
6	31.992	2.7953	9.31
7	35.909	2.4988	9.00
8	37.252	2.4118	45.15
9	38.768	2.3209	5.09
10	40.226	2.2400	5.13
11	40.720	2.2140	2.40
12	42.657	2.1178	6.30
13	43.141	2.0952	73.52
14	43.361	2.0851	100.00

15	44.017	2.0555	5.54
16	47.759	1.9029	3.24
17	48.006	1.8936	3.05
18	50.060	1.8206	5.66
19	51.072	1.7869	1.81
20	54.437	1.6841	4.77
21	54.705	1.6765	2.70
22	56.338	1.6317	6.66
23	57.295	1.6067	2.70
24	57.533	1.6007	1.87
25	59.362	1.5556	2.79
26	60.550	1.5279	4.94
27	60.957	1.5187	2.33
28	62.760	1.4793	51.14
29	62.981	1.4747	17.34
30	63.441	1.4651	2.99
31	66.822	1.3989	1.16
32	67.786	1.3814	1.73
33	68.179	1.3743	2.40
34	69.034	1.3594	2.44
35	71.901	1.3121	1.66
36	74.455	1.2733	1.96
37	75.103	1.2639	8.50
38	75.420	1.2593	10.68
39	76.245	1.2478	2.64
40	77.480	1.2309	1.68
41	78.671	1.2153	1.62
42	79.274	1.2075	15.34
43	82.839	1.1644	1.34
44	84.328	1.1476	1.02
45	85.012	1.1401	2.01
46	88.109	1.1078	1.10
47	89.094	1.0981	1.58

Tabla 5. Datos de difracción de la solución formada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 40% en mol de NiO a 1200°C.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1 1 1	37.0560	37.0496	2.4203	2.4203
2 0 0	43.0550	43.0449	2.0950	2.0961
2 2 0	62.5080	62.5072	1.4818	1.4821
3 1 1	74.9500	74.9447	1.2638	1.2640
2 2 2	78.9030	78.9038	1.2101	1.2101
4 0 0	94.3930	94.4004	1.048	1.0480
3 3 1	106.1760	106.1774	0.9618	0.9617
a=4.1993 (Å)				

Tabla 6. Datos de difracción de la solución formada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 66.6% en mol de NiO a 1200°C.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1 1 1	37.1160	37.1146	2.4203	2.4203
2 0 0	43.1450	36.1214	2.0950	2.0961
2 2 0	62.6410	62.6250	1.4818	1.4821
3 1 1	75.1020	75.0935	1.2638	1.2640
2 2 2	79.0670	79.0636	1.2101	1.2101
4 0 0	94.6010	94.6101	1.0481	1.0480
3 3 1	106.4220	106.4360	0.9618	0.9617
a=4.1922 Å				

Tabla 7. Datos de difracción de la solución formada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 75% en mol de NiO a 1200°C.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1 1 1	37.0900	37.0838	2.4219	2.4223
2 0 0	43.1200	43.0852	2.0961	2.0978
2 2 0	62.5700	62.5692	1.4833	1.4833
3 1 1	75.0200	75.0230	1.2650	1.2650
2 2 2	79.0100	78.9879	1.2108	1.2111
4 0 0	94.5100	94.5107	1.0489	1.0489
3 3 1	106.2900	106.3134	0.9626	0.9625
a=4.1956 Å				

Tabla 8. Datos de difracción de la solución formada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 80% en mol de NiO a 1300°C.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
1 1 1	37.1513	37.1305	2.4180	2.4194
2 0 0	43.1459	43.1401	2.0949	2.0952
2 2 0	62.6584	62.6537	1.4814	1.4815
3 1 1	75.1287	75.1299	1.2635	1.2634
2 2 2	79.0880	79.1027	1.2098	1.2098
4 0 0	94.6624	94.66145	1.0476	1.0476
$a=4.1905 \text{ \AA}$				

Tabla 9. Datos de difracción de la solución formada en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ a 95% en mol de NiO a 1200°C.

hkl	$2\theta_{\text{obs}}$	$2\theta_{\text{calc}}$	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)
1 1 1	37.1454	37.1239	2.4184	2.4198
2 0 0	43.1465	43.1323	2.0949	2.0956
2 2 0	62.6494	62.6417	1.4816	1.4818
3 1 1	75.1171	75.1147	1.2636	1.2637
2 2 2	79.0755	79.0864	1.2100	1.2100
4 0 0	94.6306	94.6400	1.0478	1.0478
$a=4.1912 \text{ \AA}$				

APENDICE C

Tabla 1. Datos de difracción de polvos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ en su fase M

No. pico	$d_{\text{obs}}(\text{Å})$	$d_{\text{calc}}(\text{Å})$	I_{rel}	h k l
1	4.67	4.67	100,00	1 1 1
2	4.43	4.43	33,00	0 0 4
3	3.81	3.81	51,00	2 0 2
4	3.74	3.74	57,00	1 1 3
5	2.86	2.86	32,00	1 1 5
6	2.8	2.8	22,00	0 2 2
7	2.51	2.51	19,00	3 1 1
8	2.42	2.4195 2.4185	60,00	2 0 6 2 2 0
9	2.33	2.33	13,00	3 1 3
10	2.24	2.24	12,00	1 1 7
11	2.22	2.22	6,00	0 0 8
12	2.12	2.12	17,00	2 2 4
13	2.11	2.11	33,00	4 0 0
14	2.09	2.09	67,00	0 2 6
15	2.06	2.06	11,00	3 1 5
16	1.91	1.91	9,00	1 3 1
17	1.82	1.8247 1.8239	13,00	1 1 9 1 3 3
18	1.79	1.79	5,00	3 1 7
19	1.68	1.68	11,00	4 2 2

Tabla 2. Datos de difracción de polvos del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$ en su fase M.

No. de pico	h k l	2θ	$d(\text{Å})$	I_{calc} (cuentas)	I_{obs} (cuentas)
1	1 1 1	18.76	4.726	575	564
2	0 0 4	19.83	4.473	66	65
3	0 2 2	22.84	3.89	477	476
4	1 1 3	23.47	3.747	308	301
5	1 1 5	30.91	2.89	48	45
6	2 0 2	31.66	2.824	180	179
7	1 3 1	34.95	2.565	86	84
8	0 2 6	36.58	2.454	713	704
9	2 2 0	36.64	2.45	820	813

10	1 3 3	37.81	2.377	57	53
11	1 1 7	39.73	2.323	93	91
12	0 0 8	40.28	2.237	118	110
13	0 4 0	41.8	2.159	662	655
14	2 2 4	42	2.149	24	20
15	2 0 6	42.9	2.106	1,112	1,023
16	1 3 5	43.05	2.099	12	12
17	4 4 0	46.67	1.94	11	8
18	3 1 1	47.24	1.922	32	29
19	1 1 9	49.42	1.843	56	55
20	3 1 3	49.52	1.839	32	31
21	1 3 7	50.07	1.82	35	29
22	2 4 2	53.37	1.715	63	59
23	3 1 5	53.85	1.701	12	12
24	0 2 10	55.54	1.653	1	1
25	2 2 8	55.58	1.652	181	179
26	1 5 1	55.58		27	22
27	3 3 1	56.52	1.627	13	15
28	1 5 3	57.62	1.598	24	22
29	1 3 9	58.45	1.577	24	20
30	3 3 3	58.61	1.574	13	12
31	0 4 8	59.44	1.554	57	53
32	1 1 11	59.85	1.544	1	1
33	3 1 7	59.93	1.542	26	24
34	2 0 10	63.3	1.51	2	2
35	2 4 6	61.44	1.508	562	555
36	1 5 5	61.56	1.505	7	7
37	0 0 12	62.2	1.491	102	97
38	4 0 0	62.35	1.489	147	141
39	3 3 5	62.44	1.486	5	5
40	0 6 2	65.63	1.421	17	17
41	4 0 4	66.13	1.412	3	3
42	1 5 7	67.21	1.392	16	13
43	4 2 2	67.32	1.389	28	26
44	3 1 9	67.51	1.386	17	17
45	1 3 11	67.98	1.377	1	1
46	3 3 7	68.05	1.377	13	9
47	1 1 13	71.07	1.325	10	11
48	3 5 1	72.71	1.299	7	7

49	0 6 6	72.9	1.296	65	61
50	2 6 0	72.94	1.296	74	73
51	2 2 12	74.41		77	75
52	1 5 9	74.41	1.274	14	13
53	3 5 3	74.48	1.273	8	8
54	4 2 6	74.52	1.272	116	113
55	5 1 1	81.78	1.177	6	7
56	2 0 14	81.97	1.174	30	32
57	1 5 11	83.08	1.161	1	1
58	3 5 7	83.15	1.161	8	8
59	1 1 15	83.29	1.16	14	14
60	5 1 3	83.5	1.158	4	4
61	1 7 5	84.57	1.145	1	1
62	3 7 5	99.99	1.005	1	1
63	5 5 1	103.82	0.974	3	3
64	2 6 12	103.89	0.978	27	27
65	4 6 6	104	0.977	41	41
66	0 8 8	104.77	0.972	7	7

Tabla 3. Datos de difracción de polvos del $\text{Li}_2\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ en su fase M.

No. de pico	h k l	2θ	d (Å)	I_{cal} (cuentas)	I_{exp} (cuentas)
1	1 1 1	19.03	4.659	15,511	15,475
2	0 0 4	20.01	4.433	3,325	3,835
3	0 2 2	23.44	3.792	7,585	7,627
4	1 1 3	23.77	3.74	3,627	4,322
5	1 1 5	31.26	2.859	4,396	5,101
6	2 0 2	31.93	2.8	2,086	3,576
7	1 3 1	35.85	2.503	1,993	2,352
8	0 2 6	37.18	2.41	8,765	6,271
9	2 2 0	37.21	2.414	12,096	8,786
10	1 3 3	38.71	2.324	1,026	1,051
11	1 1 7	40.16	2.243	868	909
12	0 0 8	40.67	2.226	797	649
13	2 2 4	42.6	2.12	1,227	1,524
14	0 4 0	43.08	2.098	11,553	14,213
15	2 0 6	43.28	2.089	22,832	27,226
16	1 3 5	43.95	2.058	1,681	1,567

17	3 1 1	47.7	1.905	292	890
18	0 4 4	47.93	1.896	328	702
19	1 1 9	49.95	1.824	1,171	1,157
20	3 1 3	50	1.822	343	344
21	1 3 7	50.99	1.789	437	467
22	3 1 5	54.38	1.686	1,149	1,270
23	2 4 2	54.61	1.679	928	987
24	0 2 10	56.27	1.633	316	448
25	2 2 8	56.29	1.632	1,248	1,909
26	1 5 1	57.25	1.608	1,270	1,027
27	3 3 1	57.44	1.603	174	502
28	1 5 3	59.29	1.557	747	790
29	1 3 9	59.42	1.554	641	642
30	3 3 3	59.47	1.553	43	45
31	1 1 11	60.49	1.529	1,238	1,438
32	3 1 7	60.54	1.528	71	84
33	0 4 8	60.73	1.524	536	646
34	2 0 10	60.89	1.52	198	299
35	2 4 6	62.72	1.48	13,376	12,202
36	0 0 12	62.83	1.477	2,021	1,777
37	4 0 0	62.92	1.476	3,398	3,116
38	1 5 5	63.23	1.469	548	637
39	3 3 5	63.41	1.466	706	861
40	4 0 4	66.74	1.4	145	629
41	0 6 2	66.77	1.399	196	520
42	4 2 2	68.11	1.375	441	933
43	3 1 9	68.21	1.374	47	103
44	1 5 7	68.91	1.361	30	46
45	1 3 11	69.04	1.359	839	1,006
46	3 3 7	69.08	1.357	50	57
47	1 1 13	71.85	1.313	18	156
48	3 5 1	74.42	1.274	98	174
49	0 6 6	75.08	1.264	1,102	830
50	2 6 0	75.1	1.263	1,376	1,042
51	2 2 12	75.34	1.26	1,567	1,404
52	4 2 6	75.4	1.259	2,485	2,382
53	1 5 9	76.17	1.249	41	179
54	3 5 3	76.21	1.248	10	49
55	3 3 9	76.33	1.246	12	70

56	3 1 1 1	77.28	1.233	528	448
57	2 4 1 0	77.47	1.231	230	230
58	4 0 8	77.66	1.228	282	256
59	2 6 4	78.65	1.215	213	316
60	0 2 1 4	78.86	1.213	234	331
61	0 4 1 2	79.22	1.208	2,064	3,081
62	4 4 0	79.3	1.207	3,235	4,557
63	3 5 5	79.75	1.201	356	402
64	1 3 1 3	79.82	1.2	15	18
65	1 7 1	82.16	1.172	92	103
66	5 1 1	82.63	1.167	136	185
67	4 4 4	82.8	1.165	187	246
68	2 0 1 4	82.86	1.164	283	346
69	1 7 3	83.9	1.52	6	30
70	1 1 1 5	84.25	1.148	53	238
71	5 1 3	84.37	1.147	1	5
72	1 5 1 1	84.94	1.141	465	506
73	3 5 7	84.98	1.14	41	43
74	3 3 1 1	85.1	1.139	423	403
75	1 7 5	87.37	1.115	212	186
76	3 1 1 3	87.76	1.111	9	10
77	5 1 5	87.84	1.11	185	221
78	0 0 1 6	88.03	1.108	5	5
79	2 6 8	89.1	1.098	352	445
80	4 2 1 0	89.39	1.095	221	222
81	5 3 1	90.38	1.086	116	198
82	3 5 9	91.91	1.071	17	136
83	1 3 1 5	91.98	1.07	24	203
84	5 3 3	92.11	1.069	2	19
85	1 7 7	92.56	1.066	18	96
86	5 1 7	93.03	1.061	12	31
87	4 4 8	93.2	1.06	404	747
88	0 8 8	94.5	1.049	862	940
89	4 0 1 2	95.05	1.044	1,400	2,236
90	1 5 1 3	95.33	1.042	19	37
91	4 0 1 2	95.36	1.041	756	1,445
92	3 3 1 3	95.49	1.04	9	17
93	5 3 5	95.57	1.039	166	309
94	3 7 1	97.81	1.022	59	135

95	0 8 4	97.98	1.021	65	107
96	1 1 17	98.12	1.019	380	500
97	2 4 14	98.35	1.018	449	450
98	1 7 9	99.52	1.009	1	1
99	3 7 3	99.56	1.008	9	14
100	4 6 2	99.58	1.008	209	333
101	2 2 16	99.76	1.007	359	547
102	3 1 15	99.91	1.006	25	39
103	5 1 9	100	1.005	3	5
104	3 5 11	100.61	1.001	319	433
105	5 3 7	100.82	0.999	13	19
106	3 7 5	103.09	0.984	217	323
107	0 4 16	103.62	0.98	128	182
108	6 0 2	103.93	0.977	108	179
109	1 3 17	106.03	0.964	371	422
110	5 5 1	106.03		109	123
111	2 6 12	106.63	0.96	813	941
112	4 6 6	106.69	0.959	1,224	1,438
113	0 2 18	106.85	0.959	207	248
114	6 2 0	107.04	0.957	669	802
115	1 5 15	107.71	0.954	31	48
115	5 5 3	107.84	0.953	1	1
116	1 7 11	108.44	0.949	324	482
117	3 7 7	108.48	0.949	34	48
118	0 8 8	108.66	0.947	155	188
119	5 1 11	108.94	0.946	384	408

Tabla 4. Datos de difracción de polvos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ en su fase M.

No. de pico	h k l	2θ	d (Å)	I_{obs} (cuentas)	I_{calc} (cuentas)
1	1 1 1	19.02	4.661	7,432	8,646
2	0 0 4	20	4.436	3,107	2,695
3	0 2 2	23.42	3.795	3,958	3,277
4	1 1 3	23.76	3.741	4,126	3,809
5	1 1 5	31.25	2.86	1,910	2,598
6	2 0 2	31.92	2.801	1,696	1,467
7	1 3 1	35.83	2.504	1,339	1,373
8	0 2 6	37.18	2.416	130	127
9	2 2 0	37.19	2.415	131	125

10	1 3 3	38.68	2.326	989	748
11	1 1 7	40.15	2.244	864	892
12	0 0 8	40.65	2.217	390	366
13	2 2 4	42.58	2.121	1,112	790
14	0 4 0	43.05	2.099	1,956	3,215
15	2 0 6	43.27	2.089	4,331	5,345
16	1 3 5	43.92	2.059	679	605
17	3 1 1	47.69	1.944	450	311
18	0 4 4	47.9	1.897	371	399
19	1 1 9	49.93	1.825	466	476
20	3 1 3	49.98	1.823	471	449
21	1 3 7	50.96	1.79	391	171
22	3 1 5	54.36	1.686	440	530
23	2 4 2	54.58	1.68	408	501
24	0 2 10	56.24	1.634	139	142
25	2 2 8	56.27	1.635	716	686
26	1 5 1	57.21	1.609	522	449
27	3 3 1	57.41	1.604	242	182
28	1 5 3	59.24	1.558	468	435
29	1 3 9	59.39	1.555	252	221
30	3 3 3	59.44	1.554	257	233
31	1 1 11	60.47	1.53	288	414
32	3 1 7	60.51	1.529	286	326
33	0 4 8	60.69	1.525	124	165
34	2 0 10	60.87	1.52	242	323
35	2 4 6	62.68	1.49	2,761	6,133
36	0 0 12	62.8	1.478	803	1,230
37	4 0 0	62.9	1.476	823	1,259
38	0 0 12	62.98	1.474	399	473
39	4 0 0	63.07	1.473	409	532
40	1 5 5	63.18	1.47	367	509
41	3 3 5	63.38	1.466	274	312
42	4 0 4	66.72	1.401	160	207
43	0 6 2	67.71	1.383	99	300
44	4 2 2	68.08	1.376	251	397
45	3 1 9	68.19	1.374	163	221
46	1 5 7	68.86	1.636	261	233
47	1 3 11	69	1.36	202	219
48	3 3 7	69.05	1.359	192	178

49	1 5 7	69.06	1.358	130	115
50	1 1 13	71.82	1.313	125	151
51	3 5 1	74.37	1.289	199	93
52	0 6 6	75.01	1.265	29	213
53	2 6 0	75.03	1.264	30	204
54	2 2 12	75.31	1.261	96	231
55	4 2 6	75.37	1.259	104	235
56	1 5 9	76.11	1.249	225	207
57	3 5 3	76.16	1.248	230	199
58	3 3 9	76.29	1.247	121	103
59	3 1 11	77.47	1.231	49	99
60	4 0 8	77.63	1.229	95	183
61	2 6 4	78.58	1.216	43	119
62	0 2 14	78.83	1.213	152	250
63	0 4 12	79.17	1.209	828	1,404
64	4 4 0	79.26	1.208	860	1,219
65	3 5 5	79.69	1.202	248	190
66	1 3 13	79.78	1.201	101	72
67	1 7 1	82.08	1.173	84	60
68	5 1 1	82.6	1.167	113	147
69	4 4 4	82.76	1.165	38	79
70	2 0 14	82.82	1.164	85	125
71	1 1 15	84.21	1.149	67	90
72	5 1 3	84.34	1.147	76	75
73	1 1 15	84.47	1.146	33	17
74	1 5 11	84.88	1.141	219	137
75	3 5 7	84.93	1.14	201	122
76	3 3 11	85.06	1.139	95	85
77	1 7 5	87.29	1.116	70	17
78	3 1 13	87.72	1.111	35	36
79	5 1 5	87.81	1.11	45	45
80	0 0 16	88.01	1.108	26	27
81	0 6 10	89.01	1.099	4	14
82	2 6 8	89.03	1.098	76	250
83	4 2 10	89.35	1.095	11	42
84	5 3 1	90.33	1.086	115	134
85	3 5 9	91.85	1.072	172	119
86	1 3 15	91.94	1.071	67	49
87	5 3 3	92.06	1.07	77	73

88	1 7 7	92.47	1.066	45	57
89	5 1 7	92.99	1.062	23	42
90	4 4 8	93.15	1.06	19	77
91	0 8 0	94.4	1.05	474	538
92	4 0 12	95.01	1.045	1,049	810
93	1 5 13	95.27	1.042	149	164
94	3 3 13	95.44	1.041	40	43
95	5 3 5	95.53	1.04	55	58
96	3 7 1	97.72	1.023	38	97
97	0 8 4	97.88	1.021	10	42
98	1 1 17	98.08	1.019	71	145
99	2 4 14	98.3	1.02	18	90
100	1 7 9	99.43	1.01	43	85
101	3 7 3	99.47	1.009	46	95
102	4 6 2	99.51	1.008	10	25
103	2 2 16	99.71	1.007	23	54
104	3 1 15	99.87	1.006	28	47
105	5 1 9	99.95	1.005	33	66
106	3 5 11	100.55	1.001	174	80
107	5 3 7	100.77	0.999	32	19
108	3 7 5	102.99	0.984	78	91
109	2 8 2	103.17	0.983	18	66
110	0 4 16	103.56	0.98	7	27
111	6 0 2	103.88	0.978	33	37
113	5 5 1	105.96	0.965	220	144
114	1 3 17	105.97	0.964	110	70
115	2 6 12	106.54	0.961	78	318
116	4 6 6	106.61	0.96	91	227
117	0 2 18	106.79	0.959	79	142
118	6 2 0	106.99	0.958	110	235
119	1 5 15	107.64	0.954	160	133
120	5 5 3	107.77	0.953	183	101
121	3 3 15	107.82	0.953	45	26
122	5 3 9	107.9	0.952	53	37
123	1 7 11	108.34	0.95	83	67
124	3 7 7	108.38	0.949	55	47
125	0 8 8	108.54	0.948	10	35
126	5 1 11	108.88	0.947	80	90