



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIOS EN EL SISTEMA Li-TaO₃ - NiO

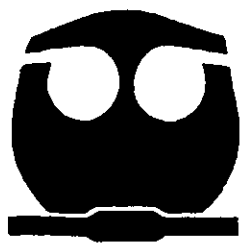
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C A

P R E S E N T A :

GREYS VEGA FLORES



28/11/73

MEXICO, D. F.



EXCELENCIA ACADÉMICA FACULTAD DE QUIMICA

1999



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE Q. MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI

VOCAL M. en C. MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN

SECRETARIO Q. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ

1º SUPLENTE Dra. MA. DE LOURDES CHAVEZ GARCÍA

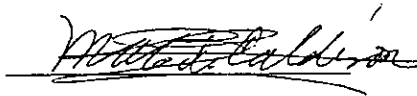
2º SUPLENTE M en C. MARGARITA CHAVEZ MARTINEZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de rayos X. Departamento de Química Analítica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. Ciudad Universitaria.

ASESOR:

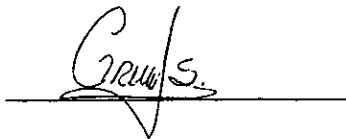
M en C. MARÍA ASUNCIÓN CASTELLANOS ROMÁN



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'María Asunción Castellanos Román', written over a horizontal line.

SUSTENTANTE:

GREYS VEGA FLORES



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Greys Vega Flores', written over a horizontal line.

Alex Plant 1° por tus locuras y tus sueños.

Liliana Q. por dejarme ver que la sencillez en una persona la hace más brillante.

lv por hacer agradables los regresos a casa y a los de su lab. Marcos, Victor y Alex por regalarme café en las frías mañanas del posgrado.

Mauricio, Raúl, Daniel, Rodrigo, Omar y Luis por los recuerdos.

Al mejor anfitrión Rafa. Rulox y el buen humor, Estela, Raúl, Ana, Victor, Caro, Acely, Dulce, Luis por las fiestas, los bailes y los tequilas.

Emilio, Alfredo, Liliana, Alex, Angel, Kenia, Gaby, Blanca, Edgar, Cosette, Ubaldo por las clases y los laboratorios compartidos.

Jorge por hacer amenas las prácticas de bicho.

Samanta, Hilda, Nina, Ernesté, Gonzalé, Mirna y Blanca por compartir una de las experiencias más bonitas de mi vida.

Ricardo el deportista.

Alfredo mi nuevo amigo.

Julio por mostrarme como con el esfuerzo y el trabajo se puede salir adelante.

Mis amigos del CCH Beto y Laura.

Yarita y los museos recorridos.

Los del puesto de Biomédicas

Los que me faltaron y

A los que defienden la diversidad de la Universidad.

Para aquel que algún día lea estas páginas sepa que esta tesis ha vivido de todo, desde una explosión en Biomédicas hasta una huelga interminable.

Pero bien, por fin terminé, y con todo lo que ha sucedido he aprendido mucho y es momento de agradecer a quienes han creído en mí y me han brindado su ayuda o quien simplemente con una sonrisa que me alegro el día.

Primeramente a las personas que más me quieren en el mundo: mi mamá Lupita y mi papá Manuel. A

Mis multifacéticos y enigmáticos hermanos que han estado conmigo en las buenas y en las malas todos estos años: Conchita, Leonardo y Manolo.

A Carlos R.M.

Los besos de chocolate: Carlitos.

La maestra Mary por abrirme las puertas a la química de los sólidos y brindarme su confianza.

Sonia por esperarme a que terminaran mis reacciones apoyándome siempre y revolviendo mis múltiples dudas.

Cecilia por ayudarme con los difractogramas y recordar siempre todo lo que ya había hecho, en ocasiones hasta más que yo.

Siul por mostrarme la belleza del cielo.

Gerardo por todo lo que hemos compartido y me has enseñado a ver las cosas con un enfoque diferente.

Marina, Anel y Citlalli mis amigas desde el principio en esta aventura que emprendimos juntas en el mundo de la Química.

Jorge Luis por enseñarme que siempre es mejor sonreír, aún en los momentos más difíciles.

Jorge, Rina e Isaias mis amigos por todo lo que nos hemos apoyado.

Gerardo B. Por ser mi primer guía en la Facultad de Química.

Horacio por lo mucho que me has ayudado.

INDICE

	PÁG.
INTRODUCCIÓN	1
- OBJETIVO	1
Capítulo 1	ANTECEDENTES.
1.1 Óxidos metálicos	2
1.2 Estructura tipo cloruro de sodio.	3
1.3 Óxidos complejos	4
1.3.1 Síntesis de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$	5
1.3.2 Óxidos complejos de litio y un metal de transición	6
1.4 Generalidades sobre los reactivos utilizados	
1.4.1 Pentóxido de tántalo, Ta_2O_5	7
1.4.2 Carbonato de litio, Li_2CO_3	8
1.4.3 Óxido de litio, Li_2O .	8
1.4.4 Óxido de níquel, NiO	9
1.4.5 Óxidos de litio y tántalo	
1.4.5.1 LiTaO_3	10
1.4.5.2 Li_3TaO_4	10
1.5 Diagramas de fase.	
1.5.1 Polimorfismo.	14
1.5.2 Regla de las fases.	15
1.5.3 Sistemas de una componente.	16
1.5.4 Sistema de dos componentes.	18
1.5.5 Relaciones de fase complejas	19
1.5.6 Compuestos intermedarios	20
1.6 Soluciones sólidas.	21
1.6.1 Solución sólida intersticial	22

1.6.2	Solución sólida substitucional	23
1.7	Radios iónicos.	24
1.8	Difracción de rayos x por el método de polvos.	25
1.8.1	Producción de los rayos X para la difracción.	26
1.8.2	Tubo de rayos X	27
1.8.3	Ley de Bragg	28
1.8.4	Aplicaciones de la difracción de rayos x polvos.	
	Por el método de polvos	29
1.8.4.1	Métodos de identificación	30
1.8.4.2	Ventajas del método de polvos	31
1.8.4.3	Limitaciones del método de polvos	31
1.9	Síntesis cerámica.	32

Capítulo 2 PARTE EXPERIMENTAL.

2.1	Diseño experimental	34
2.1.1	Síntesis del reactante Li_3TaO_4	36
2.1.2	Síntesis de las composiciones del sistema.	37
2.1.3	Normas de seguridad	39
2.1.4	Material	40
2.1.5	Equipo utilizado	42

Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1	Síntesis de LiTaO_3	41
3.2	Síntesis de Li_3TaO_4	41
3.3	Resultados de la elaboración del diagrama de fases.	50
3.3.1	Solución sólida de Li_3TaO_4 , $0.0050 \leq X \leq 0.0270$	51
3.3.2	Mezcla de G + $\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$, $0.0270 < X < 0.11109$	54
3.3.3	Nueva fase encontrada en el sistema $\text{Li}_3\text{NiTa}_2\text{O}$ (G)	57
3.3.4	Mezcla de G + M, $0.11109 < X < 0.3333$	61
3.3.5	Compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), $X=0.3333$	61

3.3.6 Mezcla de M +NiO, $0.3333 < X \leq 0.9245$	66
3.4 Diferencias entre la reactividad de los polimorfos cúbico y tetragonal de Li_3TaO_4	70
3.5 Observaciones generales	73

Capítulo 4 CONCLUSIONES.

APÉNDICE A:

TABLA 1: Tratamientos térmicos de las composiciones estudiadas en el sistema binario $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$.	73
---	----

TABLA 2: Tratamientos térmicos de las composiciones estudiadas en el sistema binario $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ utilizando el polimorfo cúbico de Li_3TaO_4 .	75
---	----

APÉNDICE B: Distancias interplanares del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).	76
---	----

APÉNDICE C: Tablas de las distancias interplanares más importantes de los compuestos utilizados	77
--	----

APÉNDICE D: Límites máximos de impurezas de Li_2CO_3	78
---	----

BIBLIOGRAFÍA.	79
----------------------	----

INTRODUCCIÓN

El estudio del sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$ forma parte de la línea de investigación de Cristalografía de Óxidos Complejos, que se desarrolla en el Laboratorio de Rayos X del Departamento de Química Analítica en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Dentro de esta línea, se han sintetizado más de 30 nuevos óxidos, con estructura tipo sal gema o relacionadas, algunos exhiben propiedades tecnológicas interesantes ya sea eléctricas, magnéticas u ópticas.

Actualmente se sabe que algunos óxidos complejos de litio, tántalo, antimonio y/o niobio, poseen características físicas de gran interés para la ciencia y la tecnología modernas. El LiTaO_3 por ejemplo es ampliamente usado por sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas y electroópticas (Joo et al, 1987). Por su parte, el Li_3TaO_4 es un buen material luminiscente, ferroeléctrico y optoelectrónico (Salcedo L.C. 1995).

En la bibliografía se reporta que los iones Li^+ , Ta^{5+} y Ni^{2+} tienen radios similares, por lo que se espera que se puede favorecer la reacción química en estado sólido para la formación de óxidos complejos nuevos, como se comprobó cuando las fases cúbicas de Li_3TaO_4 y NiO reaccionaron para formar el compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (Fletcher, J.G., et al., 1994).

OBJETIVO:

El objetivo de esta tesis es elaborar el diagrama de fases binario X - T correspondiente al sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$ mediante reacciones químicas en estado sólido y la subsecuente caracterización de los productos por Difracción de Rayos X por el método de polvos para investigar las relaciones de fase que posiblemente existen en este sistema, la influencia del polimorfismo de Li_3TaO_4 , si se generan otros óxidos nuevos, sus regiones de estabilidad, soluciones sólidas o bien zonas de mezcla.

1.1 ÓXIDOS METÁLICOS.

La característica sobresaliente de los metales de transición es que presentan un grado alto de valencia variable. Pueden formar una gran variedad de óxidos desde los monóxidos divalentes a los moleculares MO_4 ($M= Ru, Os$) en los cuales los metales tienen un estado de oxidación formal de 8.

La mayoría de los monóxidos tienen la estructura tipo sal de roca, los dióxidos presentan más variaciones, casi todos presentan la estructura tipo rutilo o alguna relacionada con ésta.

El interés en este tipo de compuestos está en el extraordinario intervalo de propiedades físicas y químicas mostradas por estos óxidos engañosamente sencillos. Un ejemplo de esto está dado por sus colores: TiO (negro), VO (gris), CrO (negro), MnO (verde), FeO (negro), CoO (gris), NiO (verde), CuO (negro).

En general, los óxidos de los metales de transición son muy interesantes porque tienen orbitales d incompletos y por esta razón presentan una amplia variedad de propiedades físicas.

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, por ejemplo, los orbitales d de Ti son grandes y polarizados, pero a medida que nos movemos a lo largo del periodo hacia el Ni estos orbitales se hacen progresivamente más localizados sobre el metal. (Adams D.M 1974).

1.2 ESTRUCTURA TIPO CLORURO DE SODIO.

La estructura del cloruro de sodio es también llamada sal de roca o sal gema. La celda unitaria es cúbica y la estructura está formada por una red centrada en las caras (F) ya sea de iones Na^+ o de iones Cl^- . Cada ion sodio está rodeado por otros seis iones cloruro equidistantes situados en los vértices de un octaedro y de la misma manera cada ion cloruro está rodeado por seis iones sodio; se dice que la coordinación es 6:6.

Otra forma de visualizar esta estructura es considerarla como un empaquetamiento cúbico compacto (ecc) de iones cloruro en el que los iones de sodio ocupan todos los huecos octaédricos. La celda unitaria convencional de ordenamiento es un cubo centrado en las caras (F), las capas con empaquetamiento compacto de iones Cl^- son perpendiculares a una diagonal en el cuerpo del cubo.

La estructura del NaCl se puede describir en términos de octaedros $[\text{NaCl}_6]$ que comparten aristas. Un octaedro tiene 12 aristas, y cada una forma parte de dos octaedros en la estructura del NaCl (fig1.2). La celda unitaria del NaCl cuenta con 4 octaedros $[\text{NaCl}_6]$. En un punto dado pueden unirse seis octaedros como máximo. (Smart L.& Moore 1995).

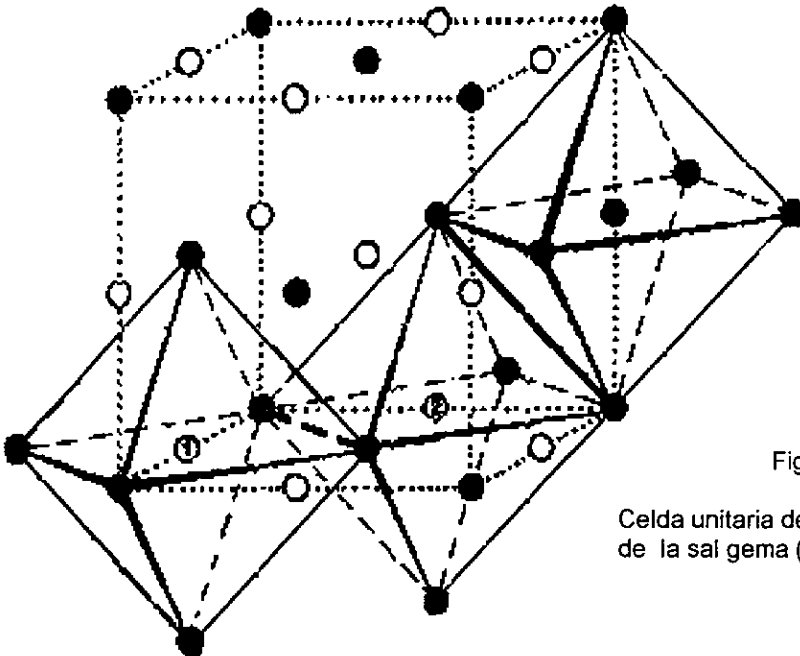


Fig. 1.2

Celda unitaria de la estructura de la sal gema (West A. R. 1984).

1.3 ÓXIDOS COMPLEJOS.

Los óxidos complejos pueden ser considerados como agrupamientos de iones de dos (o más) metales y iones O^{2-} .

Se pueden distinguir 2 clases principales a partir de su estructura cristalina:

I.- Las posiciones de los átomos son las mismas (o esencialmente las mismas) que en los óxidos binarios.

A) En la mayor parte de los óxidos binarios en que todos los átomos metálicos se encuentran en el mismo estado de oxidación, el entorno de todos los átomos del metal es el mismo o aproximadamente el mismo. En los óxidos complejos con dicha estructura pueden tener un arreglo al azar de átomos de 2 o más metales (estructura estadística) o una disposición regular (superestructura).

B) Si el óxido binario contiene el metal en 2 estados de oxidación pueden haber entornos apreciablemente diferentes de 2 clases de ion metálico como, por ejemplo en Pb_3O_4 , (coordinación 3 y 6 del Pb (II) y Pb (IV) o Eu_3O_4 (coordinación 6 u 8 de Eu (III) y Eu(II)). Tales estructuras son también posibles para los óxidos complejos, presentándose ordinariamente la estructura regular (como la del óxido binario) en vez de la estadística.

II. - En algunas estructuras de óxidos complejos los entornos de las distintas clases de iones metálicos son tan diferentes que la estructura no es posible para un óxido binario. La diferencia de tamaño entre los iones, necesaria para la estabilidad de la estructura puede ser muy grande (como en las estructuras de perovskita y relacionadas) o los dos (o más) estados de oxidación requeridos para el equilibrio puede no ser posible para uno de los metales (Wells A.F. 1975).

1.3.1 SÍNTESIS DE $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

En 1994 fue sintetizado el primer óxido complejo de litio, níquel y tántalo $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) (fig. 1.3.1) durante una búsqueda de óxidos cuaternarios de tántalo (V), antimonio (V), niobio (V) y elementos de transición que pudieran adoptar una estructura tipo sal gema.

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ tiene una superestructura tipo sal de roca, donde $a=8.4259(3)\text{Å}$, $b=5.9073(3)\text{Å}$ y $c=17.7329\text{Å}$. Grupo espacial Fddd. La estructura consiste en un empaquetamiento compacto de iones óxidos, donde el Ta ocupa un conjunto de sitios octaédricos aislados y existe otro conjunto de octaedros con ocupación estadística de Li y Ni.

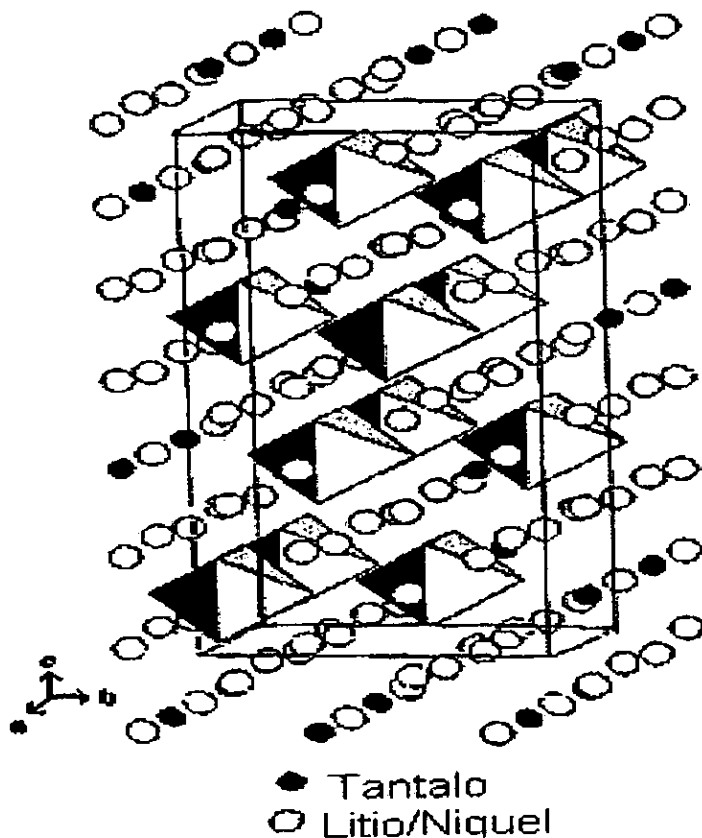


Fig. 1.3.1

Estructura cristalina de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ mostrando octaedros aislados de Ta_2O_5 (Fletcher et al. 1994).

Esta nueva estructura podría ser una estructura básica para nuevos conductores de iones Li^+ o mezclas de conductores, modificando su composición para introducir iones Li^+ en las vacantes en la estructura.

Se comprobó que tiene una estabilidad térmica en el intervalo de temperaturas de 25°C a 1300°C . El estudio de sus propiedades eléctricas se hizo a través de mediciones de su conductividad eléctrica empleando la técnica de impedancias complejas, CA. Se encontró que se comporta como un semiconductor muy modesto con una conductividad de (CA) 4×10^{-6} a 300°C y energía de activación de 0.77 eV , el desorden en los sitios ocupados con Li^+ es por consiguiente estático y no produce niveles significativos de conductividad de Li^+ (Fletcher, J.G, et al., 1994).

1.3.2 OXIDOS COMPLEJOS DE LITIO Y UN METAL DE TRANSICIÓN

Los óxidos complejos que contienen litio y un metal de transición con una estructura relacionada a la tipo sal de roca, son de gran interés para ser utilizados por ejemplo como cátodos de intercalación para baterías avanzadas de litio. Una muestra importante de este comportamiento es Li_xCoO_2 , donde el contenido de Li_x puede ser variado.

Para mantener el balance de carga, el estado de oxidación de Co varía de $3+$ a $4+$. Consecuentemente, Li_xCoO_2 es un conductor mixto de iones de Li^+ y electrones.

Un requerimiento importante para que un material sea un conductor iónico es que su estructura cristalina se debe caracterizar por ocupaciones parciales de los sitios de iones móviles. Esto significa que existan bastantes sitios disponibles para que los iones móviles puedan moverse dentro de la red (Mather, G., et al, 1995) .

1.4 GENERALIDADES SOBRE LOS REACTIVOS UTILIZADOS.

1.4.1 PENTÓXIDO DE TANTALO, Ta₂O₅.

Punto de fusión 1880°C,
Es un polvo blanco.

El pentóxido de tántalo reacciona lentamente con ácido fluorhídrico caliente pero es insoluble en agua y en la mayoría de las soluciones ácidas y alcalinas. Para propósitos analíticos, puede ser disuelto por fusión con hidróxidos alcalinos, carbonatos alcalinos y piro sulfato de potasio.

El Ta₂O₅ presenta varios polimorfos, los cuales están registrados en el Archivo de Patrones de Difracción por polvos (The Powder Diffraction File, PDF) que se resumen en la tabla 1.4.1. La fase tetragonal se obtiene a 950°C. La fase ortorrómbica cambia a una temperatura de 1360°C, mediante una transición reversible, en α - tetragonal. La fase triclinica se obtiene calentando a 1775°C durante 6 horas y después de un enfriamiento brusco (Greenwood 1987).

NÚM. DE TARJETA DEL PDF	SISTEMA CRISTALINO	PARÁMETROS DE CELDA (Å)
18-1304	pseudotetragonal	a=3.65, c=3.87
21-1198	triclinico	a=3.801, b=3.785, c= 35,74
21-1199	tetragonal	a=3.81, c=36.09
• 25-922	ortorrómbico	a=6.198, b=4.29, c=3.88
27-1447	monoclinico	a=3.79, b=3.81, c=35.73
33-1390	triclinico	a=5.385, b=5.384, c=35.947
33-1391	monoclinico	a=5.375, b=5.379, c=35.984
35-1193	Fase α	Sin datos de celda

Tabla 1.4.1 Polimorfos de Ta₂O₅ registrados en el PDF.

La toxicidad de los compuestos de tántalo depende de su solubilidad. El pentóxido de tántalo es pobremente absorbido (Kirt - Othmer 1997).

- *polimorfo utilizado en este trabajo de tesis.*

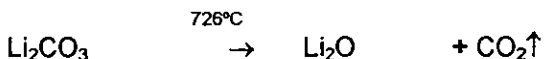
1.4.2 CARBONATO DE LITIO, Li_2CO_3 .

PDF : * 22-1141 + zabuyelita, sin.
Polvo blanco, alcalino

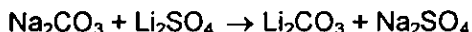
Sistema Monoclínico.

Los carbonatos del grupo 1 son muy estables y funden antes de su eventual descomposición en óxidos, a temperaturas cercanas a 1000 °C. El Li_2CO_3 es considerablemente el menos estable del grupo y se descompone más fácilmente.

El carbonato de litio se utiliza como materia prima en reacciones donde se generan muchas otras sales de litio, incluyendo el hidróxido. La descomposición del carbonato ocurre por arriba de 726°C (Kirk-Othmer 1997).



El carbonato de litio es producido industrialmente mediante la reacción del carbonato de sodio y el sulfato de litio.



1.4.3 ÓXIDO DE LITIO, Li_2O .

PDF : 12-254

sistema cúbico

a= 4.6114 Å

Polvo color blanco.

Los óxidos M_2O (M = Li, Na, K, Rb) tienen una estructura tipo antifluorita, como muchos de los correspondientes sulfuros, selenuros y telurios. Esta estructura es semejante al CaF_2 , pero los sitios ocupados por los cationes y los aniones están intercambiados, de tal manera que M reemplaza a F y O reemplaza al Ca en la estructura.

Li_2O puede ser preparado por calentamiento de hidróxido de litio a 800°C bajo vacío o por descomposición térmica del peróxido Li_2O_2 . El óxido de litio es muy reactivo con el dióxido de carbono y agua. Es corrosivo (Lee J.D. 1994).

1.4.4 ÓXIDO DE NÍQUEL.

Se conocen al menos 3 formas:

PDF: 4-0835 Bunsenita sin

P.F. 1984°C, sistema cúbico $a = 4.1769 \text{ \AA}$ $D_x = 6.806 \text{ g/cm}^3$

Cristales color verde oscuro. Es insoluble en H₂O, soluble en ácidos y soluciones amoniacales.

Tiene una estructura tipo NaCl, con los iones óxido formando un empaquetamiento cúbico compacto con los huecos octaédricos ocupados por Ni²⁺ y todos los espacios tetraédricos vacíos.

El óxido de níquel verde, libre de níquel metálico, puede ser formado por la descomposición térmica de carbonato de níquel.



PDF: 44-1159 Romboidal (Hex) $a = 2.9552 \text{ \AA}$ $c = 7.2275 \text{ \AA}$

Este polimorfo de NiO es color verde pálido. Tiene picos muy intensos de DRX. Para una buena cristalización, es recocido a 1300°C por 5 horas y luego templado.

NiO no-estequiométrico, no se encuentra en el Powder Diffraction File (PDF).

El óxido de níquel negro, NiO, una forma microcristalina, resulta de la calcinación del carbonato o nitrato a 600°C. No está completamente caracterizado. Es un producto que contiene típicamente más oxígeno que su fórmula indicada, 76-77% peso de níquel comparado con la forma verde la cual tiene 78.5 % de contenido de níquel, este resultado se debe a la adsorción química de oxígeno sobre la superficie de los defectos del cristal. El óxido de níquel verde y negro son usados en la industria cerámica para la fabricación de ferritas y colorantes inorgánicos (Kirk-Othmer 1997).

1.4.5 ÓXIDOS DE LITIO Y TÁNTALO.

1.4.5.1 TRIÓXIDO DE LITIO Y TÁNTALO, LiTaO_3

PDF: 29-9836 LiTaO_3

La estructura cristalina es parecida a la de la perovskita. Exhibe una gran polarización espontánea y una alta temperatura de Curie ($T_c = 680^\circ\text{C}$).

Es un material ampliamente usado debido a sus propiedades piezoeléctricas, piroeléctricas, y electroópticas (Joo, et al, 1987).

El LiTaO_3 tiene varias aplicaciones en dispositivos electrónicos tales como un filtro de onda acústica superficial (Surface Acoustic Wave, SAW) generadores armónicos secundarios (Second Harmonic Generators, SHG), guías de onda y en los espectrofotómetros de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer donde el LiTaO_3 es utilizado como detector de alta linealidad.

Los monocristales se producen por la técnica convencional de Czochralski, de un fundido a partir de Li_2CO_3 y Ta_2O_5 . (Kirk-Othmer 1997).

1.4.5.2 TETRAÓXIDO DE LITIO Y TÁNTALO (V), Li_3TaO_4

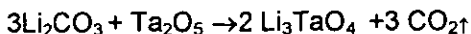
PM=265.7

Se han reportado varios polimorfos en la literatura, aquí se hace un pequeño resumen de esos trabajos:

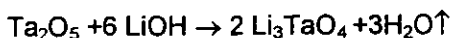
- **LAPICKY Y SIMANOV** (1953)

Reportaron el polimorfo cúbico con los siguientes parámetros
 $a = 4.2035 \pm 16 \text{ \AA}$, ($= 8.407?$) $Z = 1$, $D_m = 5.93 \text{ g/cm}^3$, $D_x = 5.985 \text{ g/cm}^3$.

Este polimorfo puede ser sintetizado por la siguiente reacción química en estado sólido:



o bien por fusión



- **GRENIER. J.C, MARTIN C. Y DURIF A.** (1964)

Obtuvieron la forma cúbica tipo NaCl a una temperatura < 700°C, con

$$a = 4.214 \pm 0.005 \text{ \AA} \quad z = 1$$

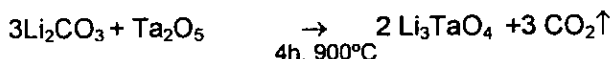


Posteriormente hicieron una calcinación a 1000°C, donde ocurre una transformación rápida a una forma tetragonal, los nuevos parámetros de red:

$$a = 6.055 \text{ \AA} \pm 0.005 \text{ \AA} \quad c = 16.76 \pm 0.03 \text{ \AA} \quad Z = 8.$$

- **BLASSE G.** (1964)

Encontró una fase pseudotragonal, a 900°C, con los parámetros de red $a = 6.01 \text{ \AA}$, $c = 16.6 \text{ \AA}$.



La estructura de Li_3TaO_4 está basada en un orden 3:1 de Li^+ y Ta^{5+} con una red de iones derivada de la estructura tipo sal de roca. Su celda unitaria contiene 8 fórmulas por celda. La posición de iones Ta^{5+} son las que se ilustran en la siguiente figura.

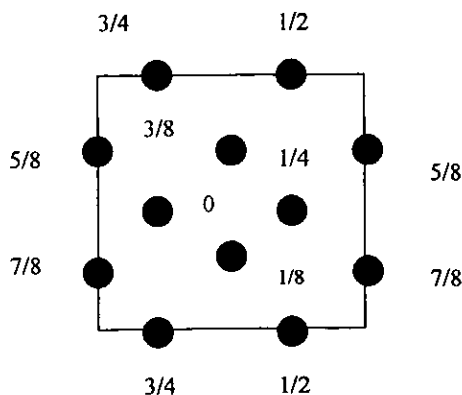


Fig.1.4.5.2 Proyección idealizada de la estructura de Li_3TaO_4 sobre el plano (001).

Los círculos representan los iones pentavalentes (Blasse, G. 1954).

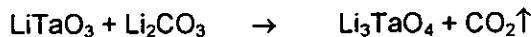
- **MARTHEL L.C Y ROTH R. S.** (1981)

Encontraron que el Li_3TaO_4 es, trimórfico, con la primer transición de fase cerca de 900°C , la segunda $\approx 1425^\circ\text{C}$ y con un punto de fusión para Li_3TaO_4 en $\approx 1525^\circ\text{C}$. No indica el tipo de celda en cada transición.

- **ZOCCHI M. Y GATTI M. Y SANTORO A. ROTH R** (1983).

Con el propósito de verificar, completar y refinar el modelo de Blase para la fase pseudotetragonal (fase β) y resolver la estructura de la fase formada a alta temperatura (fase α). Se utilizaron las técnicas de Difracción de neutrones de polvos y difracción de rayos X de monocristal para este estudio.

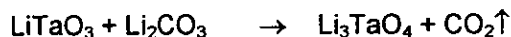
a) La fase β de Li_3TaO_4 fue preparado por la siguiente reacción:



- 1) 700°C , 20 horas
- 2) 800°C , 120 horas
- 3) 1000°C , 17 horas

La fase β o de baja temperatura tiene una simetría $\text{C}2/\text{c}$ y parámetros de red $a = 8.500(3)\text{Å}$, $b = 8.500(3)\text{Å}$, $c = 9.344(3)\text{Å}$, y $\beta = 117.05(2)^\circ$.

b) La fase α de Li_3TaO_4 fue preparado por la siguiente reacción:



- 1) 800°C , 16 horas
- 2) 1000°C , 23 horas
- 3) 1450°C , 2 horas

La fase de alta temperatura, o fase α , tiene la simetría del grupo espacial $\text{P}2$ y parámetros de red $a_h = 6.018(1)\text{Å}$, $b_h = 5.995(1)\text{Å}$, $c_h = 12.865(2)\text{Å}$, y $\beta_h = 103.53(2)^\circ$. Ambas estructuras son ordenadas. La fase β tiene una estructura tipo sal de roca con un orden 3:1 de iones Li^+ y Ta^{5+} . Estas estructuras pueden ser generadas de modificaciones de baja temperatura por medio de cambios de iones Ta^{5+} .

- **MARSH (1984)**

Sugiere que el grupo espacial de la fase α , reportada por Zocchi podría ser P2/n y no P2, después de hacer un refinamiento por el método de Rietved.

Se puede resumir de manera general que el compuesto Li_3TaO_4 presenta por lo menos 3 fases La fase cúbica encontrada por Lapicky y Grenier se forma a una temperatura menor de 700°C y presenta una transición de fase entre 900 y 1000°C ; la segunda fase es tetragonal, fue reportada por Grenier y Blase, pero los resultados de Zocchi sugieren que se trata más bien de una fase monoclinica centrada en las caras, ésta presenta un transición de fases en $\approx 1425^\circ\text{C}$; a la fase α monoclinica primitiva de Zocchi y un punto de fusión $\approx 1525^\circ\text{C}$.

Los polimorfos de Li_3TaO_4 utilizados este trabajo son:

- El polimorfo reportado por Grenier et al en 1964 como sistema tetragonal, PDF núm. 17-582.
- El polimorfo con sistema cúbico reportado por Lapicky A.V. y Ju.P. Simanov. $a=4.203 \text{ \AA}$, en el capítulo de resultados se habla de cómo se llegó a esta conclusión.

1.5 DIAGRAMAS DE FASE.

1.5.1 POLIMORFISMO

Los polimorfos son compuestos (o en algunos casos elementos) que tienen las mismas fórmulas iónicas o unidades repetitivas pero existen en dos o más fases cristalinas diferenciadas en el arreglo atómico (Ellis et al 1993).

Las modificaciones difieren no solo en el arreglo espacial de sus átomos, si no también en sus propiedades físicas y químicas. Las diferencias estructurales pueden comprender cualquier cosa desde una mínima variación en la orientación de las moléculas hasta una completa diferencia en el arreglo atómico. Las diferentes modificaciones de un compuesto son frecuentemente designadas por las letras griegas minúsculas α, β, \dots , por ejemplo las formas polimórficas de los minerales en la mayoría están dadas por nombres triviales: α -cuarzo, β -cuarzo, α -tridimita, β -cristobalita etc. que son polimorfos de SiO_2 .

La forma polimórfica que tomará un compuesto depende de su preparación y condiciones de cristalización: métodos de síntesis, temperatura, presión, tipo de disolvente, velocidad de enfriamiento o calentamiento, cristalización de una solución, fusión o fase gaseosa, y de la presencia de cristales semilla son algunos de los factores que pueden tener gran influencia.

En muchos casos una fase cristalina puede ser convertida en otra por el cambio de la temperatura o la presión. De una manera similar los procesos, tales como una transición de fase pueden involucrar un cambio repentino de la estructura, volumen, entropía u otra función termodinámica que permitan definir exactamente las condiciones de presión y temperatura (Müller U. 1992).

Los diagramas de fase son muy útiles para el estudio de nuevos materiales. La determinación del equilibrio de sus fases, sus transformaciones y la formación de soluciones sólidas. La aplicación de éstos es para verter y extraer la información necesaria para la predicción y diseño de nuevos materiales o de compuestos ya conocidos, ahorrando esfuerzo, trabajo, recursos materiales y humanos. Por lo que su uso e interpretación son de primordial importancia para entender las reacciones en el estado sólido, es decir, mediante una aplicación apropiada se puede conocer si ocurre o no reacción entre sólidos (Gutiérrez A. 1995).

1.5.2 REGLA DE LAS FASES

La regla fundamental en la que los diagramas de fases se basan es la Regla de las Fases, desarrollada por W.J.Gibbs y dada por la ecuación:

$$P + F = C + 2$$

P es el número de fases presentes en equilibrio, C es el número de componentes necesarias para describir el sistema y F es el número de grados de libertad o de variables independientes como temperatura, presión y composición de las fases presentes.

El número de fases en una muestra en el equilibrio son las porciones físicamente distintas y mecánicamente separables (en principio).

El número de componentes de un sistema es el número de constituyentes que pueden experimentar una variación independiente en las diferentes fases; alternativamente, es el número mínimo de constituyentes necesarios para describir completamente la composición de la fase presente.

El número de grados de libertad que un sistema requiere para que sea completamente definido es el número de factores como la temperatura, presión y composición de fases, es decir el número de estas variables independientes para que el sistema sea completamente definido.

El estado de equilibrio es siempre el que tiene la energía libre mínima $\Delta G=0$. En sistemas condensados es muy difícil alcanzar el equilibrio y muchas veces no se obtiene debido a que la movilidad atómica es limitada. Experimentalmente no es fácil asegurar si un sistema se encuentra en estado de equilibrio porque el proceso de reacción entre sólidos cristalinos ocurre generalmente en varias etapas y el acercamiento final al equilibrio puede ser muy lento, sin embargo hay varios criterios que se pueden seguir como:

- Usar diferentes materias primas para obtener el mismo producto.
- Mantener las variables de composición y temperatura constantes y observar si las fases o el conjunto de fases presentes en el sistema cambia con el tiempo.
- Cuando la velocidad de reacción es muy lenta se puede observar como se alcanza el equilibrio por diferentes caminos al obtener el mismo resultado.

Existen varios métodos de preparación para la determinación de los diagramas de fases, pueden dividirse en dos clase generales: Los métodos estáticos y los métodos dinámicos.

Los métodos estáticos son aquellos en donde la temperatura de la muestra se mantiene constante hasta que se alcanza el equilibrio; el más útil es el método de enfriamiento brusco (quenching method), ya que permite utilizar muestras muy pequeñas y sólo se aplica a sistemas donde los cambios son suficientemente lentos para prevenir transiciones durante el enfriamiento. Este método tiene una gran ventaja, ya que las fases sólidas a la temperatura de equilibrio pueden caracterizarse mediante el estudio de sus propiedades físicas y ópticas a temperatura ambiente.

Los métodos dinámicos son aquellos en donde se estudia el cambio de propiedades de las fases, causadas por el efecto de la temperatura, ya sea por un calentamiento o un enfriamiento uniforme (el más común es el Análisis Térmico Diferencial (ATD) que es adecuado para determinar la temperatura de los cambios de las fases y la temperatura de los puntos invariantes. (Trujillo T. S.1998)

1.5.3 SISTEMAS DE UN COMPONENTE.

Las variables independientes de un sistema monocomponente están limitadas a temperatura y presión porque la composición esta fijada.

De la regla de las fases se tiene que $P + F = C + 2 = 3$.

El sistema es bivariante ($F=2$), si una fase está presente. Es univariante ($F=1$) si dos fases están presentes. Es invariante si tres fases están presentes ($F=0$). En un diagrama de fases de un solo componente los ejes corresponden a las variables independientes, presión y temperatura.

Para un sistema monocomponente en los ejes se colocan las variables independientes, presión y temperatura como se muestra en la fig. Fig. 1.5.3. Las posibles fases son 2 modificaciones cristalinas o polimorfos X y Y, líquido y vapor. Cada una de estas fases ocupa una zona en el diagrama. Para describir un punto en una de estas zonas se tiene que asignar un valor a la presión y a la temperatura.

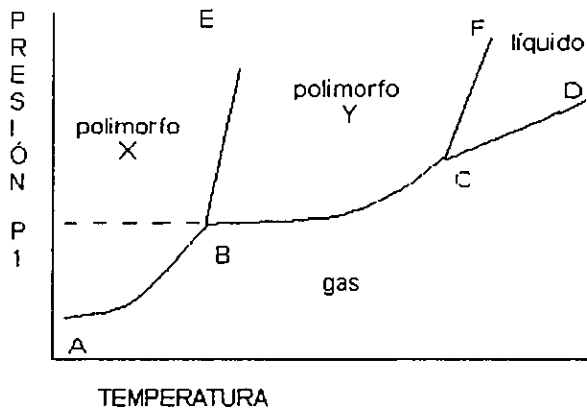


Fig. 1.5.3 Sistema monocomponente.

Cada región de estas fases puras está separada de la región de la fase vecina por curvas univariantes ($P=2$ y entonces $F=1$). Sobre estas curvas cuando se escoge un valor para la presión automáticamente se fija la temperatura.

Las curvas univariantes sobre el diagrama representan el siguiente equilibrio.

- BE Curva de transición para el polimorfo X y Y; ésta da el cambio de temperatura de transición con la presión.
- FC Cambio de punto de fusión del polimorfo Y con la presión
- AB, BC Curvas de sublimación para X y Y, respectivamente.
- CD curva de presión de vapor para el líquido.

Los cristales del polimorfo X no podrán nunca fundir directamente bajo condiciones de equilibrio porque la región de X y la de líquido nunca se encuentran sobre el diagrama.

Elevando la temperatura los cristales de X pueden sublimar a presiones por debajo de P_1 sufriendo un cambio de fase al polimorfo Y a presiones superiores a P_1 no puede fundir directamente.

Hay 2 puntos invariantes B y C para los cuales $P=3$ y $F=0$. Las 3 fases que coexisten al punto B son: polimorfo "X", polimorfo "Y" y vapor. Los puntos B y C son llamados punto triple.

1.5.4 SISTEMA DE DOS COMPONENTES.

Un sistema binario o de dos componentes tiene 3 variables independientes: presión, temperatura y composición. En la mayoría de los sistemas de interés para la química de estado sólido, se trabaja a presión atmosférica y no es tomada en cuenta la presión de vapor porque permanece baja para grandes variaciones de temperatura.

En estos casos se utiliza la Regla de las Fases Condensadas.

$$P + F = C + 1$$

El sistema más simple de este tipo es el que presenta solamente un punto eutéctico como el que se muestra en la fig.1.5.4. No se forman compuestos intermedios ni soluciones sólidas, sólo mezclas de los dos componentes.

A altas temperaturas, en el estado líquido, se forma un intervalo completo de una sola fase de solución líquida

A temperaturas intermedias, aparecen regiones de fusión parcial sobre el diagrama. Estas regiones contienen una mezcla de una fase cristalina y un líquido de diferente composición a la fase cristalina. (West 1984).

A temperaturas bajas aparece una zona de mezcla de las dos componentes A y B en estado sólido.

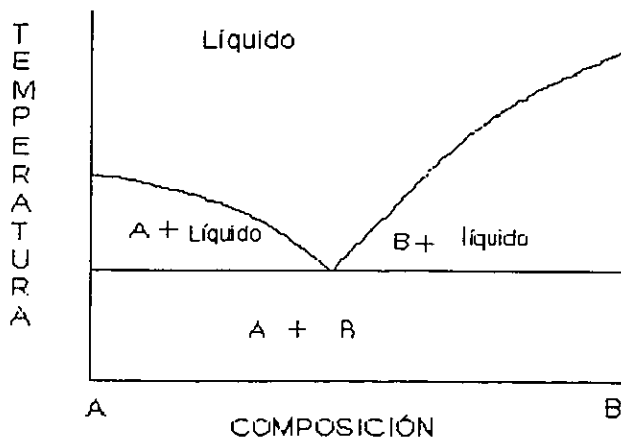


Fig. 1.5.4 Sistema de dos componentes con un eutéctico.

1.5.5 REACCIONES DE FASE COMPLEJAS.

Aunque los sistemas binarios no muestran una gran variedad de reacciones de fase, hay algunas que ocurren con gran frecuencia, se muestran en la figura 1.5.5.

El eutéctico y peritéctico, son muy comunes; otras como eutectoide y peritectoide, no son raras y las 3 restantes, monotectico, sintéctico y metatéctico se encuentran rara vez. Hay que notar que el sufijo -tectic- implica una o más fases líquidas reactantes, mientras -ectoide- se aplica a los casos donde todos son sólidos.

El eutectoide tiene la misma forma general como el eutectoide, excepto que todos los productos a la temperatura y presión invariante son sólidos.

Peritéctico o punto de fusión incongruente, como se le suele llamar a menudo, ocurre muy frecuentemente (Borg R., Dienes G.T., 1992).

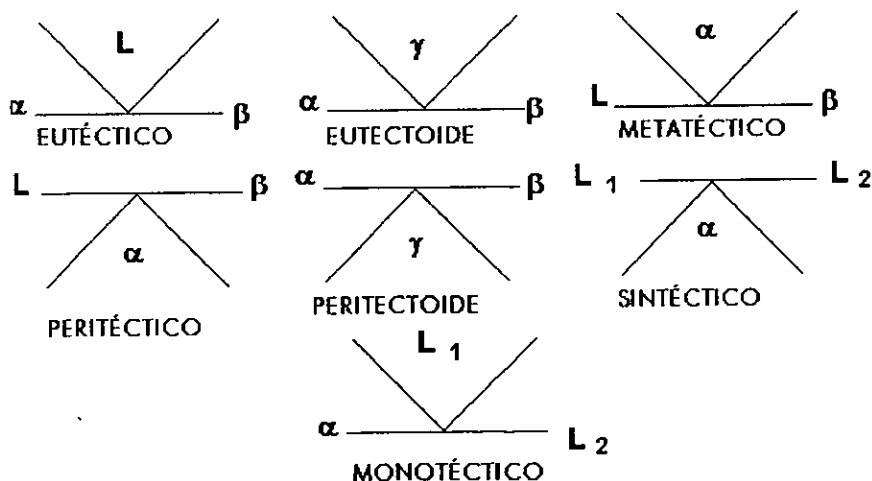


Fig. 1.5.5 Ilustración esquemática de varios puntos invariantes observados en sistemas binarios. α , β y γ son fases sólidas y L es líquido. Las temperaturas más elevadas se encuentran en la parte alta de la figura (Borg R., Dienes G.T., 1992).

1.5.6 COMPUESTOS INTERMEDIARIOS.

Los compuestos formados de dos o más componentes frecuentemente aparecen en un sistema y son llamados compuestos intermediarios. En un sistema binario estos compuestos están formados de varias proporciones de los componentes de un sistema. En la figura 1.5.6 el compuesto AB_2 está formado de el compuesto A y el compuesto B en la proporción molar de $\frac{1}{2}$; esto es, hay un átomo de A por cada dos átomos de B en el compuesto. Estos compuestos se clasifican según el comportamiento en su fusión. El compuesto AB_2 se llama compuesto de fusión congruente porque funde directamente al líquido de composición química idéntica que el compuesto cristalino (Bergeron and Risboud 1984).

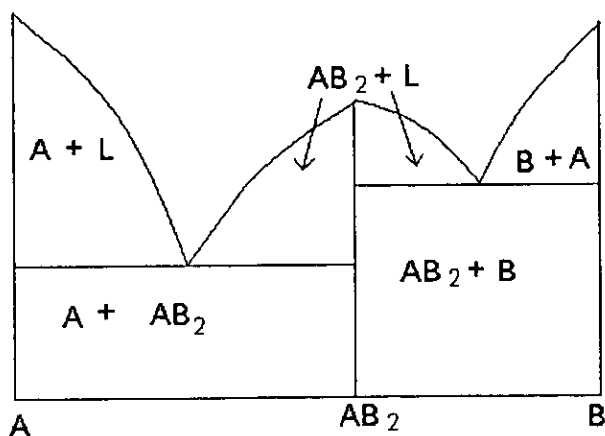


Fig. 1.5.6
Sistema binario
con un
compuesto
intermediario

1.6 SOLUCIONES SÓLIDAS.

Cuando existen soluciones sólidas, los sistemas binarios pueden mostrar completa miscibilidad, siendo este el sistema más simple (fig. 1.6), también puede haber diagramas con un mínimo o un máximo térmico. Estos puntos se conocen como "puntos indiferentes", puesto que no son realmente puntos invariantes, ya que en un punto invariante, se necesita que tres fases estén en equilibrio, pero en un sistema con una solución sólida continua, no puede haber más de dos fases: solución sólida y la solución líquida.

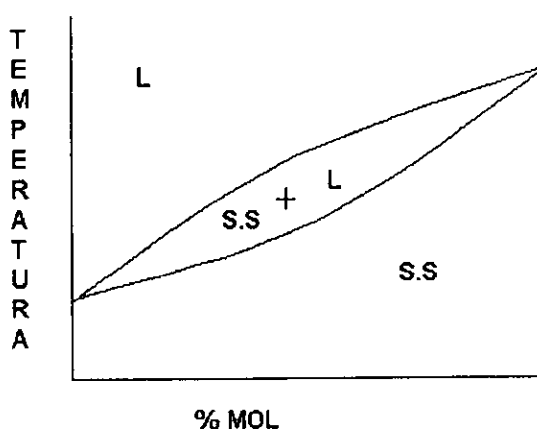


Fig. 1.6

Ejemplo de un diagrama de fases de una solución sólida.

Las soluciones sólidas son muy comunes en materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede contener una composición variable. A menudo, ciertas propiedades de materiales por ejemplo la conductividad, ferromagnetismo, son modificados por el cambio en la composición, de esta manera las soluciones sólidas formadas pueden tener un gran uso en el diseño de nuevos materiales que pueden tener propiedades específicas.

En una solución sólida los átomos del soluto están distribuidos en todo el cristal disolvente, y se mantiene la estructura cristalina del disolvente. Los átomos en solución pueden ser recibidos en dos formas distintas. Si ocupan posiciones intersticiales, se tiene una solución intersticial sólida. En caso contrario si se reemplazan los átomos del disolvente se llama solución sólida sustitucional al arreglo que resulta. La naturaleza del compuesto que se forma depende principalmente de los tamaños relativos de los átomos del disolvente y del soluto.

En sistemas que exhiben rangos completos de solución sólida, es esencial que los dos miembros finales sean isoestructurales, por ejemplo el caso de la solución sólida en el sistema $Al_2O_3-Cr_2O_3$.

En sistemas donde los dos iones que están reemplazando son de diferente tamaño, se encuentra usualmente que el ion más grande puede ser parcialmente reemplazado por uno más pequeño, pero es más fácil de hacerlo al contrario: reemplazar un ion pequeño por uno más grande.

En un sistema dado, no es usualmente posible predecir si se formará y cual será su composición. Esto se debe determinar experimentalmente bajo condiciones de equilibrio y son representados en el diagrama de fases adecuado, entonces las soluciones sólidas se formarán si tienen una energía libre menor que cualquier otra fase o conjunto de fases con la misma composición.

Bajo condiciones de no equilibrio, no obstante, y usando "chemie douce" y otras técnicas preparativas es a menudo posible preparar soluciones sólidas mucho más amplias que las existentes bajo condiciones de equilibrio.

1.6.1 SOLUCIÓN SÓLIDA INTERSTICIAL.

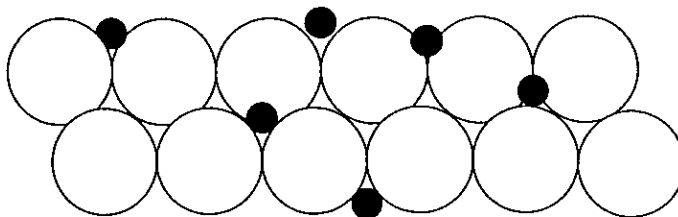


Fig1.6.1
Solución sólida
intersticial

Este tipo de soluciones se forma cuando átomos de soluto se introducen en los huecos intersticiales de la estructura del solvente como se ve en la figura 1.6.1.

Por lo general, las soluciones sólidas intersticiales solamente se pueden formar cuando el diámetro del átomo de soluto es 0.6 % o menos que el diámetro de los átomos de los átomos del disolvente. Muchos metales forman soluciones de este tipo en las que los átomos pequeños por ejemplo de hidrógeno, carbón, boro, nitrógeno, etc. pueden llenar un sitio intersticial en la estructura de un metal.

Posiblemente la aplicación tecnológica más importante es introducir carbono en los sitios octaédricos de la celda centrada en las caras de γ -Fe para producir acero (West 1984).

1.6.2 SOLUCIÓN SÓLIDA POR SUSTITUCIÓN.

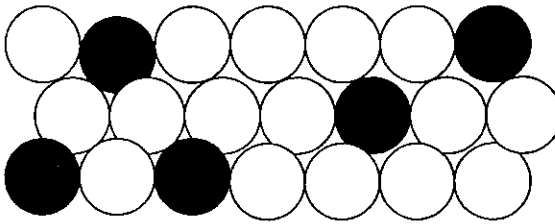


Fig.1.6.2 Solución sólida sustitucional entre los átomos A y B.



Cuando los dos átomos de los componentes (fig 1.6.2) son casi del mismo tamaño, se forma una solución de este tipo. Para tener miscibilidad sólida completa, los dos componentes deben tener la misma estructura cristalina, pero aunque suceda, si los átomos difieren en tamaño en más de 14%, se limita la solubilidad.

Para que se forme una región de solución sólida por sustitución, hay ciertos requerimientos mínimos que deben cumplirse:

- El ion que está reemplazando debe tener la misma valencia que el ion sustituido (de otra manera se podrían crear lugares vacantes o intersticiales).
- Una diferencia de tamaño menor que un 15% en los radios de los metales que están reemplazando puede ser tolerado.
- Deben tener la misma estructura cristalina.
- Igual electronegatividad o una diferencia no apreciable.

En el caso de una solución sólida (misma fase homogénea que tiene composición variable), por ejemplo $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina (corindón) y forman un intervalo continuo de solución sólida a alta temperatura. Cualquier mezcla de Al_2O_3 y Cr_2O_3 puede reaccionar a alta temperatura para formar una sola composición homogénea que puede ser alterada sin cambiar la integridad o homogeneidad de una sola fase. Dos grados de libertad son por lo tanto necesarios para caracterizar completamente una cierta solución, es decir su composición y temperatura en un diagrama de fases.

1.7 RADIOS IÓNICOS.

Gracias a la mecánica cuántica se sabe que los radios de átomos e iones no están definidos con precisión. Sin embargo, en el análisis de las estructuras cristalinas iónicas se puede ver que los iones se empaquetan de una forma extremadamente regular en los cristales y que sus posiciones atómicas, y por ende las distancias interatómicas, pueden medirse con mucha exactitud.

El radio de un átomo o ion no tiene un tamaño constante sino que varía de acuerdo con el número de vecinos que tiene, o sea que depende del número de coordinación. Por ejemplo, hay una contracción del 3% en el radio cuando pasa de la coordinación de orden 12 (empaquetamiento compacto) a una de orden 8.

Se han sugerido muchas maneras de asignar los radios iónicos individualmente, y la literatura contiene varios conjuntos diferentes de valores, cada conjunto se nombra según la persona que diseñó el método para determinar el radio.

Recientemente ha sido posible determinar mapas de densidad electrónica exactos para las estructuras cristalinas iónicas utilizando cristalografía de rayos X.

El conjunto de radios cristalinos, más completo es el recopilado por Shannon y Prewitt utilizando los datos de casi 1000 determinaciones de estructuras cristalinas. Estos valores difieren de los valores tradicionales por un factor constante de 14 pm; pero en general se acepta que se ajustan más a los tamaños físicos reales de los iones en un cristal. (Smart L. & Moore 1995).

ION	NÚM. COORDINACIÓN	RADIO (Å)
Li ⁺	6	0.90
Ni ²⁺	6	0.83
Ta ⁵⁺	6	0.78

Tabla No.3: Radios Iónicos de Shannon y Prewitt

1.8 DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS.

El 8 de noviembre de 1895, Roentgen se encontraba a oscuras en su laboratorio estudiando los rayos catódicos. Observó, entonces, que una placa recubierta con platinocianuro de bario, la que había empleado para otros experimentos, emitía una fluorescencia verdosa. Ello no podía deberse a los rayos catódicos, pues no podían salir del tubo. Otro tipo de rayos alcanzaba la placa y ocasionaba que ésta emitiera luz visible. Estudiando sus propiedades, encontró que esta radiación atravesaba materiales que eran opacos a la luz visible. Había descubierto los rayos X. Por ello tuvo el honor de recibir el premio Nobel de Física, que fuera otorgado en 1901.

1.8.1 PRODUCCIÓN DE LOS RAYOS PARA LA DIFRACCIÓN.

Los rayos X son radiación electromagnética que se encuentra situada entre la región del Ultravioleta y la radiación Gama y tienen una longitud de onda en el intervalo de 0.1 a 100Å.

De manera común, para usos de difracción, se producen cuando partículas cargadas con alta energía, por ejemplo electrones acelerados, sufren una colisión con la materia.

El espectro de rayos X que usualmente se produce tiene dos componentes: un espectro amplio de longitudes de onda conocido como "espectro continuo o radiación blanca" y un número determinado de longitudes de onda monocromáticas conocido como espectro característico. La radiación blanca surge cuando los electrones son detenidos o disminuidos en su velocidad por la colisión y algunos de ellos pierden energía y se convierte en radiación electromagnética

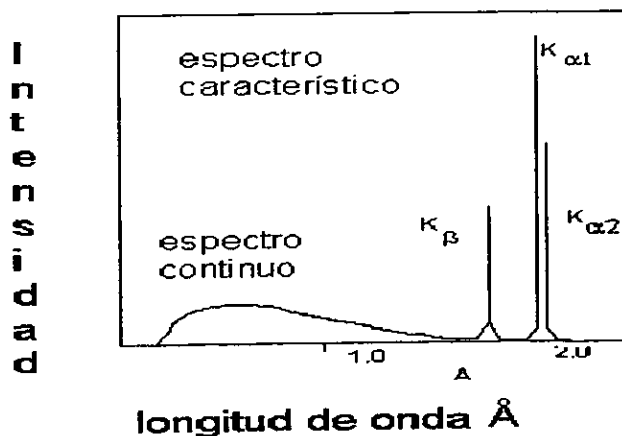


Fig.1.8.1.

a) Espectro característico y espectro continuo.

Los rayos X usados para experimentos de difracción son producidos y canalizados para obtener rayos X monocromáticos. Un haz de electrones acelerado por ejemplo a 30KV choca con un metal, a menudo cobre, que es la superficie de emisión de rayos X. Los electrones acelerados tienen suficiente energía para ionizar algunos electrones 1s de la capa K del cobre. Un electrón en un orbital externo (2p o 3p) inmediatamente cae para ocupar la vacante del nivel 1s y la energía liberada en la transición aparece como radiación X. La energía de transición tiene valores fijos y entonces resulta un espectro característico de rayos X. Para el cobre, la transición $2p \rightarrow 1s$, llamada $K\alpha$, tiene una longitud de onda de 1.5418\AA y la transición $3p \rightarrow 1s$, $K\beta$, con una longitud de onda de $\lambda = 1.3922\text{\AA}$. La transición $K\alpha$ ocurre mucho más frecuentemente y es más intensa que la transición $K\beta$, por lo que es la usada en experimentos de difracción

La transición $K\alpha$ es un doblete, de las transiciones $K\alpha_1 = 1.5405\text{\AA}$ y $K\alpha_2 = 1.54433\text{\AA}$ que tiene una diferencia ligera de energía. En algunos experimentos de rayos X la difracción de las radiaciones $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$ no se resuelve y solamente se observa una sola línea o mancha (en difracción de polvos o de bajo ángulo o en las cámaras de polvos).

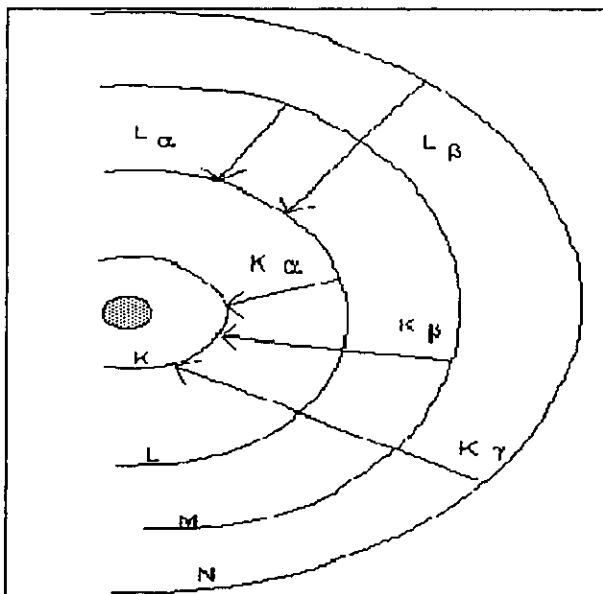


Fig. 1.8.1

b) Dibujo esquemático para ilustrar la producción de los picos K y L característicos

1.8.2 TUBO DE RAYOS X.

En la generación de los rayos X el haz de electrones que proviene de un filamento de tungsteno caliente, es acelerado hacia el ánodo por una diferencia de potencial ≈ 30 kV. Los electrones chocan con una placa de cobre fijada al ánodo y ésta emite un espectro de rayos X.

La cámara, conocida como tubo de rayos X, tiene vacío para prevenir la oxidación del filamento de tungsteno. Los rayos X salen del tubo a través de las ventanas hechas de berilio. La absorción de los rayos X que pasan a través de los materiales depende del número atómico de los elementos presentes en el material. Mientras que el berilio, con un número atómico de 4 absorbe muy poca radiación, el plomo la absorbe muy bien por lo que es un material muy efectivo para protección de las fugas de radiación.

Cuando un tubo de rayos X está en operación, sólo una pequeña fracción de la energía del haz de electrones incidente se convierte en rayos X y la mayor parte de la energía se convierte en calor en el ánodo, el cual se podría fundir pronto si no fuera enfriado continuamente.

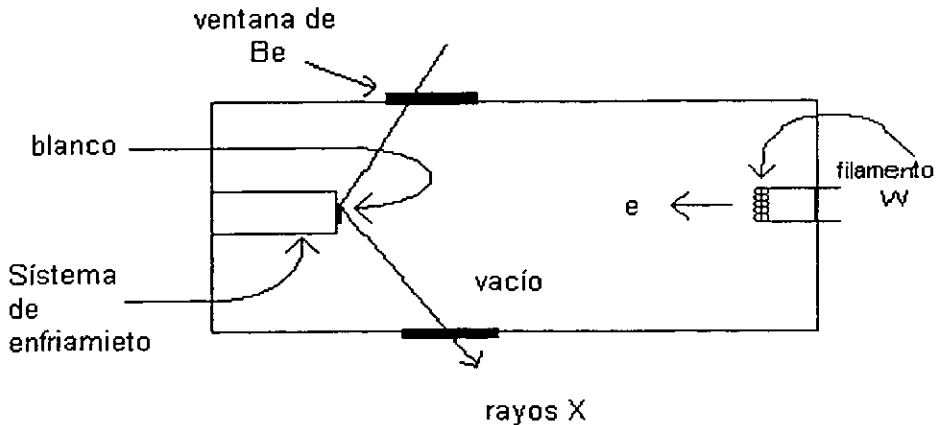


Fig. 1.8.2 Diseño esquemático del filamento de un tubo de rayos

1.8.3 LEY DE BRAGG

En los inicios del segundo decenio de este siglo, Von Laue interesado en conocer la naturaleza de los rayos X experimentó con cristales. Creía que si los cristales están constituidos por conjuntos ordenados de átomos, funcionarían muy adecuadamente como rejillas de difracción puesto que las distancias entre los átomos del cristal serían de la misma magnitud de la longitud de onda de los rayos X, así como un rayado óptico servía como rejilla de difracción para la luz visible.

Después del trabajo de Von Laue, Sir Williams Lawrence Bragg desarrolló un método sumamente sencillo para interpretar los resultados de la difracción de los rayos X por cristales. Obtuvo una relación entre el ángulo de difracción, la distancia entre planos (de átomos) del cristal y la longitud de onda de los rayos X utilizados (Muñoz 1983).

Si se consideran a los cristales como una familia de planos que actúan como espejos, donde al incidir un haz monocromático de rayos X, ocurre el proceso de la difracción, esto se toma como si fuera un proceso de reflexión.

La representación es similar a la reflexión de la luz en un espejo, aunque con varias diferencias, entre otras: los rayos X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos "reflejados" de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos, pueden o no estar en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espacio interplanar se denomina d esta condición se expresa como:

$$n \lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

esta ecuación es conocida como Ley de Bragg, donde:

n = número entero, d = distancia interplanar, θ = ángulo de Bragg y λ = longitud de onda de los rayos X incidentes.

1.8.4 APLICACIONES DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS

La aplicación de la difracción de Rayos X es muy útil para el análisis de materiales en: la identificación de fases cristalinas, la medición de parámetros de red y de tamaño de grano, el análisis de textura, etc. En particular la identificación de una fase cristalina es de importancia crítica para los metales, cerámicos, y otros materiales cristalinos ya que pueden estar constituidos por una mezcla de fases. El entendimiento real de un material cristalino no puede lograrse hasta que se conoce cuál o cuáles fases están presentes en el material.

Aun cuando dos fases tengan la misma composición química, la diferencia en sus estructuras cristalinas puede hacerlas muy diferentes en sus propiedades magnéticas, térmicas, eléctricas o químicas.

En contraste, análisis elementales tales como la absorción atómica y algunos otros proveen información de la composición pero no de la estequiometría de un compuesto.

Probablemente la aplicación más ampliamente usada de la difracción de rayos X por polvos es usarla como una herramienta analítica para el análisis cualitativo y cuantitativo de los materiales cristalinos.

La difracción de polvos llegó a ser una técnica muy usada para la identificación de materiales policristalinos desconocidos en los años 30's. Esto como un resultado de la definición clara del número mínimo de parámetros requeridos para identificar un espécimen como un miembro de un grupo más o menos restringido de substancias, y también de la compilación de un archivo que contenía los patrones de difracción de un número suficientemente grande de materiales cristalinos conocidos para ofrecer una probabilidad razonable que un material desconocido podría ser encontrado entre los estándares presentes en el archivo. Actualmente este archivo realizado por la organización internacional llamada "The International Centre for Diffraction Data (ICDD)", es comúnmente conocido como "The Powder Diffraction File" (PDF) o en formato de base de datos PDF-2 que es una colección de patrones de difracción de polvos en forma de tablas que incluyen

datos como: nombre químico y fórmula, nombre de mineral cuando es posible, espaciados interplanares (d) intensidades relativas (I/I_1), Índices de Miller, datos de celda y propiedades físicas son registradas, junto con referencias bibliográficas.

Esta base de datos está en constante expansión; la correspondiente a los años 95-96 contaba con 62,000 patrones y la correspondiente de 1996-1997 se incrementó a 63,500 patrones.

1.8.4.1 MÉTODOS DE IDENTIFICACIÓN.

El patrón de difracción de rayos X de una sustancia policristalina, obtenido a través de cualquier técnica de difracción de rayos X, dependerá sólo de la forma y tamaño de la celda unitaria - en la red cristalina -, mientras que las intensidades de las reflexiones correspondientes, en el mismo patrón de difracción, serán función de la posición y naturaleza de los átomos que conforman la sustancia cuyo patrón fue registrado. Por lo anterior, siempre se producirá un patrón de difracción de rayos X característico y particular para cada compuesto cristalino, como las huellas digitales en el ser humano.

El patrón de difracción de rayos X por polvos de un material cristalino, se puede describir en términos de dos conjuntos de parámetros:

- Posiciones de las reflexiones, referidas como valores de la distancia interplanar, d (Å).
- Intensidades relativas (I / I_1) asociadas a cada reflexión.
- Cada patrón, difractograma o película está compuesto de varias reflexiones cuyas parejas de valores, de distancias interplanares e intensidad relativa, forman un conjunto único para cada sustancia o fase cristalina por medio del cual es posible su identificación, siempre y cuando ya exista dicho patrón y además esté clasificado en un archivo de patrones de difracción conocidos (Castellanos 1990).

Usando la información contenida en el PDF es a menudo posible encontrar el correspondiente patrón de difracción de una sustancia desconocida que coincida con el de una sustancia conocida.

La identificación simultánea de más de un componente en una muestra también es posible pero se incrementa la dificultad con la complejidad del patrón de difracción generado.

1.8.4.2 VENTAJAS DEL MÉTODO DE POLVOS

- Identificación de un compuesto cristalino puro o los componentes de una mezcla.
- no hay destrucción de espécimen
- facilidad de identificación de polimorfos
- estudio de compuestos no estequiométricos
- cuantificación de fases cristalinas como tales (especialmente polimorfos)
- único método que acepta cualquier tipo de material cristalino para su análisis.

1.8.4.3 LIMITACIONES DEL MÉTODO DE POLVOS

- Su aplicación se restringe al estado sólido
- No se obtiene respuesta de difracción por parte de los átomos de hidrógeno presentes, por lo que debe complementarse con otras técnicas. Ello se debe a la pequeña contribución a la densidad electrónica por parte de los hidrógenos (Castellanos 1990).

1.9 SÍNTESIS CERÁMICA

Probablemente el método usado más ampliamente en la preparación de sólidos policristalinos (por ejemplo polvos) es la reacción química directa en estado sólido, utilizando una mezcla de sólidos como materia prima. Los sólidos usualmente no reaccionan cuando están juntos a temperatura ambiente en una escala de tiempo normal por lo que es necesario llevarlos a altas temperaturas, de 1000 a 1500 °C, para que la reacción química ocurra a una velocidad apreciable. Esto muestra que los factores termodinámicos y cinéticos son importantes en la reacción en estado sólido; las consideraciones termodinámicas podrían decirnos si la reacción es plausible, considerando los cambios en energía libre; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurre la reacción (West A. 1981).

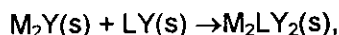
Una de las propiedades más importantes para que se lleve a cabo una reacción en estado sólido son la velocidad de difusión y la transferencia de masa.

El uso de altas temperaturas en la síntesis es una forma común de mejorar las velocidades de la síntesis, pero una consecuencia de esto es que la reacción química de estado sólido a bajas temperaturas se pierde.

Por ejemplo, solo para el caso de una solución sólida, la reacción de intercambio se lleva a cabo por un la difusión química, de un componente sustitucional bajo un gradiente de composición que toma lugar vía red vacante y sitios intersticiales.

Para un caso más general una descripción simple pero que nos ayuda a visualizar el fenómeno considera la formación de una tercera fase.

Para una reacción del tipo:

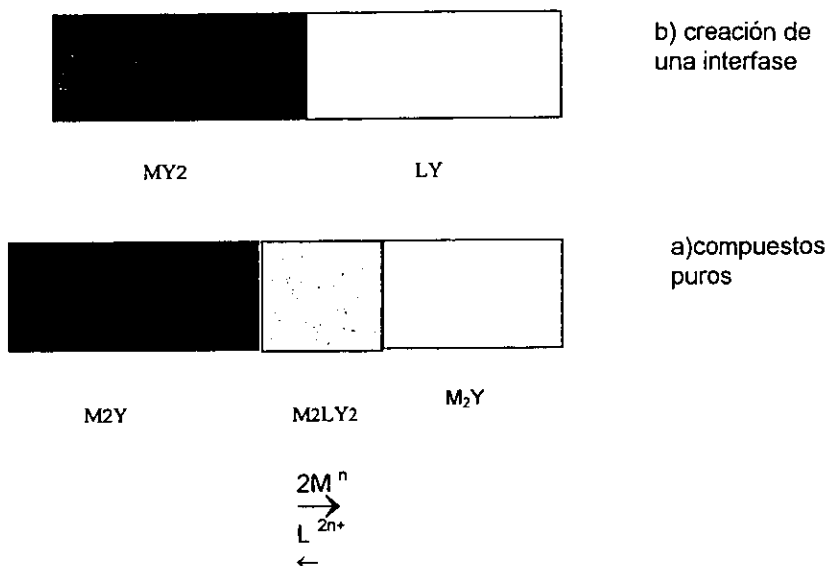


presume que la difusión de M y L son responsables de la transferencia de masa (fig. 1.9 a), el anión común sirve como matriz de referencia fija. Una interface entre M_2Y y LY (fig. 1.9.1 b) podría transformarse al producto intermedio M_2LY_2 por el esquema que indica el flujo fijando la electroneutralidad.

Cuando se usan polvos como reactantes es común tratar de facilitar la reacción con grandes áreas de interfaces de contacto, pequeñas trayectorias de difusión y poros de volumen mínimo usando polvos comprimidos.

Fig. 1.9

Reacción
Esquemática
Por difusión
de cationes
en un cristal



Por supuesto el producto puede estar cargado de defectos, los cuales incrementarán la movilidad de los reactantes dentro, y cambiarán las áreas de las fronteras de grano y el volumen libre, como usualmente ocurre durante la reacción. Por otro lado, parte del producto puede formar una capa compacta y cohesiva a través de la cual hay reactante incapaz de difundir por lo que la reacción virtualmente se detiene. (Cheetham A.K., et al, 1987).

La primer etapa de una reacción en estado sólido es la formación de núcleos del producto deseado. La nucleación a veces se dificulta por

- a) las diferencias considerables en la estructura entre reactantes y productos
- b) la gran cantidad de reorganización estructural que está involucrada en la formación del producto: los enlaces deben romperse y reformarse y los átomos deben migrar, a veces sobre distancias considerables (en una escala atómica). Algunos iones en ocasiones son atrapados en su propia red vacía o en los sitios adyacentes. Sólo a muy altas temperaturas este tipo de iones tiene la suficiente energía térmica para ocasionalmente brincar de un sitio en su red normal a y difundirse a través del cristal.

2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

El primer paso para la elaboración de este trabajo fue el secado de los reactivos Ta_2O_5 y Li_2CO_3 para su posterior caracterización por difracción de rayos X por el método de polvos.

El Li_3TaO_4 no se consigue comercialmente por lo cual se tuvo que sintetizar como segundo paso para la investigación y preparación ulterior de los nuevos óxidos complejos.

Una vez sintetizado se hizo reaccionar con NiO en diferentes composiciones estequiométricas, para así poder elaborar el diagrama de fases correspondiente al sistema Li_3TaO_4 –NiO.

Todas la reacciones se llevaron a cabo mediante la reacción química directa en estado sólido.

En la figura 2.1. se ilustran los pasos generales de este tipo de reacción.

Se comienza haciendo los cálculos matemáticos para formar las diferentes proporciones estequiométricas, posteriormente se pesan los reactivos, luego se mezclan para homogeneizarlos, se continua llevando las mezclas de reacción a un tratamiento térmico y finalmente se registra un difractograma para observar el avance y el término de las reacciones.

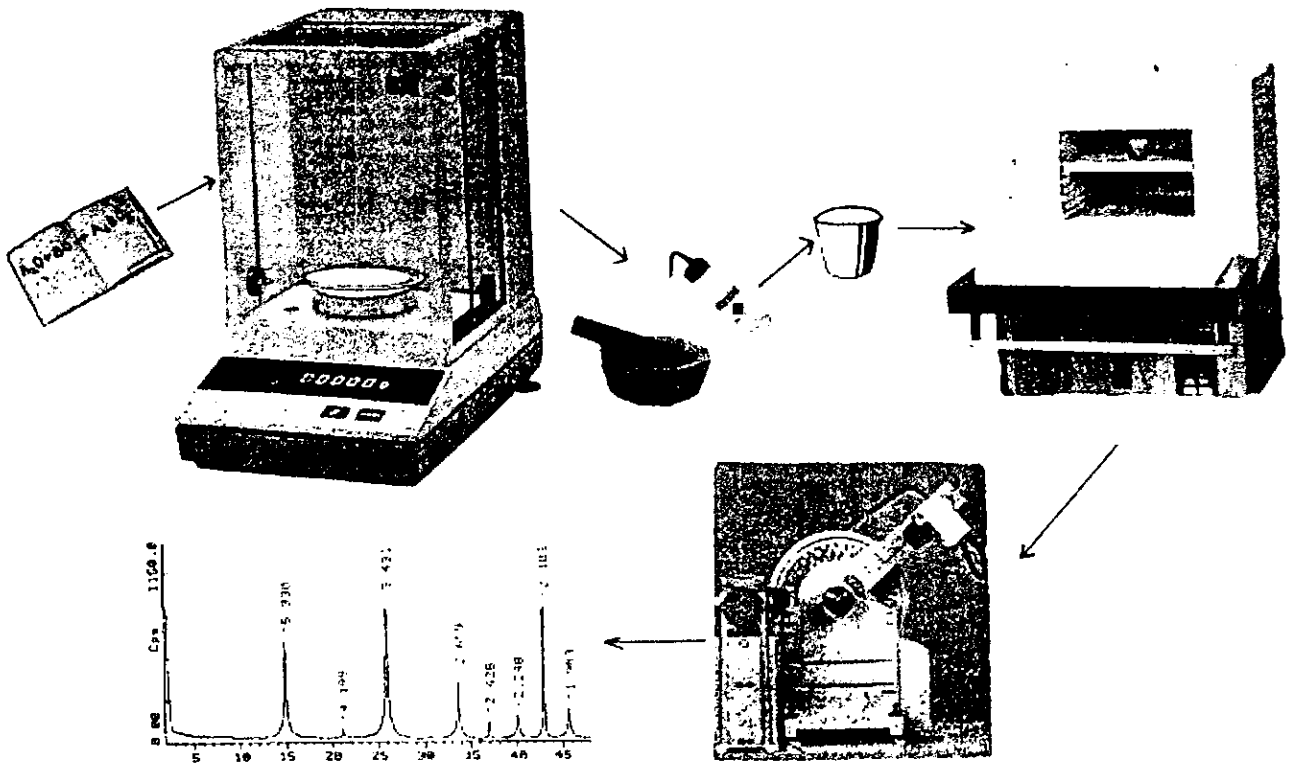


Fig. 2.1 Esquema general de una reacción en estado sólido

2.1.1 SÍNTESIS DEL REACTANTE

Se caracterizaron los reactantes Ta₂O₅, Li₂CO₃ y NiO en estado sólido. Se secaron primero con el objeto de eliminar la humedad que pudieran contener, en una estufa o mufla, dependiendo de la temperatura requerida para cada sustancia.

REACTANTE	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HORAS)
Ta ₂ O ₅	130	1
Li ₂ CO ₃	300	3
NiO	650	2

Tabla 2.1.1 a) Secado de reactivos

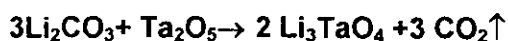
Una vez secos los reactivos se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos. Se interpretaron los resultados obteniendo las distancias interplanares características que se encuentran reportadas en los patrones del PDF:

REACTANTE	POWDER DIFFRACTION FILE
Ta ₂ O ₅	18-1304
Li ₂ CO ₃	22-1141
NiO	44-592

Tabla No. 2.1.1 b) Número de tarjeta en el PDF (ver apéndice C)

De esta manera se asegura la pureza de los reactivos, al no encontrar indicios de la presencia de alguna impureza con líneas adicionales en los difractogramas.

Ahora bien, como el reactivo Li₃TaO₄, no se consigue comercialmente se tuvo que sintetizar, a continuación se muestra la reacción global



Esta reacción se llevó a cabo en dos pasos. Ambos pasos se llevan a cabo en una lámina de oro.

En el primer paso ocurre una descarbonatación durante 2 días a una temperatura de 530 °C.

Cuando se termina el primer paso, la mezcla de reacción se muele perfectamente y se corre un difractograma en el que se pueden ver perfectamente los picos característicos de LiTaO_3 .



Se aprovechó la descomposición de Li_2CO_3 para formar in situ Li_2O y evitar que se descomponga antes de empezar la reacción deseada ya que el óxido de litio es muy reactivo con el dióxido de carbono y agua.

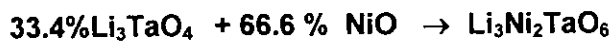
La segunda parte de la reacción se llevó a cabo a una temperatura de 800 °C por un día para obtener Li_3TaO_4 .

Para verificar que la síntesis de se ha terminado se registra un difractograma el cual se mide y se coteja con un estándar del PDF y solamente debe contener las líneas correspondientes a Li_3TaO_4 .

2.1.2 SÍNTESIS DE LAS COMPOSICIONES DEL SISTEMA.

En la realización de este diagrama de fases se trabajó con el polimorfo tetragonal de Li_3TaO_4 en la mayor parte de las reacciones. Cuando esto no fue así se aclara si se utilizó el polimorfo cúbico.

Se prepararon 26 mezclas con diferentes combinaciones de NiO y Li_3TaO_4 para poder cubrir todo el diagrama de fases de acuerdo con el apéndice A Tabla 1. Un ejemplo de la reacción que se lleva a cabo es el siguiente:
para la composición de NiO 66.6% mol y Li_3TaO_4 33.4 % mol



Se hicieron los cálculos para preparar cantidades iniciales de 5 a 3 gramos por cada composición. Los reactivos se pesaron y colocaron en un mortero de ágata para homogeneizarlos mediante molienda por 10 minutos con un disolvente volátil. Se probaron etanol y acetona y se observaron mejores resultados con la

acetona, que se evapora más rápido. En algunas ocasiones, para agilizar la evaporación del disolvente, se utilizó una lámpara de IR.

Se pesaron los reactivos y se homogeneizaron con acetona en un mortero de ágata. Se uso este tipo de morteros por su gran dureza y así evitar que se contaminen los reactivos con partes del mismo mortero al momento de la molienda.

Las reacciones se llevan a cabo en estado sólido en crisoles y láminas de platino. Cada vez que se trabajaba una composición nueva se dejaban los crisoles en un baño de HF durante 1 día, luego se lavaban con abundante agua y se metían a la estufa para secarse y estar listos para usarse.

Una vez preparada y seca la mezcla de reacción se pesaba el crisol vacío y luego con la mezcla de reacción se volvía a pesar.

Posteriormente se introducía a la mufla en forma consecutiva durante 1 hora a 800 °C; 3 horas a 900 °C; 4 horas a 1000 °C; y de 4 a 6 días a 1100 °C. El tiempo que las muestras se mantuvieron a 1100°C estuvo en función de la zona del diagrama en la que se encontrara la composición de trabajo, puesto que no presentan la misma cinética de reacción en todas las zonas del diagrama.

A cada tratamiento térmico le llamamos corrida, numerándolas en orden progresivo para poder distinguir entre ellas.

Al término de cada corrida la muestra era molida durante 10 minutos, se corría un difractograma y era colocada nuevamente en el crisol para continuar con el siguiente tratamiento térmico.

Las muestras se sacaron de la mufla y se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Por otra parte hay que considerar que se esta trabajando a una temperatura elevada, y se corre el peligro de que se sublime parte de la mezcla de reacción, principalmente Li₂O. Para asegurarse que la composición no cambie en cada una de las reacciones fue necesario llevar un control estricto del peso durante cada tratamiento térmico. En algunos casos una pérdida de Li₂O, puede generar la aparición de LiTaO₃, de acuerdo a la siguiente reacción:



Las preparaciones que se desproporcionan por la aparición de LiTaO_3 no fueron tomadas en cuenta para la elaboración del diagrama de fases.

A todas las muestras (ver apéndice para detalles), al salir de la mufla después del tratamiento térmico se les observó si presentaban termocromismo a temperaturas elevadas¹.

Cuando alcanzaron la temperatura ambiente se observaron al microscopio óptico para verificar que la muestra no se hubiese fundido y los cambios en la coloración presentados después de los tratamientos térmicos.

En cada paso de esta ruta de síntesis se corrió un difractograma, para verificar el avance de la reacción, observando los cambios producidos en la formación de nuevas líneas y en el abatimiento de otras.

Los difractogramas fueron corridos desde $2^\circ 2\theta$ hasta $90^\circ 2\theta$, para poder visualizar muy bien una región amplia.

Una vez formadas y comprobadas las fases de los productos, probamos su estabilidad térmica. Esto se realizó tomando un poco de la muestra y llevándola a 600°C durante 3 días; y regresamos nuevamente a 1100°C . Posteriormente la llevamos a 800°C y volvemos a 1100°C , y así sucesivamente con diferentes temperaturas. Con estas pruebas se verifica si se sigue manteniendo la misma estructura que a 1100°C o bien si hay cambios. Algunas de las muestras fueron sometidas a un baño con nitrógeno líquido para observar si son estables a muy bajas temperaturas y/ o si presentan algún fenómeno de termocromismo.

2.1.3 NORMAS DE SEGURIDAD

Las temperaturas de trabajo estuvieron en el intervalo de 1200 a 500°C por lo que fue necesario utilizar aditamentos especiales además de la bata para no sufrir quemaduras.

- guantes de asbesto
- pinzas largas, de varios tamaños, según la mufla utilizada.
- mascareta para soldar

¹Un compuesto es termocrómico cuando presenta cambios reversibles de color con la temperatura (Ellis et al 1993). 39

2.1.4 MATERIAL

REACTIVOS

- Ta₂O₅ 99.99%. Marca Aldrich
- NiO Baker 99.0 %
- Li₂CO₃ 99%. Marca Aldrich, AnalaR y Baker.

2.1.5 EQUIPO UTILIZADO.

- Síntesis cerámica

- Estufa de convección mecánica. Marca Precision.
- Horno Lindberg.
- Horno Lindberg, ETR-9090 OGDEN.
- Mufia Marca Thermolyne Tipo 1500.

- Contenedores

- Lámina de oro Aldrich 99.9%
- Lámina de platino Aldrich 99.9%
- Crisoles de platino

- Difracción de Rayos X por el método de polvo.

- Difractómetro Siemens D 5000. Radiación de cobre $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$.
Monocromador de grafito. 35 kV, 30 mA
- Difractómetro Philips PW 1025. Radiación de cobre $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$.
Monocromador de grafito. 20mA, 40kV

- Otros:

- Microscopio óptico Olympus SZ60.

3.1 SÍNTESIS DE LiTaO_3

El paso intermedio de la síntesis de Li_3TaO_4 fue la obtención de LiTaO_3



En la figura 3.1.1 se observa un difractograma del proceso de esta reacción. Se pueden ver restos de Li_2CO_3 $d=4.16_8$, $d=2.91_8$, $d=2.81_1$, $d=2.43_4$ que aún no han terminado de reaccionar y los picos característicos de LiTaO_3 como $d=7.745_1$, $d=2.72_4$, $d=2.57_2$, $d=1.712_2$, pero no es posible observar los picos característicos de Li_2O . Las posible razones para esto es que le falta más tiempo de reacción y sería conveniente obtener un difractograma a una velocidad más lenta para obtener una mayor definición a la de la fig. 3.1.1. Hay que notar también que se obtienen dos moles de LiTaO_3 por cada mol de Li_2O , por lo que la intensidad de las líneas de Li_2O siempre serán menores a las de LiTaO_3 .

3.2 SÍNTESIS DE Li_3TaO_4

Se sintetizaron los polimorfos cúbico y tetragonal de Li_3TaO_4 manteniendo las condiciones experimentales de: temperatura, disolvente, tiempo de reacción, molienda y óxido reactante Ta_2O_5 (Aldrich) iguales. En la figura 3.2.1 se puede observar el registro del patrón de difracción del polimorfo cúbico de Li_3TaO_4 y en la figura 3.2.2 el correspondiente al polimorfo tetragonal.

La única variante en la síntesis anterior fue el uso de diferentes marcas comerciales de Li_2CO_3 tales como Aldrich, anaR y Baker.

Los reactivos se caracterizaron por DRX para investigar que factores favorecen a la síntesis de uno u otro polimorfo de Li_3TaO_4 .

El patrón de difracción de Ta_2O_5 corresponde al polimorfo ortorrómbico PDF 25-0922 que se puede observar en la figura 3.2.3.

En el caso del Li_2CO_3 , las 3 marcas correspondieron al patrón del PDF 22-1141, Zabuyelita.

Se notó que el patrón de difracción correspondiente al Li_2CO_3 marca Aldrich, figura 3.2.4, presentaba en la base de sus picos una anchura ligeramente

mayor, que bien podría ser indicio de un menor grado de cristalinidad, en la zona de 29 a 40 $2^\circ\theta$.

También se puede observar el patrón de difracción 3.2.5 de la marca Baker que es muy similar al de la marca Anala R*.

Aparentemente la diferencia en la obtención de los dos polimorfos de Li_3TaO_4 bajo las mismas condiciones de reacción radica en la marca comercial del Li_2CO_3 utilizada. El polimorfo tetragonal se obtiene cuando se usó el reactivo de marca Baker y Anala R*, mientras que el polimorfo cúbico únicamente se obtiene con el Li_2CO_3 Aldrich.

Otros factores que también pueden influir para obtener la forma cúbica o la tetragonal pueden ser las impurezas del reactivo, el tamaño de Cristalito, etc.

En el apéndice se mencionan las impurezas que se reportan en la etiquetas del frasco de Li_2CO_3 utilizado.

La fase tetragonal de Li_3TaO_4 fue verificada con la tarjeta del PDF número 17-582, mientras que el polimorfo cúbico fue identificado por las distancias interplanares que se midieron en su difractograma.

Se hizo la comparación entre los valores de las distancias interplanares teóricas calculadas con el valor de celda reportado por Lapicky A. V. y Ju. P. Simanov en 1953 para un polimorfo cúbico tipo NaCl con un parámetro de celda $a = 4.203\text{Å}$ y los valores de las distancias interplanares de Li_3TaO_4 obtenidos experimentalmente.

Para esto se tomaron los valores de los planos característicos para una celda (F) centrada en las caras. La ecuación que se aplica para obtener la suma de los cuadrados de hkl es la siguiente:

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = \frac{\text{sen}^2\theta}{s}$$

LÍNEA	S	PLANOS HKL		
1	3	111		
2	4	200	020	002
3	8	220	022	202
4	11	311	131	113
5	12	222		
6	16	400	004	040
7	19	331	133	313
8	20	420	024	204 402

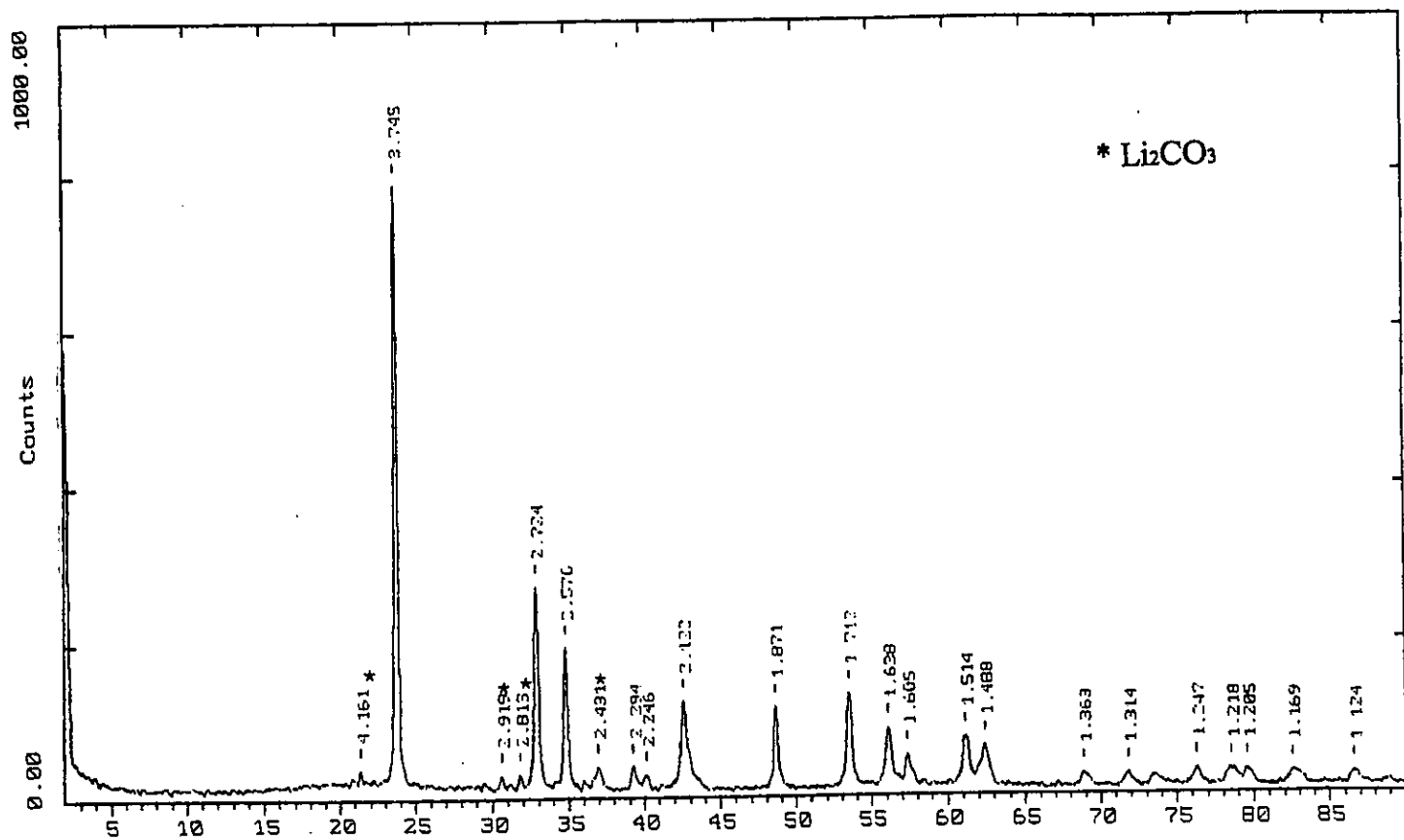
Para este tipo de sistema, la relación que existe entre la distancia interplanar y los índices hkl es la siguiente :

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

Despejando la distancia interplanar y probando para cada familia de índices de Miller se obtienen los siguientes resultados

DISTANCIAS INTERPLANARES TEÓRICAS A	DISTANCIAS INTERPLANARES EXPERIMENTALES A
$d_{111} = 2.4266$	2.434
$d_{200} = 2.1015$	2.106
$d_{220} = 1.48598$	1.490
$d_{311} = 1.2672$	1.270
$d_{222} = 1.21330$	1.217

Por lo que se puede observar con estos datos es que el polimorfo cúbico obtenido experimentalmente coincide con el reportado por Lapicky A. V. y Ju. P. Simanov.

Fig. 3.1.1 Difractograma de LiTaO_3 .

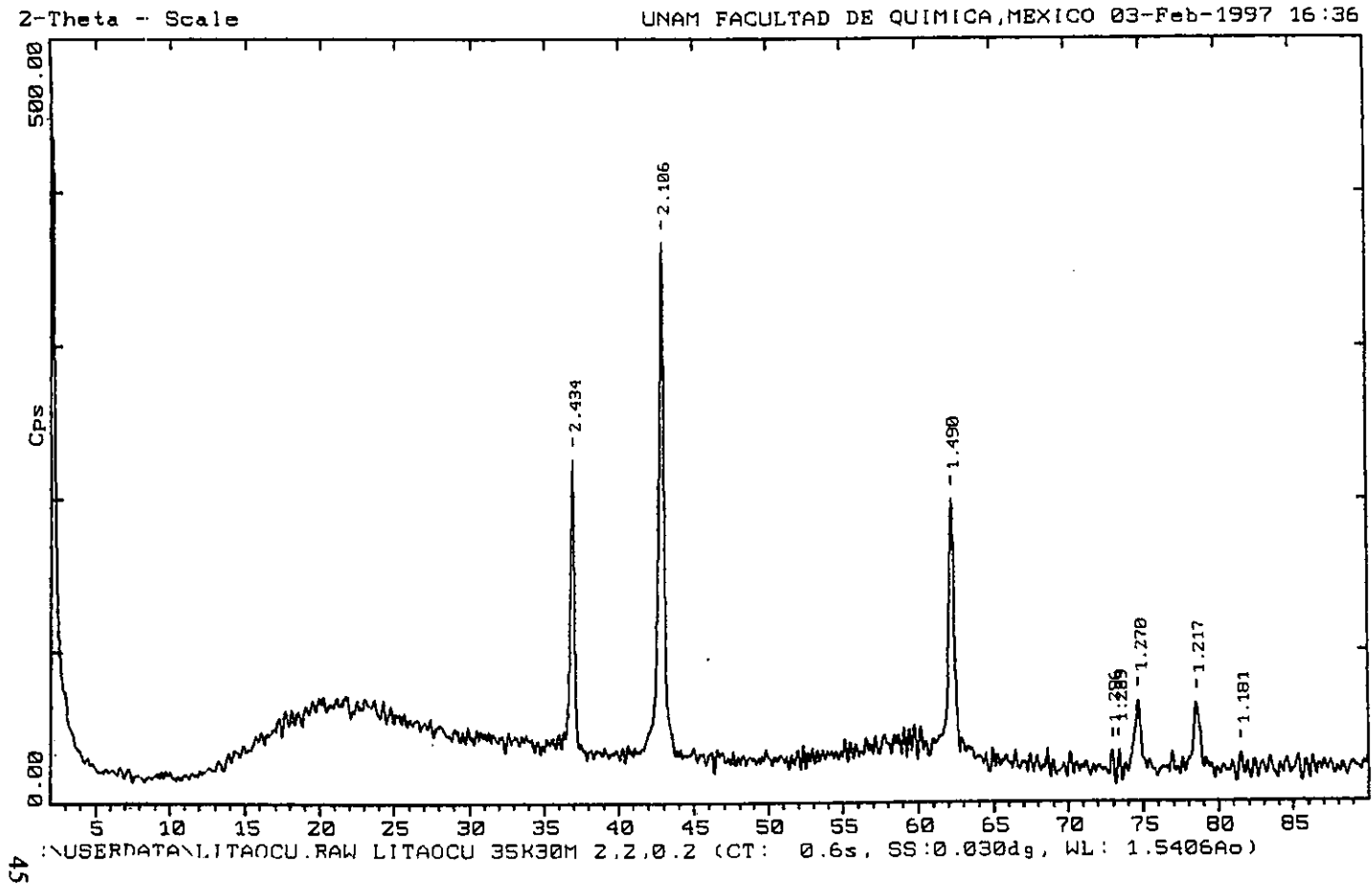


Fig.3.2.1 Difractograma del polimorfo cubico de Li_3TaO_4 .

UNAM FACULTAD DE QUIMICA, MEXICO 10-Nov-1998 18:07

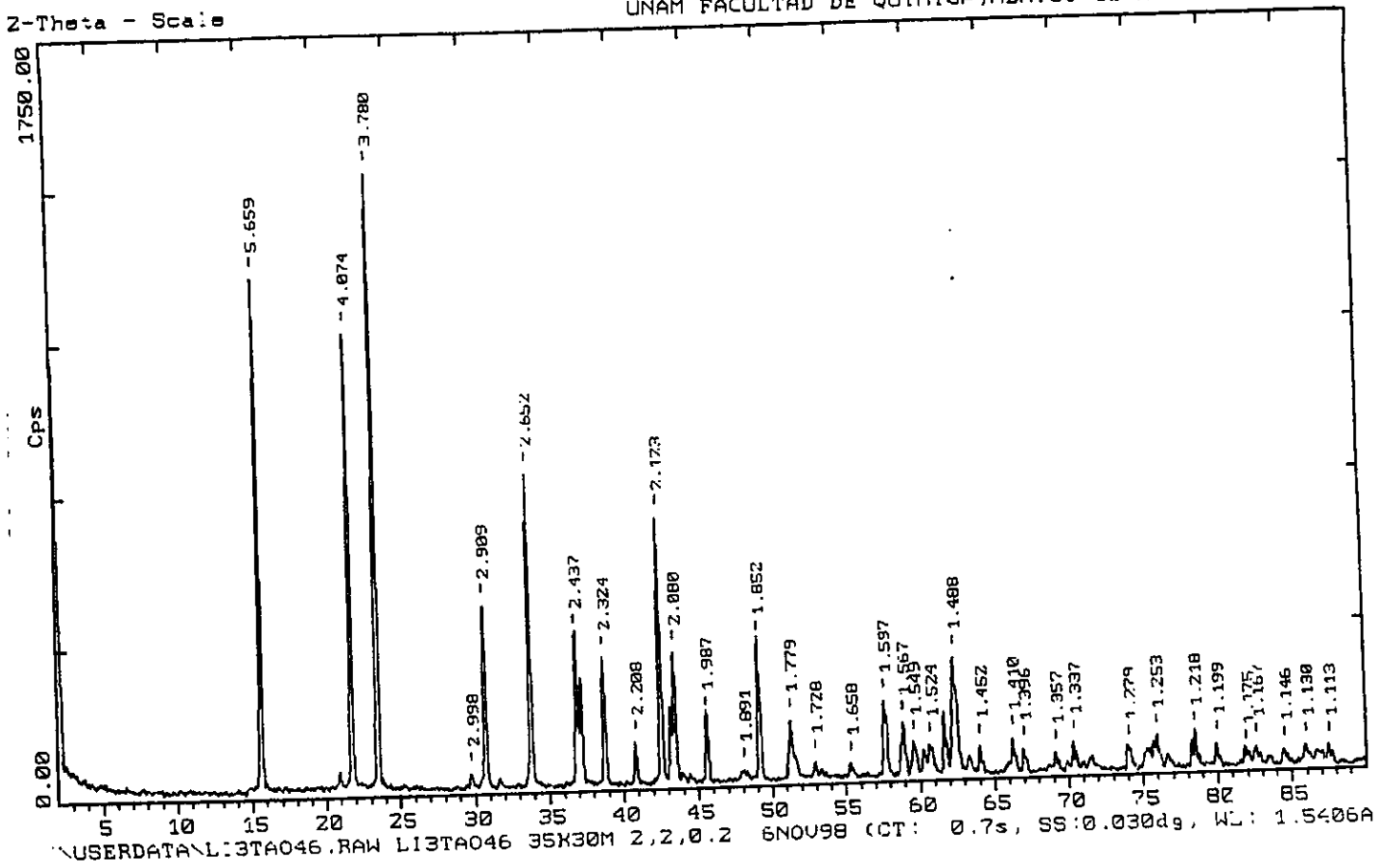
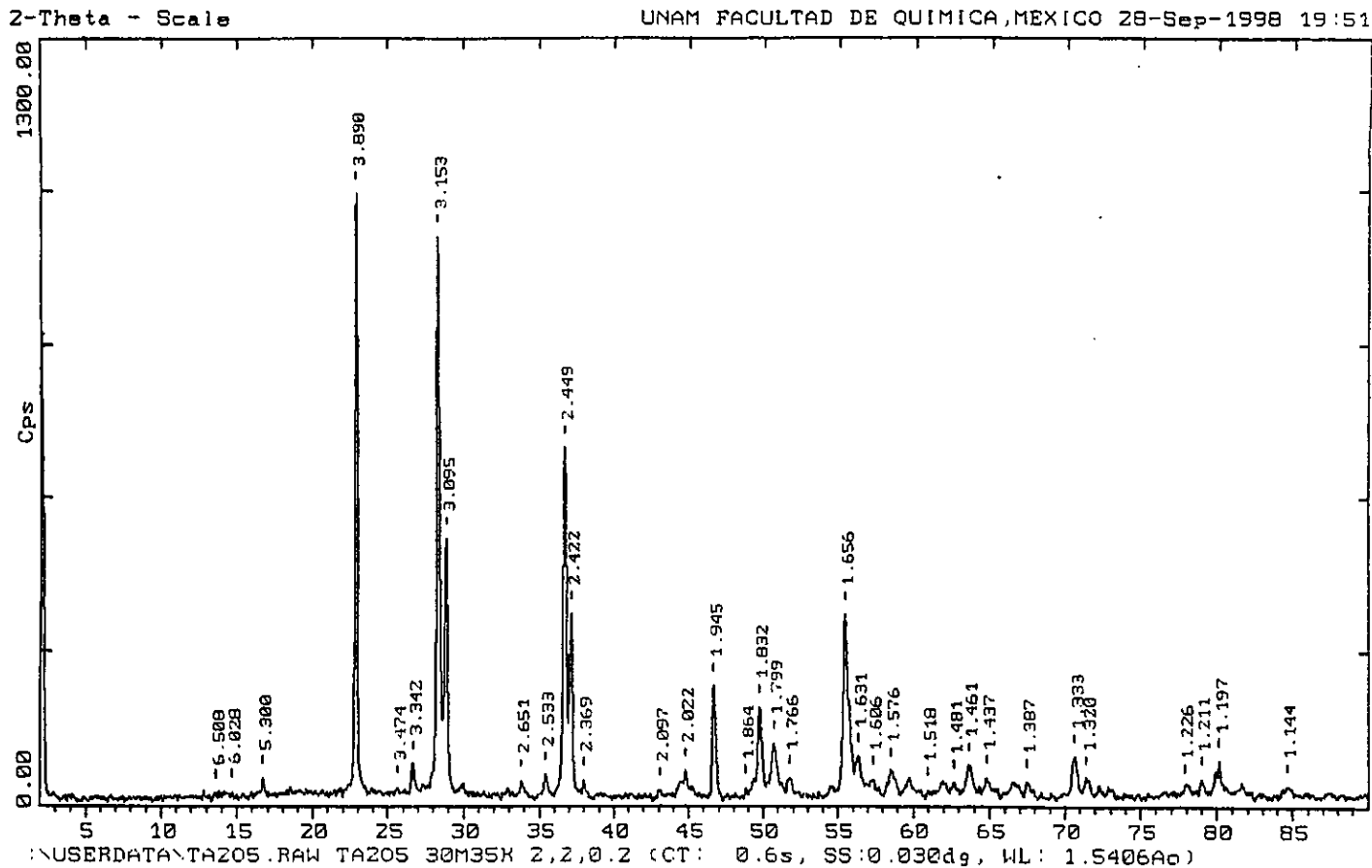


Fig.3.2.2 Difractograma del polimorfo tetragonal de Li_3TaO_4 .

Fig.3.2.3 Difractograma de Ta_2O_5

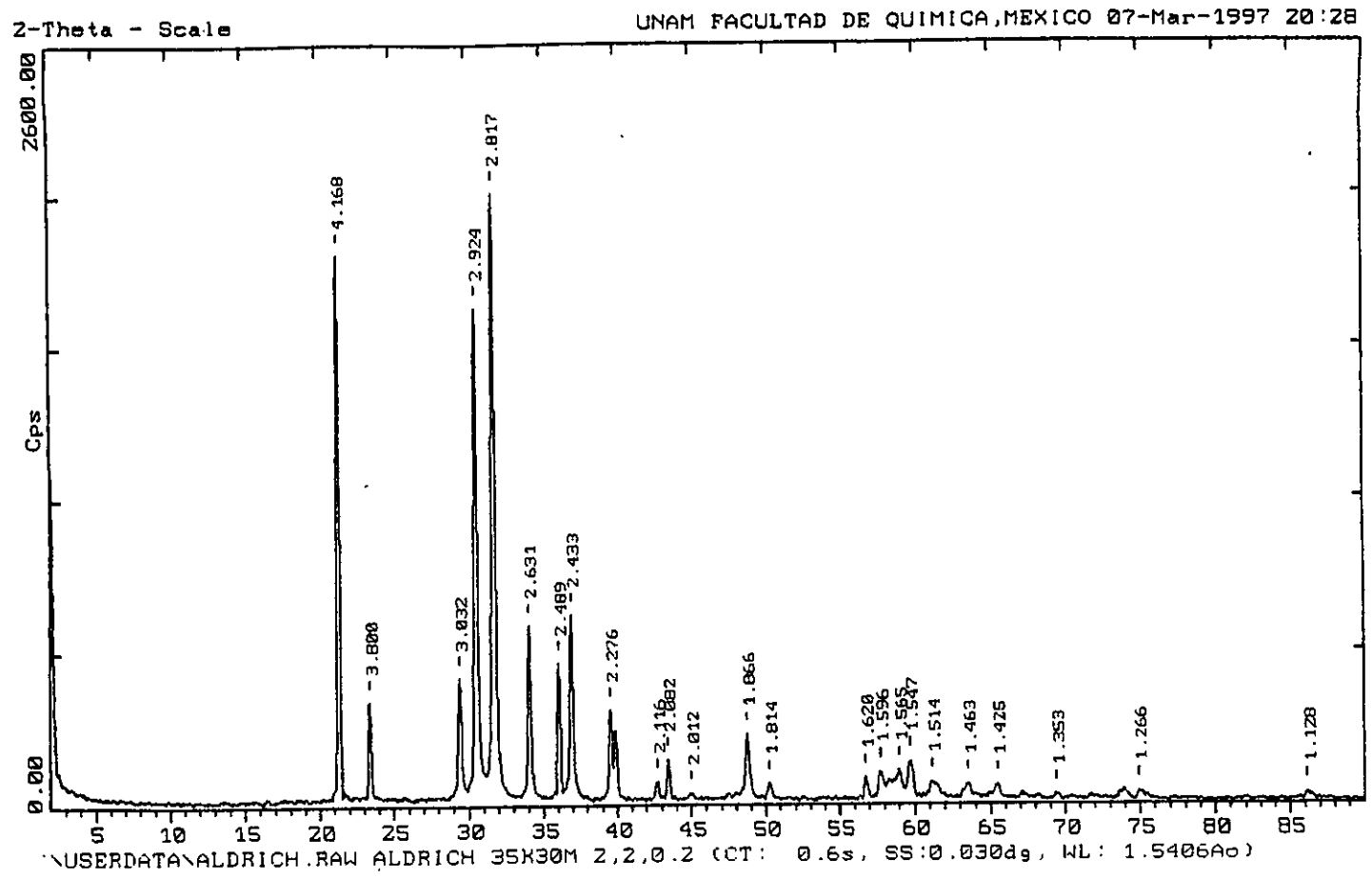


Fig. 3.2.4 Diffractograma de Li_2CO_3 marca Aldrich.

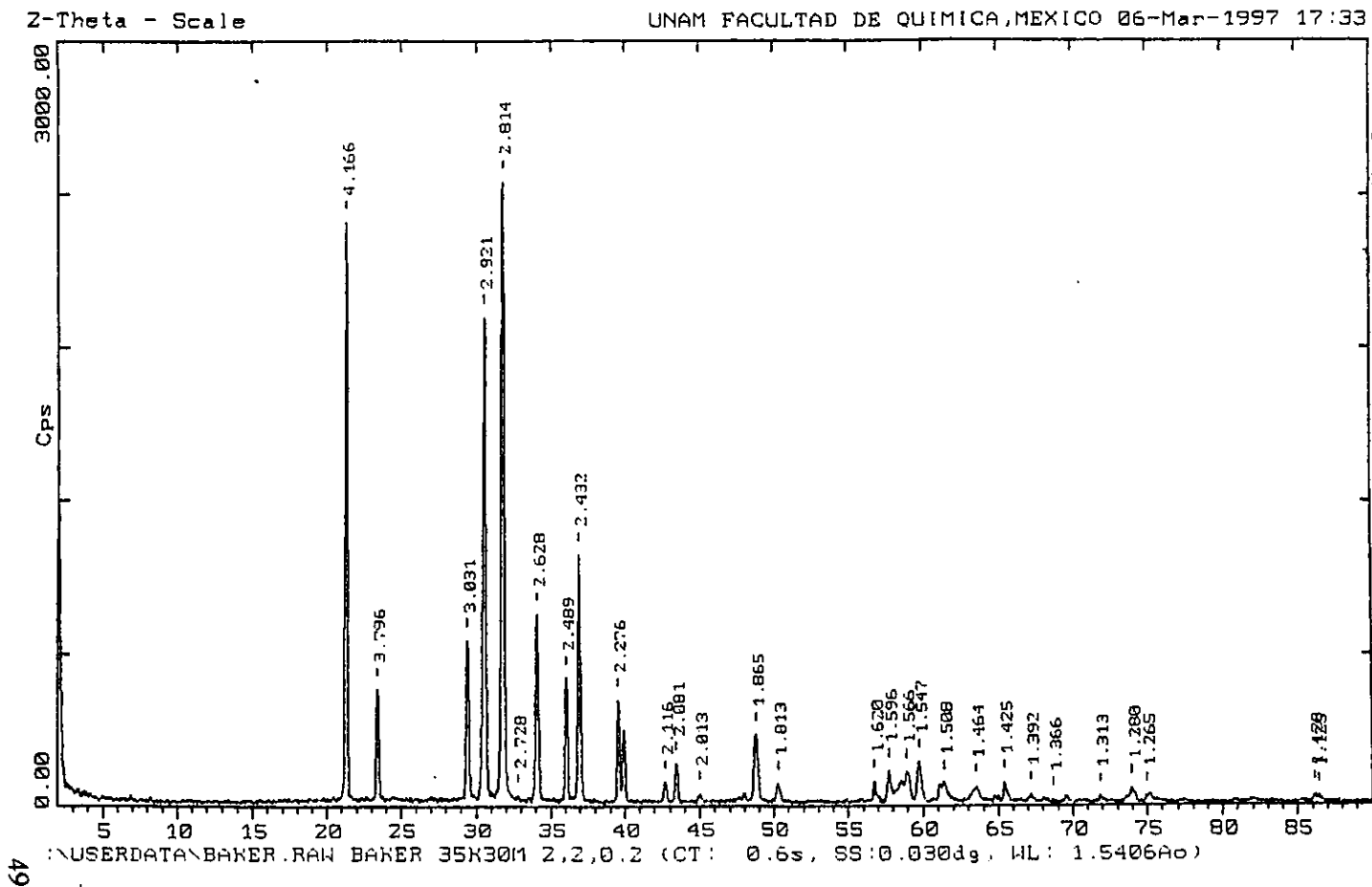


Fig.3.2.5 Difractograma de Li_2CO_3 -marca Baker.

3.3 RESULTADOS DE LA ELABORACIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES.

El diagrama de fases X-T del sistema Li_3TaO_4 - NiO que se elaboró experimentalmente, se encuentra en la siguiente figura 3.3.1

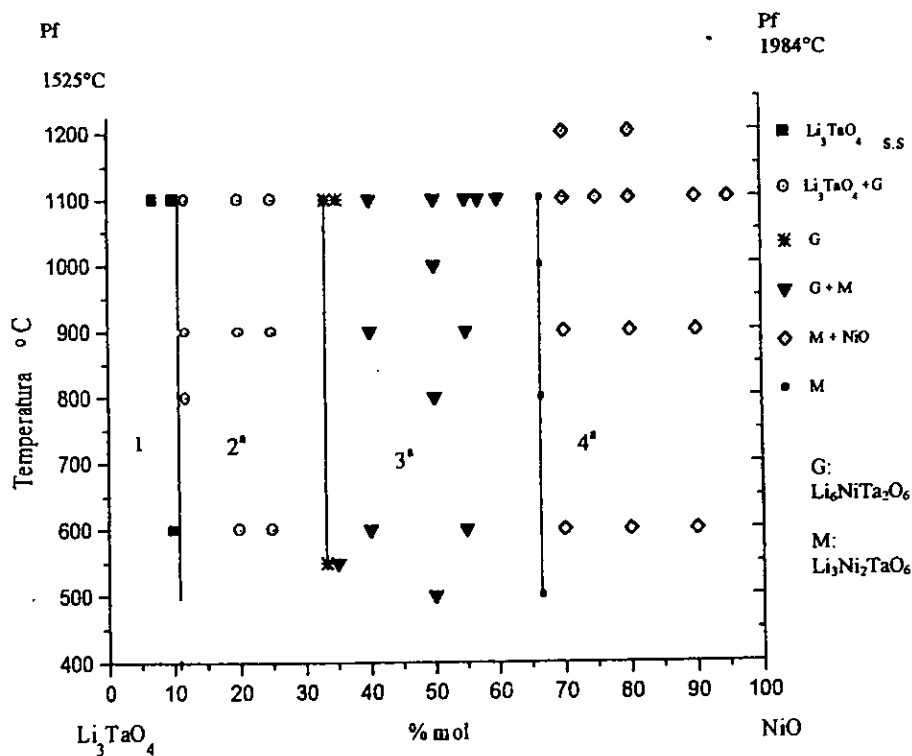


Fig.3.3.1 Diagrama de fases del sistema Li_3TaO_4 - NiO

En la elaboración de este diagrama se prepararon composiciones que abarcaron el intervalo de 2 - 98% NiO o sea en el intervalo de X , $0.0050 \leq X \leq 0.9245$, con respecto a T, las temperaturas máximas alcanzadas fueron 1100°C y 1200°C .

Se pueden apreciar en este diagrama varias zonas y características que se describirán a continuación:

3.3.1 SOLUCIÓN SÓLIDA DE Li_3TaO_4

$$0.0050 \leq X < 0.0270$$

Los difractogramas de estas composiciones muestran solamente la presencia de los picos característicos de Li_3TaO_4 , por lo que se puede sospechar la formación de una solución sólida, ya que el NiO se encuentra presente en una cantidad que de otra manera podría ser detectado por Difracción de Rayos X.

La región de solución sólida de Li_3TaO_4 se localizó en el intervalo de 1100°C a temperatura ambiente y en lo que respecta a la composiciones en $0.0050 \leq X < 0.027$, ver apéndice A Tabla 1.

En la figura 3.3.1.1 se observa una gráfica donde se registraron un difractograma típico con distancias interplanares de esta zona correspondiente a 5% NiO. Se puede comparar este último con el difractograma 3.2.2 del polimorfo tetragonal de Li_3TaO_4 para ver la similitud.

En la figura 3.3.1.2 se puede apreciar con mayor detalle un solo pico ubicado en la zona de $15.2^\circ 2\theta$ a $6.2^\circ 2\theta$, correspondiente a los índices hkl, 101 con $d = 5.68 \text{ \AA}$. A medida que se incrementa la cantidad de NiO, los picos se recorren hacia la izquierda del Li_3TaO_4 puro.

Por otra parte, según la literatura, el Li_3TaO_4 presenta un cambio de fase del polimorfo tetragonal al cúbico en 900°C cuando está en forma pura. Por lo tanto se puede ver que se sigue conservando la fase tetragonal hasta 1100°C cuando se introduce NiO a bajas concentraciones.

Estas composiciones presentan fenómenos de termocromismo a la temperatura de 1100 °C y conforme van alcanzando la temperatura ambiente. Al salir la muestra de la mufla son color naranja, luego se toman color mostaza y terminan en un color verde muy tenue.

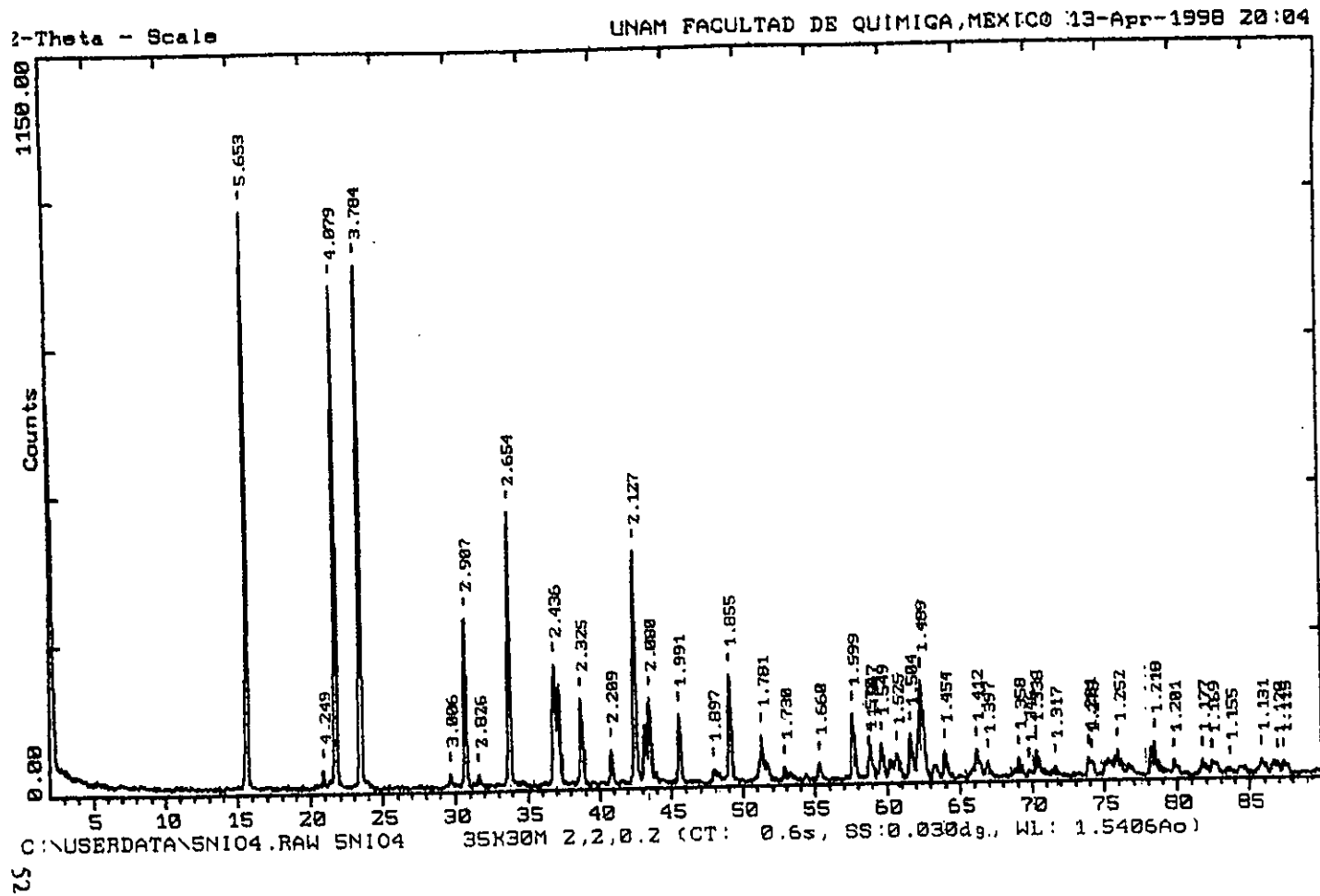


Fig. 3.3.1.1 Difractograma típico de Li_3TaO_4 s.s.
correspondiente a $x=0.0128$ (5%NiO)

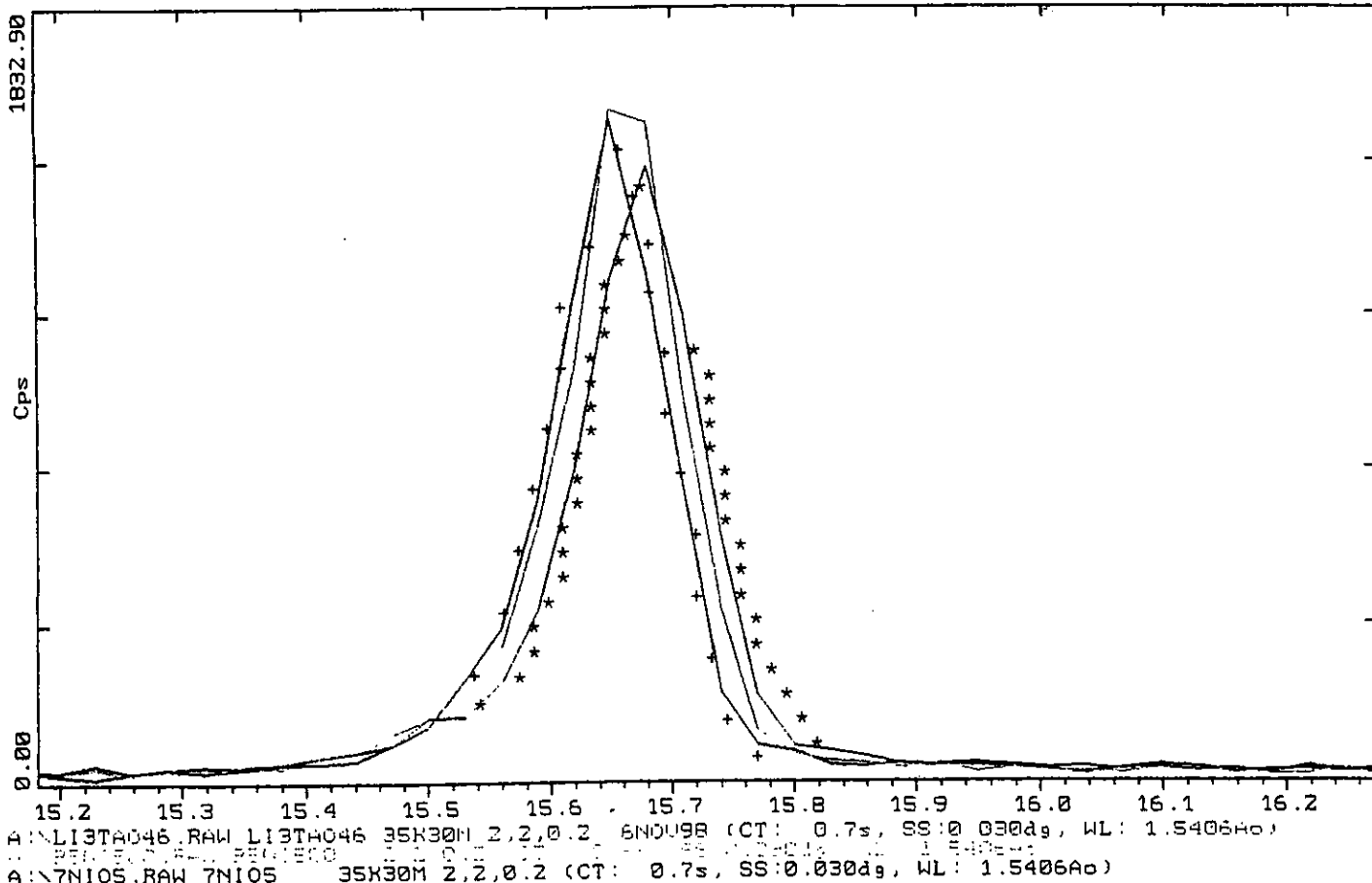


Fig. 3.3.1.2 Difractograma de las reflexiones 101 de Li_3TaO_4 puro(***) y de las composiciones de 5(---) y 7% NiO (+++).

3.3.2 REGIÓN DE MEZCLA DE Li_3TaO_4 s.s. + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) $0.0270 \leq X < 0.11109$

En las composiciones desde $0.0270 \leq X < 0.11109$ se observó un cambio muy grande en los difractogramas obtenidos, porque comienzan a aparecer nuevos picos tales como: $d=7.3950_3$ Å, $d=5.0612_6$ Å, $d=6.6061_5$ Å, $d=4.3192_{10}$ Å, de una fase nueva muy bien diferenciados de los pertenecientes a los picos de la solución sólida.

En la Fig. 3.3.2.1 se puede observar un difractograma típico de esta zona correspondiente a 20%NiO

Los picos de la fase nueva incrementan su intensidad y las muestras aumenta ligeramente el tono del color verde y su dureza, conforme la concentración de NiO aumenta, mientras que las líneas correspondientes a la solución sólida de Li_3TaO_4 disminuyen su intensidad.

Su región de estabilidad fue comprobada de 1100 °C a la temperatura ambiente y se llegó a la conclusión de que es una región amplia de mezcla entre la solución sólida de Li_3TaO_4 y G.

Para este intervalo de composiciones a la temperatura de 1200°C, se observó una desproporción de Li_3TaO_4 que generó LiTaO_3 . Las muestras que son llevadas a esta temperatura, en sus respectivos difractogramas empiezan a aparecer picos como los siguientes $d=2.723_4$ y $d=2.577_{2.5}$ que no son los característicos de esta zona y que corresponden a LiTaO_3 por lo que estos puntos ya no son considerados dentro del diagrama de fases. Se muestra un difractograma típico de desproporción en 25% NiO a $T=1200^\circ\text{C}$ en la figura 3.3.2.2

UNAM FACULTAD DE QUIMICA, MEXICO 07-Feb-1997 14:02

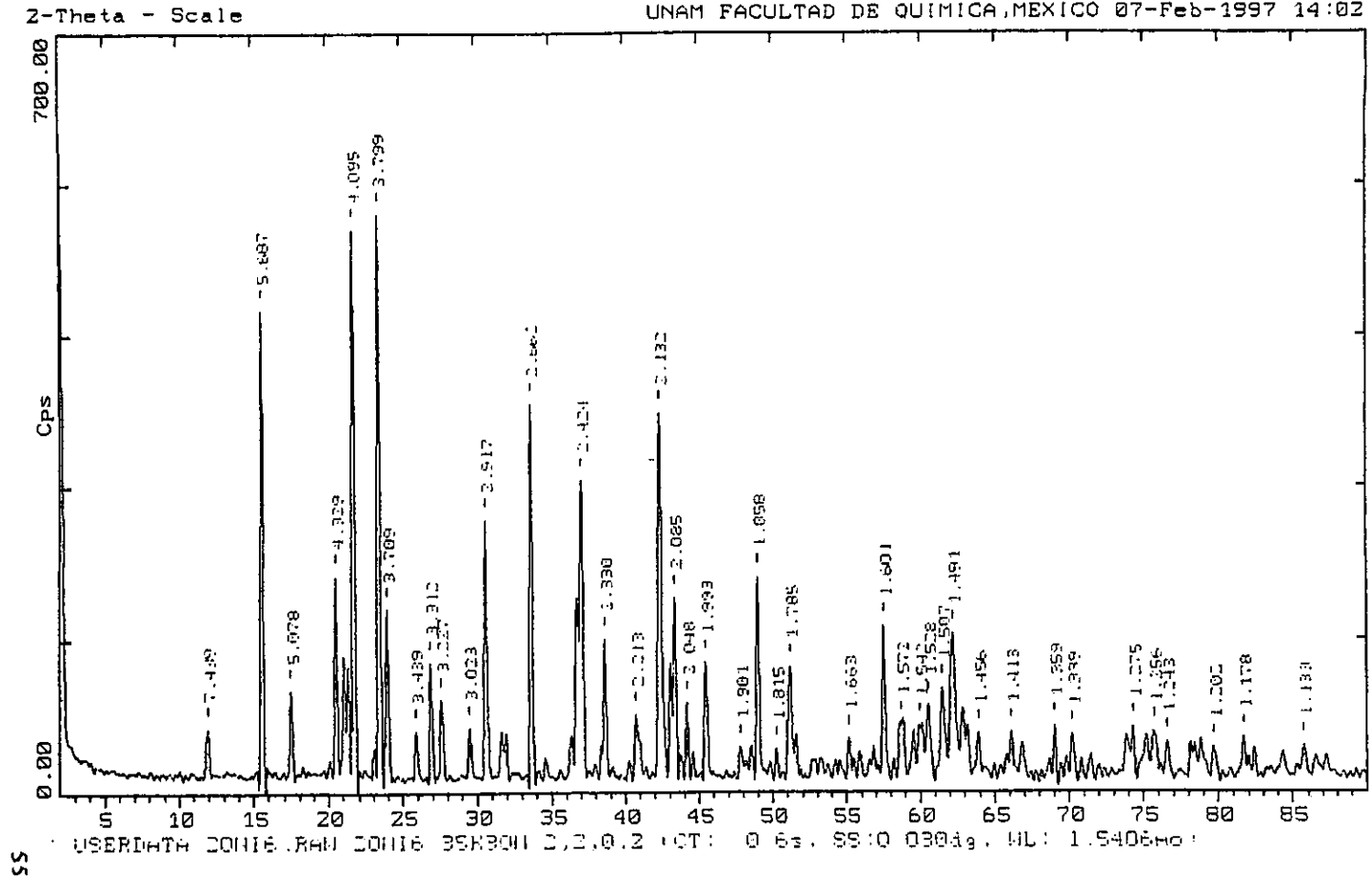
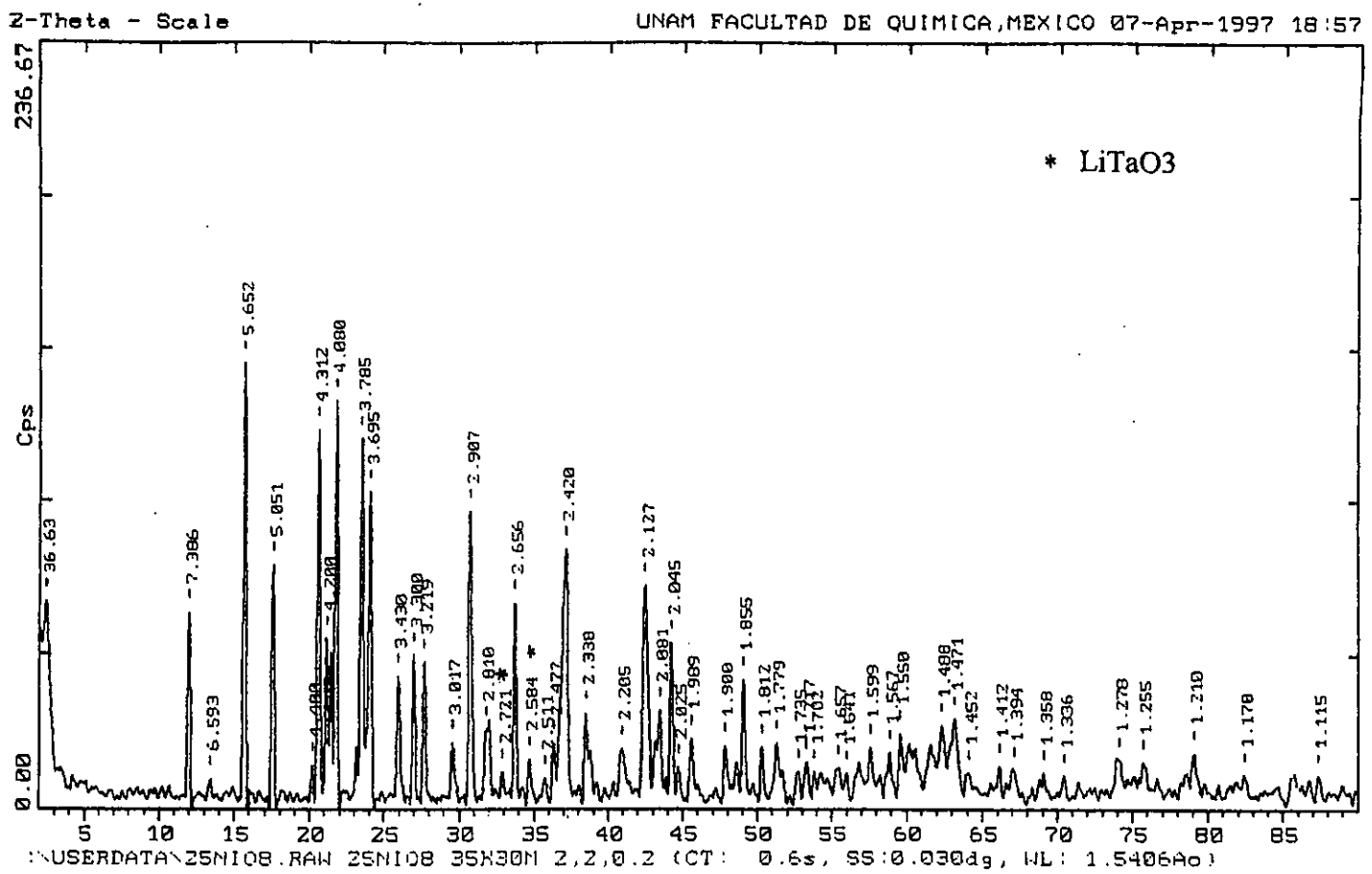


Fig. 3.3.2.1 Difractograma típico de la zona de mezcla de $Li_3TaO_{4s.s} + G$.



95

Fig.3.3.2.2 Difractograma típico de la zona de mezcla de Li_3TaO_4 s.s + G con desproporción de LiTaO_3 , $T=1200^\circ\text{C}$.

3.3.6 MEZCLA DE $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) + NiO

$$0.3333 < X \leq 0.9245$$

En esta región del diagrama se pudo observar que los picos característicos de M por ejemplo $d=4.666_1$ y $d= 4.434_{3,3}$ disminuyen su intensidad mientras que los correspondientes a NiO aumentan de tamaño.

Se presenta una gráfica donde se pueden observar varias de las composiciones que presentan este comportamiento figura 3.3.6.1. y en la figura 3.3.6.2 se observa un difractograma con distancias típico de esta zona correspondiente a 90%NiO.

Por lo tanto se determinó que se trata de la última región de mezcla en el diagrama. Esta corresponde a los compuestos M y NiO y se encuentra en el intervalo de $0.3333 < X \leq 0.9245$, muestra una estabilidad térmica desde 600 °C a 1200 °C en las composiciones cercanas a M de 70 % de NiO hasta 80% de NiO.

Para composiciones más ricas en NiO por arriba de 80% se observa que a 1200°C se desproporciona por la aparición de señales de LiTaO_3 . Conforme aumenta la concentración de NiO el color de la zona de mezcla tiende a oscurecerse, empezando por un verde característico de M hasta alcanzar un tono gris muy oscuro, casi negro.

Finalmente en la figura 3.3.6.3 se observa el difractograma de NiO puro.

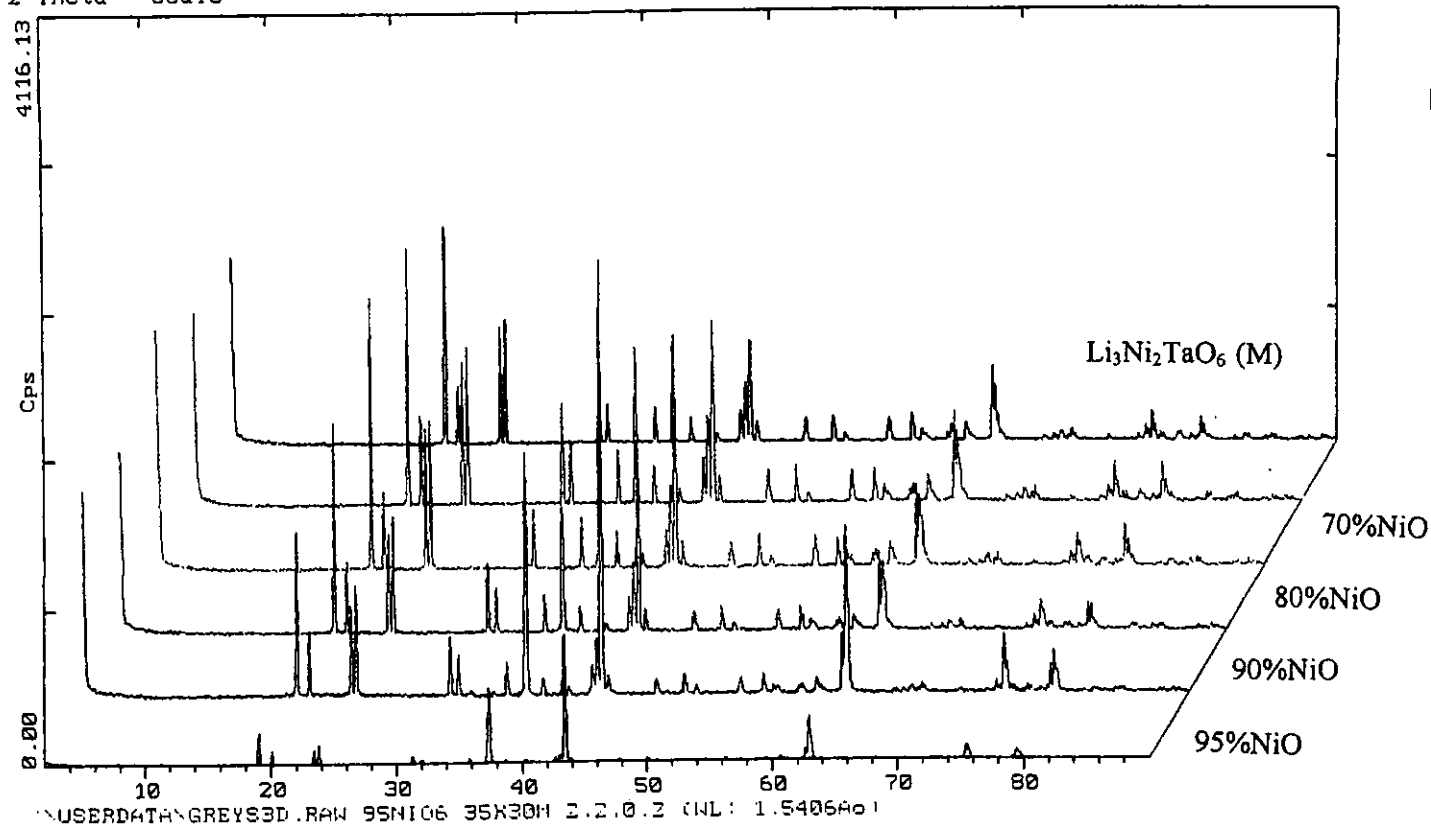


Fig.3.3.6.1 Difractogramas de varias composiciones de la zona de mezcla de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) + NiO, $0.3333 < X \leq 0.9245$.

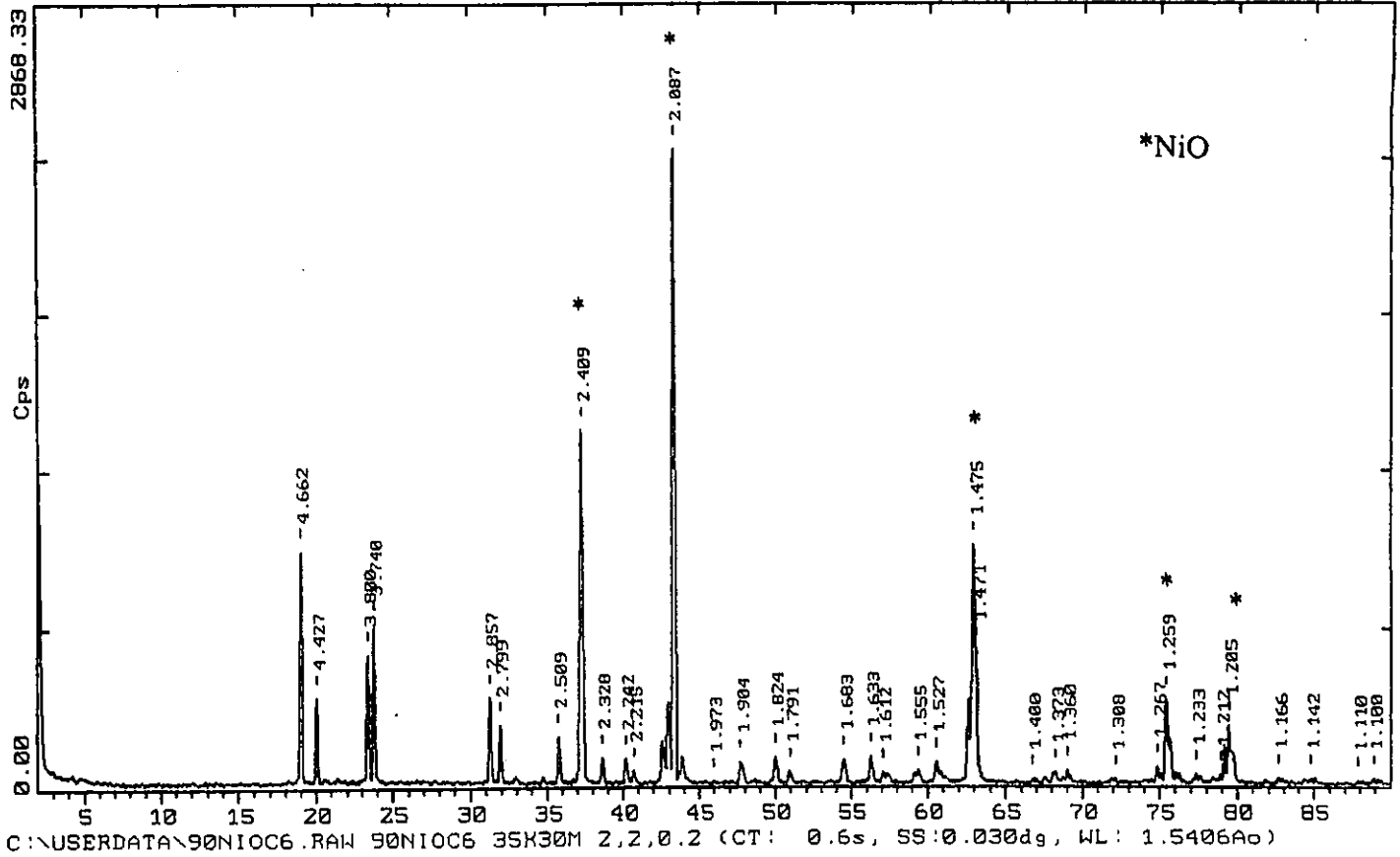
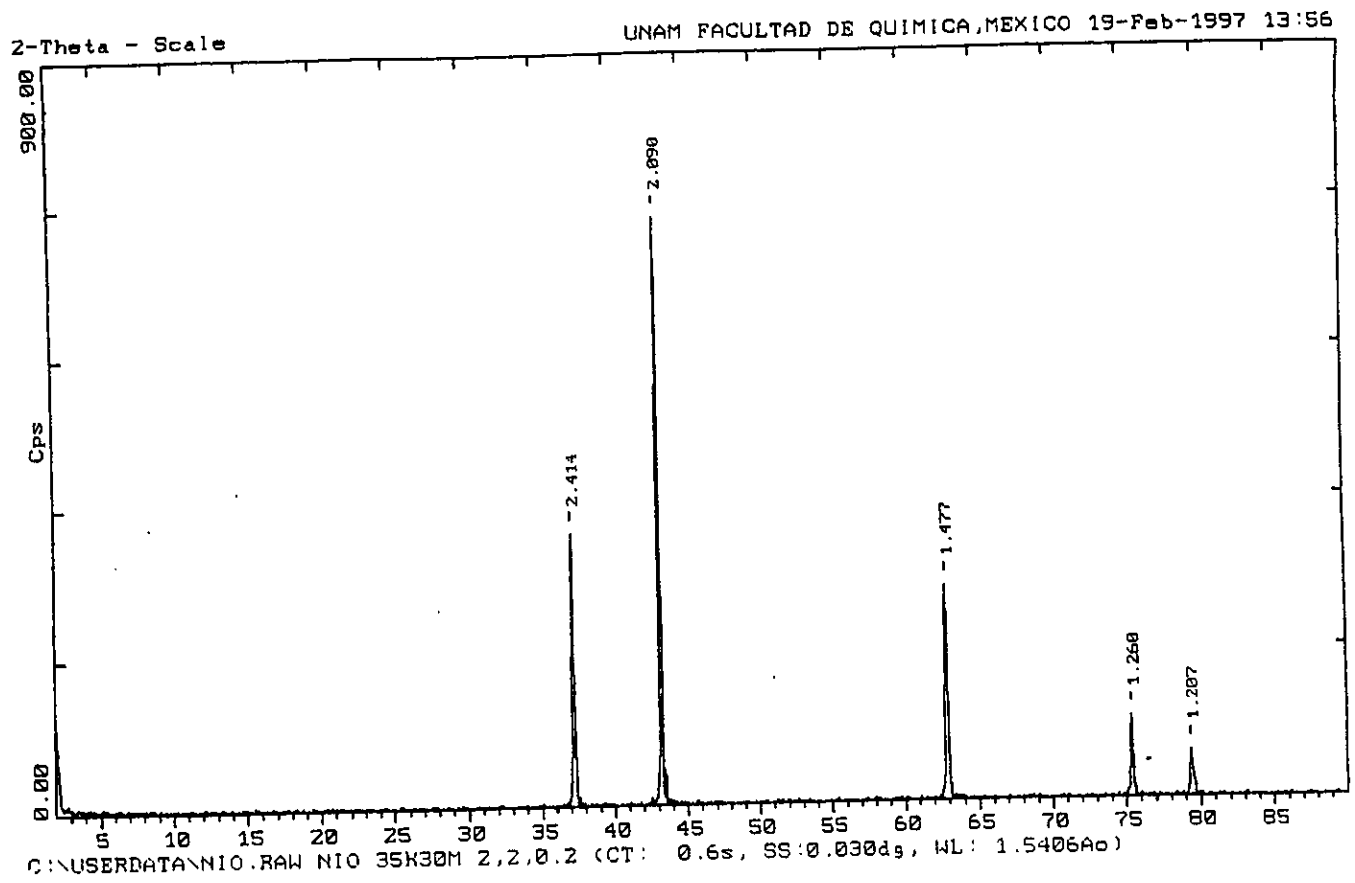


Fig. 3.3.6.2 Difractograma correspondiente a la mezcla de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) + NiO, $0.333 < X < 0.9245$



69

Figura 3.2.6.3 Difractograma del patrón de NiO puro.

3.4 DIFERENCIAS ENTRE LA REACTIVIDAD DE LOS POLIMORFOS CÚBICO Y TETRAGONAL DE Li_3TaO_4

Con el propósito de investigar la influencia del tipo de estructura en la reactividad química en estado sólido; se utilizaron los polimorfos cúbico y tetragonal de Li_3TaO_4 en las composiciones de $x=0.0769$ y $x=0.2$ para observar si se obtenían los mismos productos. En el apéndice A Tabla 2 se resumen estos resultados

- Para las composiciones de $x=0.0769$ preparadas en igualdad de condiciones experimentales de: pesos, molienda y tratamiento térmico; en ambos casos se obtuvo la misma mezcla de productos, es decir de los compuestos G+M, a 1100°C . Esta mezcla es estable desde 1100°C hasta temperatura ambiente.

Se muestra en la Figura 3.4.1. un difractograma donde se pueden observar juntas las primeras corridas de reacción de 800, 900 1000 y 1100°C cuando se usa el polimorfo cúbico de Li_3TaO_4 ,

En la Fig. 3.4.2 se puede observar el primer tratamiento térmico a 800°C . En esta se pueden observar la mezcla de las fases cúbicas de NiO y Li_3TaO_4 . Los picos dobles, están señalados, los que se encuentran a la derecha corresponden al NiO, lo que es lógico por los parámetros de celda

NiO: $a=4.1769\text{Å}$

Li_3TaO_4 cub: $a=4.2035\text{Å}$

Estos valores son muy cercanos, por lo que los picos de las dos fases están muy juntos, pero el de Li_3TaO_4 es ligeramente mayor y se encuentra a menores ángulos, es decir a distancias interplanares más grandes porque la celda es ligeramente mayor a la de NiO.

- En el caso de las composiciones de $x=0.2$ Los resultados por DRX mostraron la existencia de la mezcla de G + M a una temperatura de 1100°C , para las dos composiciones.

Este experimento permitió establecer que es indistinto el uso del polimorfo tetragonal o cúbico en el producto obtenido, porque se obtuvo la misma mezcla de fases en ambos casos; pero si influye en la cinética de la reacción porque con un menor tiempo y temperatura con se presenta la mezcla de fases cuando se utiliza el polimorfo tetragonal.

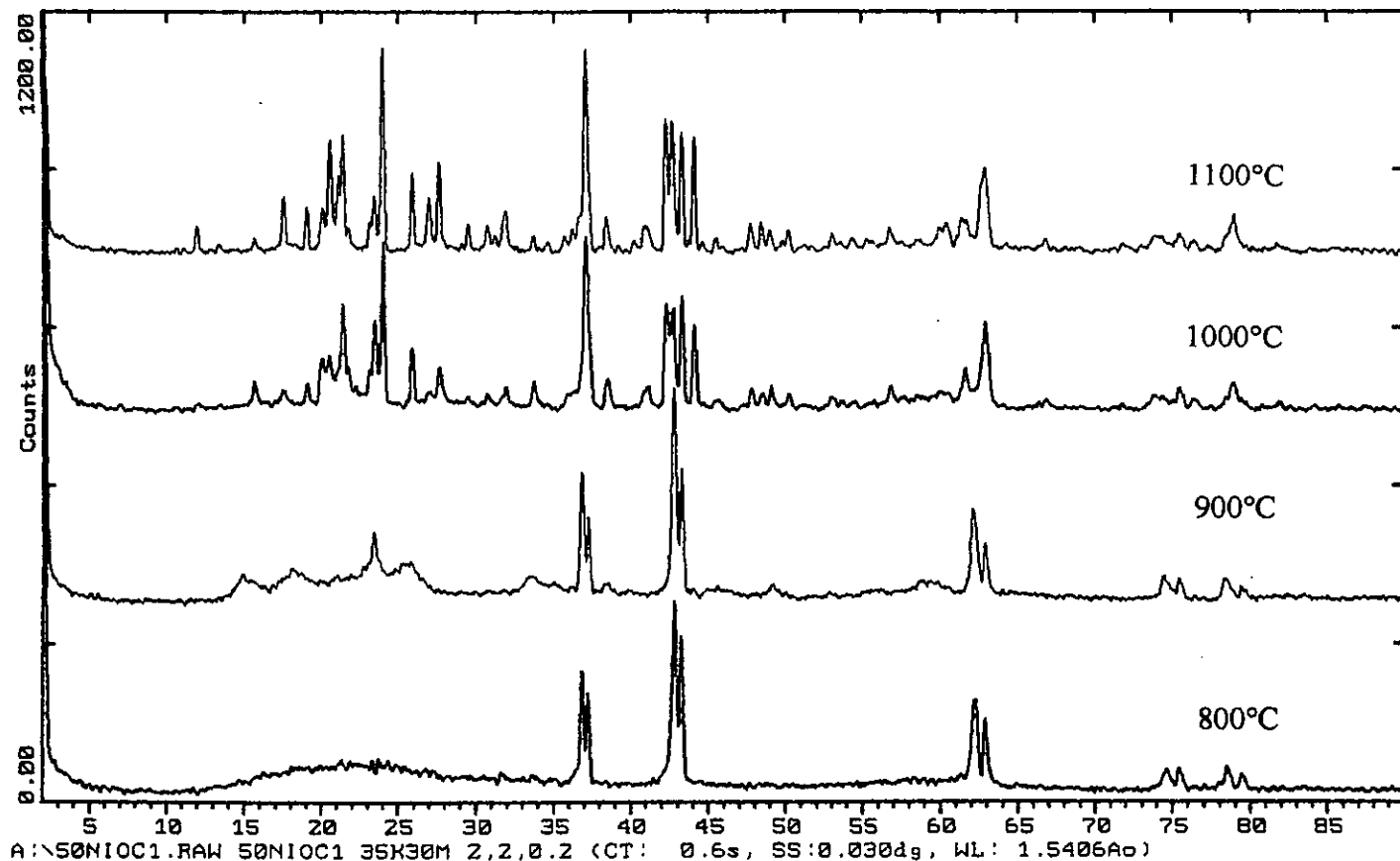


Fig.3.4.1 Difractograma de las composición $X=0.2$ utilizando Li_3TaO_4 cúbico donde se pueden observar juntas las primeras corridas de 800°C, 900°C, 1000°C, 1100°C.

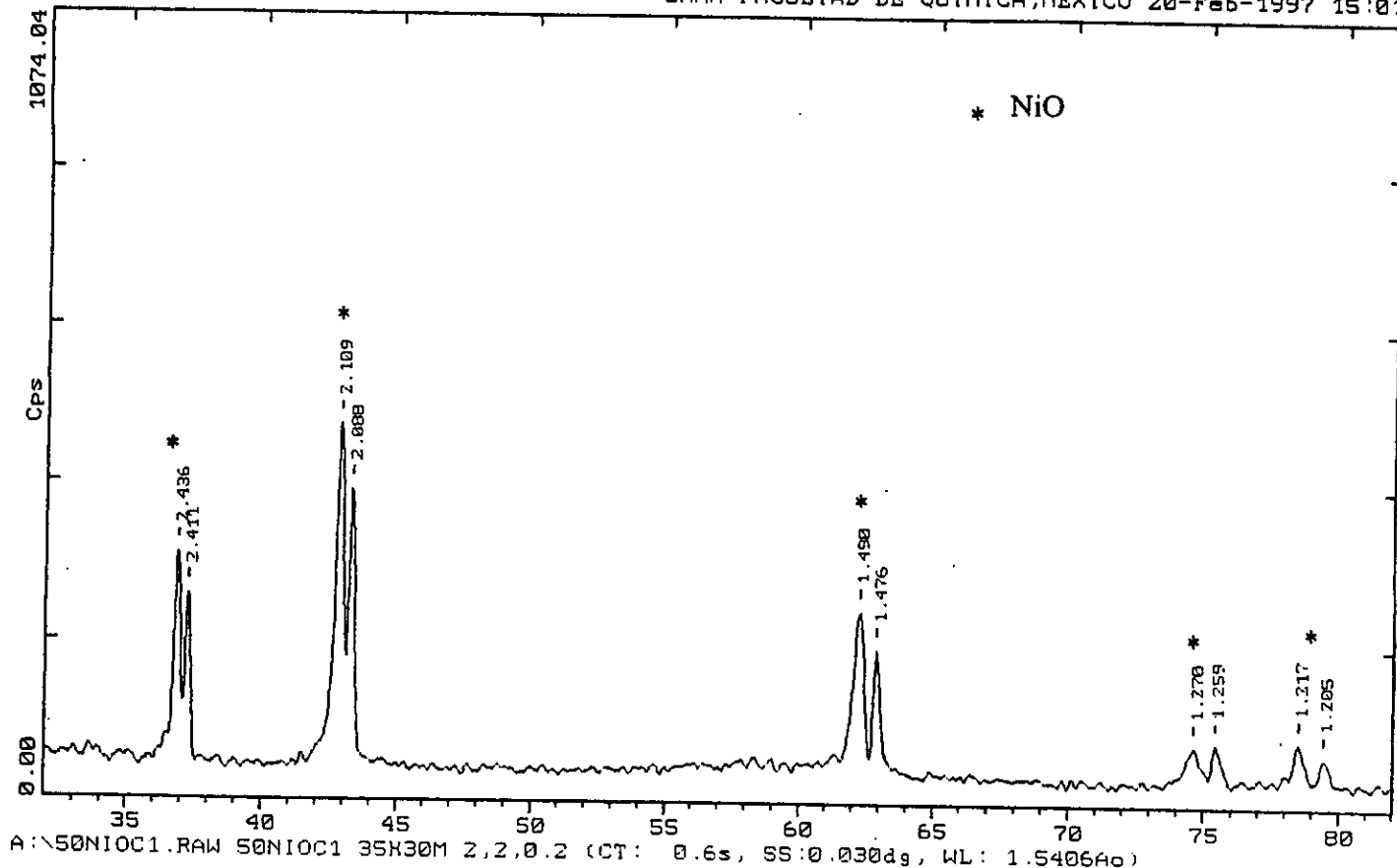


Fig.3.4.2 Difractogramas de la composición X=0.2 utilizando Li_3TaO_4 cúbico en el primer tratamiento térmico a 800°C .

3.5 OBSERVACIONES Y COMENTARIOS

Las mezclas de reacciones de este sistema generalmente pasan de un color gris a verde en los primeros pasos de reacción: 1 hora a 800 °C; 3 horas a 900°C, pero se observó como característica común en el sistema la aparición de puntos negros muy pequeños que solamente pueden ser vistos al microscopio óptico.

Conforme avanza la reacción a 1100°C, estos puntos negros van desapareciendo hasta hacerlo por completo. En los análisis de Difracción de Rayos X no se pudo detectar la presencia de alguna fase diferente a las normalmente presentadas en el sistema como lo son Li_3TaO_4 , NiO, G y M, aun las correspondientes a la desproporción LiTaO_3 .

En muchas ocasiones el momento en que desaparecían los puntos negros era el criterio que se tomó en cuenta para saber si el compuesto ya estaba puro, y detener la reacción.

Por lo que respecta a la desproporción, esta es casi en todos los casos a temperaturas de 1200 °C y en composiciones ubicadas en los extremos del diagrama que corresponden a las composiciones de 2%NiO y 98% NiO.

Bajo microscopio óptico se hizo la separación de estos puntos negros y se observó que el tamaño de grano era mayor a los del resto de la muestra color verde.

Se corrió un difractograma de esta muestra concentrada de puntos negros y se vio que los picos diferentes a los esperados para dicha composición correspondían a LiTaO_3 , pero cabe recordar que este compuesto es color blanco, por lo que hasta el momento, no ha sido posible la identificación de los puntos negros.

3.3.3 NUEVA FASE ENCONTRADA EN EL SISTEMA:

$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}$ (G) $X=0.11109$

Para encontrar las condiciones experimentales de síntesis de esta fase nueva, se hicieron muchos intentos, algunos de ellos se mencionan a continuación.

Se preparó la composición de 33.0% NiO, donde se observa un incremento en la intensidades correspondientes a la fase nueva y una clara tendencia a la desaparición de las líneas de Li_3TaO_4 , pero el tiempo transcurría y estas aún continuaban allí, hasta llegar a un tiempo de 117 horas totales que fueron suma de varias corridas de 24 horas aproximadamente cada una. Al término de este tiempo se pudo observar que la muestra no presentó líneas de Li_3TaO_4 , pero su difractograma muestra las distancias interplanares de LiTaO_3 .

En el segundo intento de síntesis de G, en la misma composición del caso anterior, se dejó de una sola vez, una corrida de un tiempo ligeramente menor a la suma de las corridas del primer intento de síntesis de G. El resultado de este experimento fue que al final de este tiempo la muestra aún presentaba líneas de Li_3TaO_4 por lo que se tuvo que dejar más tiempo en la mufla, cada 2 dos o tres días se verificaba, pero cuando por fin desaparecieron todas las líneas de Li_3TaO_4 la muestra se había desproporcionado luego de tener 800 horas de reacción.

De este experimento se concluyó que se obtienen mejores resultados si se hacen varias corridas pequeñas y en cada una de estas se saca la muestra y se muele, que teniendo la muestra en una sola corrida muy larga.

En un tercer intento por preparar esta misma composición se dejó la muestra un tiempo de 331 horas totales en diferentes corridas, en una cantidad mayor, para protección del mismo sistema, ya que se evita así que la posible fuga de Li_2O por sublimación sea muy pequeña en proporción a la cantidad de masa en el crisol. Esta muestra no estaba desproporcionada, pero aún presentaba líneas de Li_3TaO_4 pero como se sabe que a una mayor temperatura hay una mayor difusión, y por lo tanto es más probable que a un menor tiempo la reacción se complete, se llevó a 1150°C , durante 111 horas, pero se observó nuevamente

la desproporción. Esto nos indica que estamos muy cerca del límite de estabilidad de los compuestos.

Debido a los anteriores resultados se preparó la composición de 35%NiO, en la que se puede verificar que la cantidad de líneas totales en el difractograma corrido desde $2\theta = 2$ hasta $2\theta = 90$ disminuyen considerablemente, ya no se ve la presencia de las correspondientes a Li_3TaO_4 , o sea se tenía el patrón de un compuesto puro.

Para verificar mejor la estequiometría de la fórmula se preparó la composición de 33.33%NiO con la cual la fórmula de la composición es $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$.

Se prepararon las composiciones de 33.33 y 35 %NiO en cantidades de 10 gramos, por tratamientos de 192 horas totales para la composición de 35% NiO y 191 horas para la composición de 33.33% de NiO a 1100°C ninguna presentó picos interplanares de Li_3TaO_4 , LiTaO_3 , NiO, y sus difractogramas son muy parecidos, a no ser por algunas diferencias en las intensidades. Al llevar estas dos muestras a una temperatura de 600 °C se observó que es más estable la composición de 33.33%NiO que la de 35%NiO, ya que esta última presentó indicios de mezcla con el compuesto M, por lo que finalmente se decidió que la composición correcta para el compuesto es 33.33%NiO.

El compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) es un óxido complejo nuevo, de color verde pálido. Fue sintetizado por dos óxidos mediante la reacción



Siguiendo el siguiente tratamiento térmico: 1 hora a 800 °C; 3 horas a 900 °C; 4 horas a 1000 °C; y 192 horas a 1100 °C.

para verificar este compuesto también se preparó por 3 óxidos, para la cual se siguió el mismo tratamiento térmico que en el caso anterior.



El principal indicativo para saber que la reacción se ha llevado a cabo es la desaparición de las señales de Li_3TaO_4 , principalmente el pico correspondiente a la distancia interplanar $d=5.68_1$ de Li_3TaO_4 .

Este compuesto tiende a descomponerse fácilmente ya sea por dejarlo durante un tiempo prolongado a 1100°C y cuando se eleva la temperatura a 1150°C .

Se obtiene una mejor cristalización cuando el óxido se lleva a una temperatura menor (600°C). En la Fig. 3.2.3.1 se puede observar un difractograma de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ puro, la lista de distancias interplanares y sus intensidades correspondientes se pueden encontrar en el apéndice B.

Por otra parte se observa que cuando se deja a temperatura ambiente, fuera de un desecador, la muestra se desproporciona apareciendo señales de LiTaO_3 .

Esta descomposición es reversible porque cuando la muestra se lleva nuevamente a 1100°C por 1 día, desaparecen las señales de Li_3TaO_4 .

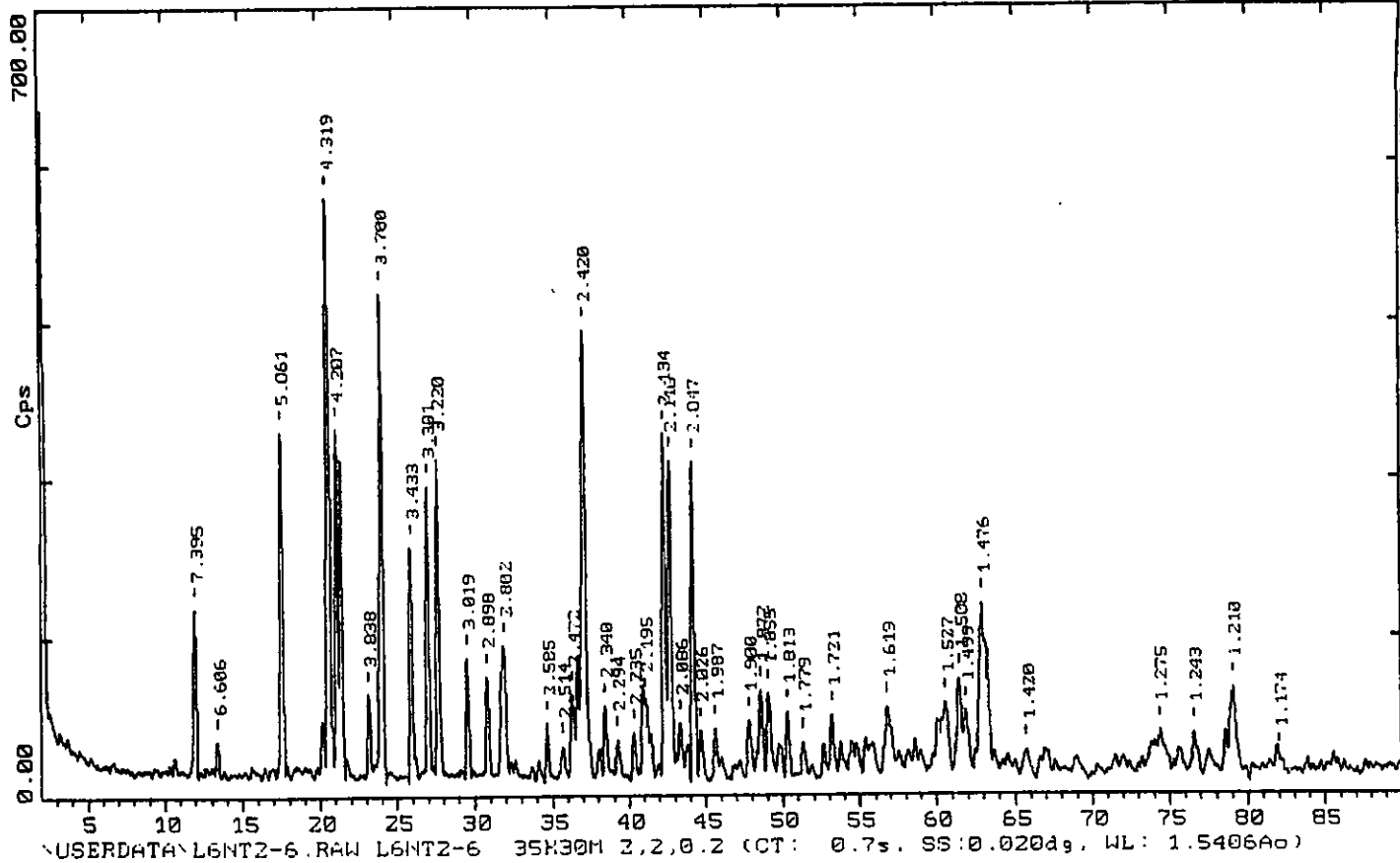
En un intento para determinar su estructura mediante un refinamiento por el método de Rietveld se hizo la búsqueda en el Manual Hanawatt del PDF-2, de un compuesto isoestructural.

Debido a la complejidad del patrón de difracción, por la cantidad y cercanía entre los picos, no ha sido posible hasta este momento encontrar un compuesto isoestructural.

Por otra parte se observó que este compuesto no presenta fenómenos de termocromismo a la temperatura del nitrógeno líquido.

2-Theta - Scale

UNAM FACULTAD DE QUIMICA, MEXICO 19-Jan-1999 18:54

Fig.3.3.3.1 Difractograma de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).

3.3.4 MEZCLA DE $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (G + M)

$$0.11109 < X < 0.3333$$

Esta zona del diagrama de fases se determinó como mezcla de los compuestos G y M porque se observó que los difractogramas de las composiciones $0.11109 < X < 0.3333$ presentan las siguientes características.

- a) No presentan los picos característicos de Li_3TaO_4 , como $d=5.68_1$.
- b) A medida que se incrementa la proporción de NiO:
 - Las distancias interplanares distintivas de M, aumentan de intensidad como se puede ver en los picos distintivos $d= 4.66_1$, $d= 4.434_3$.
 - Las distancias interplanares característica del compuesto G disminuyen su intensidad, como se puede ver en la composición de 65% NiO donde aún aparece por ejemplo en $d=7.3950_3 \text{ \AA}$, $d=8.3073_6 \text{ \AA}$, $d=6.6061_5 \text{ \AA}$, $d=64.3192_1 \text{ \AA}$, pero con una intensidad muy pequeña.

Las composiciones de esta región de mezcla son color verde. Tiene una región de estabilidad de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Se muestra la figura 3.2.4.1 un difractograma típico de esta zona correspondiente a 40%NiO que es una composición cercana a G puro. En este difractograma se hace evidente la presencia de G porque el pico mayor del difractograma coincide con el de mayor intensidad de G.

3.3.5 COMPUESTO $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) $X=0.3333$

El segundo compuesto presente en este diagrama es $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), que se encuentra en forma pura en 66.66% NiO y es de color verde en un tono más intenso que G. Se puede observar en la figura 3.2.5.1.

Se verificó que tiene una estabilidad térmica de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ a 500°C , y es muy estable a temperatura ambiente.

Se probó que este compuesto no presenta fenómenos de termocromismo a la temperatura del nitrógeno líquido.

2-Theta - Scale

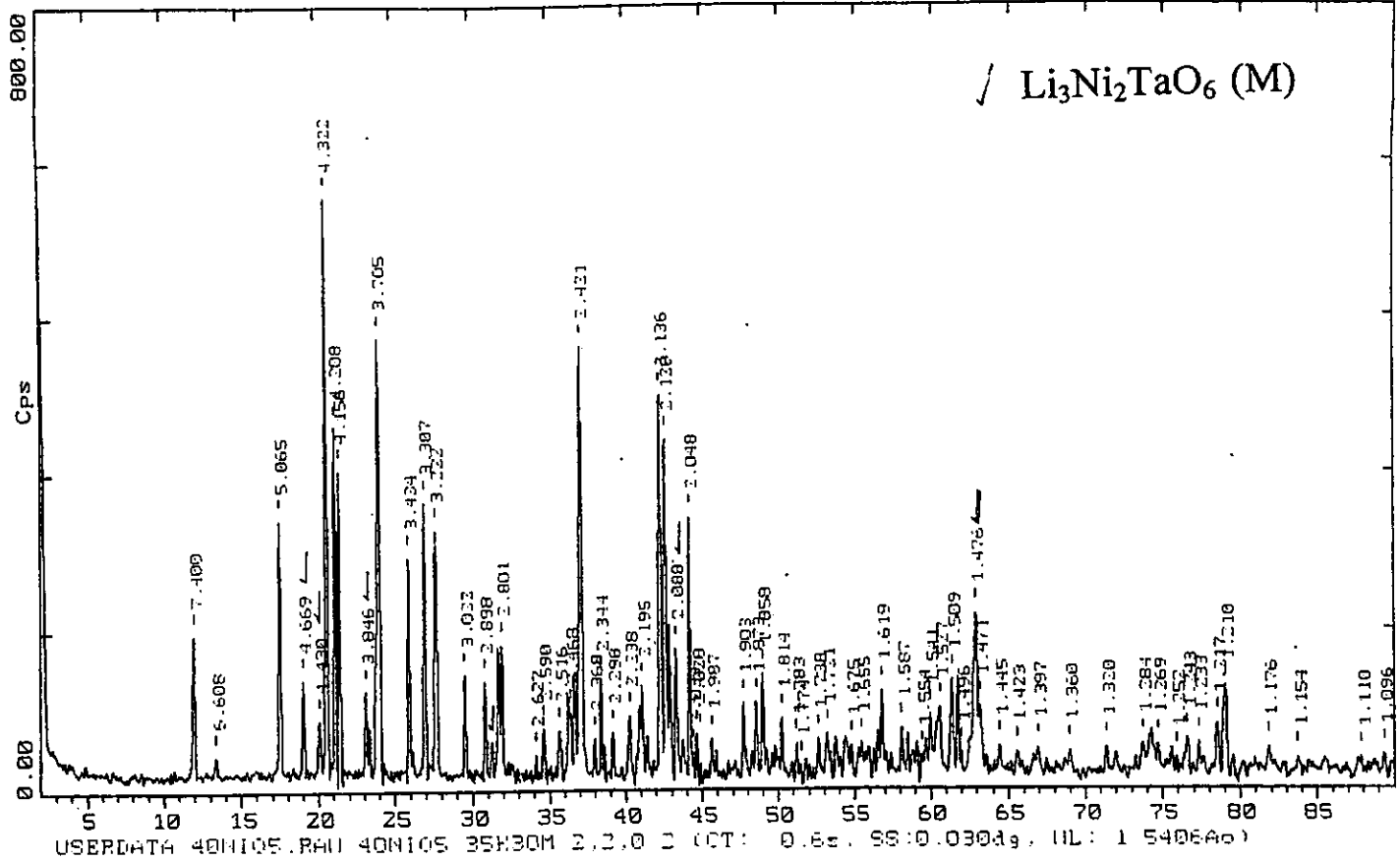
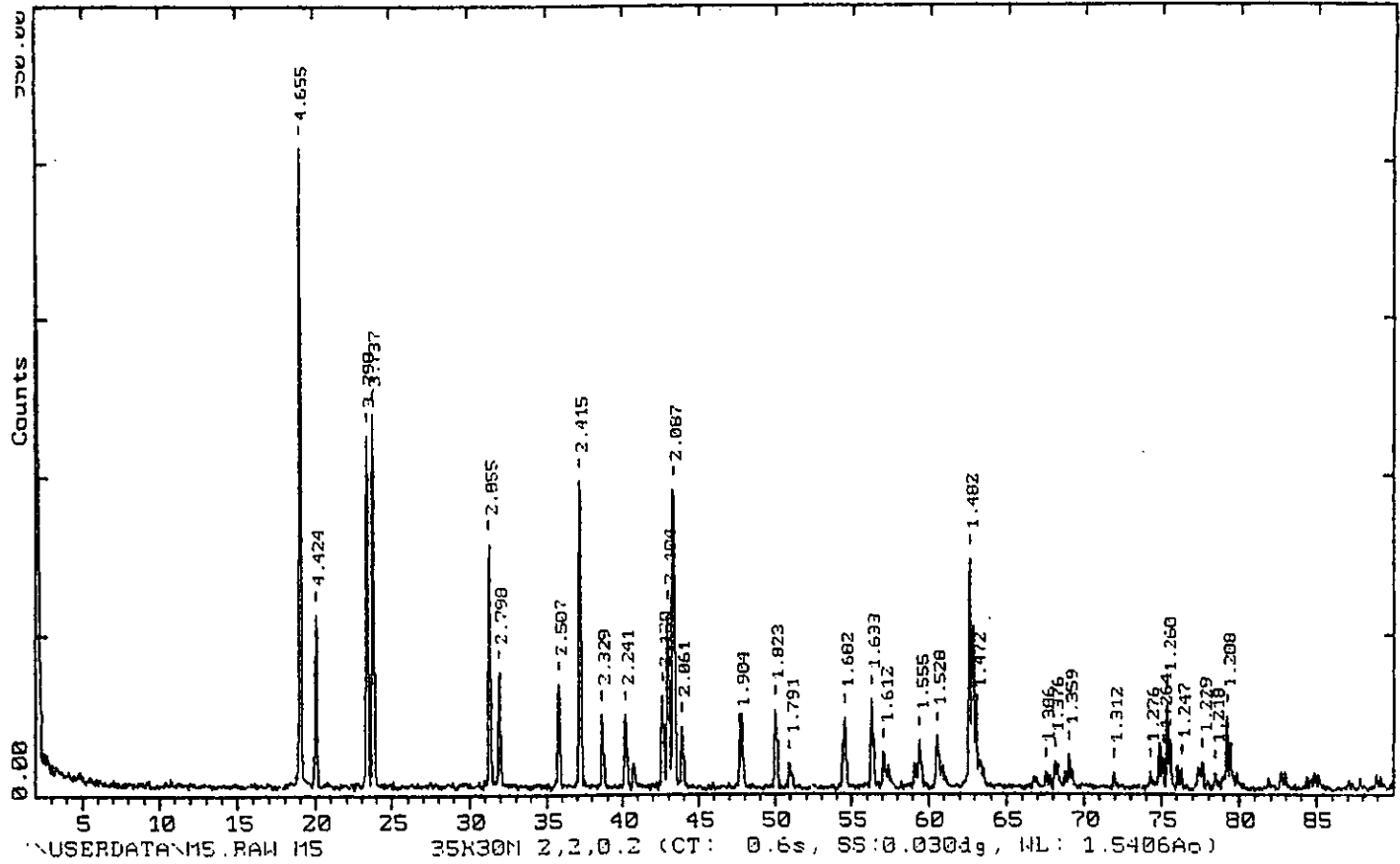


Fig.3.3.4.1 Difractograma típico de la zona de mezcla de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{Ta}_2\text{O}_6$ ($G + M$), $0.11109 < X < 0.3333$.

-Theta - Scale

Fig. 3.3.5.1 Difractograma del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) $X=0.3333$

CAPITULO 4: CONCLUSIONES.

En este trabajo se logró el objetivo planteado al elaborar el diagrama de fases completo para el sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ en el intervalo de temperatura de 600°C a 1200°C por medio de reacciones químicas en estado sólido y DRX, método de polvos.

Este sistema se caracteriza por la formación de: $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) y por las regiones en mezcla de: $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{s.s.}+\text{G}$, $\text{G}+\text{M}$, $\text{M}+\text{NiO}$ que se pueden observar en el diagrama de la Fig. 3.3.1

- El compuesto G, obtenido en este trabajo, es un óxido complejo nuevo de litio, tántalo y níquel de fórmula $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) color verde.

La estabilidad térmica de este compuesto comprende desde 1100°C a 600°C . pero no es muy estable si permanece por periodos largos en el horno o si se deja al aire. Si el compuesto se guarda en desecador a 25°C , se preserva la estructura.

- Una solución sólida a bajas concentraciones de NiO donde se estabiliza la estructura en la fase tetragonal de Li_3TaO_4 hasta 1100°C .

La variación del polimorfo obtenido en la síntesis de Li_3TaO_4 se debe a las impurezas contenidas en el Li_2CO_3 utilizado.

El uso del polimorfo tetragonal o cúbico de Li_3TaO_4 en las reacciones con NiO no influye en el producto obtenido, pero si en la cinética favoreciendo la reacción cuando se utiliza el polimorfo tetragonal.

Académicamente se contribuyó a el mayor conocimiento de los óxidos de tántalo de los cuales se tiene una escasa información relacionada especialmente con los óxidos complejos. En éstos óxidos es posible encontrar propiedades físicas de interés tecnológico.

Para continuar este trabajo se propone hacer mediciones de las propiedades físicas a estas fases.

• APÉNDICE A.

Tabla 1

Tratamientos térmicos de las composiciones estudiadas en el sistema binario Li_3TaO_4 - NiO.

COMPOSICIÓN % EN MOL $\text{NiO} - \text{Li}_3\text{TaO}_4$.	X NiO	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (HRS)	FASES ENCONTRADAS POR DRX
2-98	0.0051	1100	92	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + LiTaO_3 ⁽¹⁾
		1200	30	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + LiTaO_3 ⁽¹⁾
5-95	0.0128	500	69.5	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		800	69	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		1100	118.5	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
7-93	0.0185	600	192	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		1100	92	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
10-90	0.0270	600	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		900	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		1100	77	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + LiTaO_3
12-88	0.0329	800	64.5	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		900	48	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1100	362	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
20-80	0.0588	600	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		900	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1100	118	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1200	24	LiTaO_3 + Li_3TaO_4
25-75	0.0769	600	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		800	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		900	24	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1100	112	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
30-70	0.0967	1100	64	$\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{s.s.}}$ + $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1200	24	LiTaO_3 + Li_3TaO_4

(1) Cantidad muy escasa

APÉNDICES

33-67	0.1096	1100	117	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$
		1200	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{LiTaO}_3 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$
33.3-66.7	0.11109	600	120	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
		1100	192	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
35-65	0.1186	600	120	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1100	117	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_{9s}$
		1200	135	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{LiTaO}_3 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$
40-60	0.1428	600	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		900	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1100	52	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{LiTaO}_3 + \text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$
50-50	0.2	1100	96	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
55-45	0.2340	500	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		800	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1000	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1100	41.5	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{LiTaO}_3$
57-43	0.2489	1100	96	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
60-40	0.2727	1100	100	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
65-35	0.3170	1100	116	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{LiTaO}_3$
66.667 - 33.333	0.3333	500	69.5	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		800	67	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1000	48	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1100	184	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

APÉNDICES

70-30	0.3684	600	56	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		900	48	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1100	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
75-25	0.4285	1100	96	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
80-20	0.5	600	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		900	48	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1100	146	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
90-10	0.6923	600	120	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		900	120	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1100	96	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
95-5	0.8260	1100	114	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
		1200	24	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO}$
98-2	0.9245	800	69	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO} + \text{LiTaO}_3$
		1000	48	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO} + \text{LiTaO}_3$
		1100	27	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6 + \text{NiO} + \text{LiTaO}_3$

TABLA 2: Tratamientos térmicos de las composiciones estudiadas en el sistema binario $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$ utilizando el polimorfo cúbico de Li_3TaO_4 .

COMPOSICIÓN % EN MOL $\text{NiO} - \text{Li}_3\text{TaO}_4$	X NiO	TEMPERA-TURA °C	TIEMPO (HRS)	FASES ENCONTRADAS POR DRX
25-75	0.0769	1100	87	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$
		800	110	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$
50-50	0.2	500	68	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		800	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1100	218	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$
		1200	24	$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

APÉNDICES

APÉNDICE B: DATOS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DEL
 COMPUESTO $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G)⁽²⁾

NO. DE PICO	2 θ	D (Å)	I REL	NO. DE PICO	2 θ	D (Å)	I REL
1	10.641	8.3073	6.82	29	42.700	2.1158	55.68
2	11.958	7.3950	31.45	30	43.334	2.0863	12.07
3	13.392	6.6061	49.75	31	44.198	2.0475	55.45
4	17.508	5.0612	60.76	32	44.695	2.0259	10.86
5	20.125	4.4085	12.67	33	45.617	1.9871	11.20
6	20.546	4.3192	100	34	47.832	1.9001	12.45
7	21.098	4.2074	61.24	35	48.592	1.8721	17.57
8	21.381	4.1523	56.16	36	49.080	1.8546	17.07
9	23.155	3.8381	17.012	37	49.783	1.8301	8.38
10	24.030	3.7003	84.13	38	50.297	1.8126	13.80
11	25.933	3.4330	41.57	39	51.307	1.7792	8.92
12	26.992	3.3006	51.65	40	52.630	1.7376	8.53
13	27.677	3.2205	56.16	41	53.182	1.7208	13.35
14	29.561	3.0193	23.25	42	53.742	1.7042	8.83
15	30.828	2.8980	20.07	43	54.477	1.6830	9.00
16	31.908	2.8024	25.23	44	54.801	1.6738	8.47
17	34.113	2.6261	6.01	45	55.366	1.6580	9.44
18	34.668	2.5854	12.19	46	56.834	1.6186	14.71
19	35.684	2.5140	8.39	47	58.575	1.5746	9.33
20	36.310	2.4721	17.10	48	60.060	1.5392	12.55
21	37.121	2.4199	77.59	49	60.592	1.5269	15.38
22	38.046	2.3632	7.84	50	61.456	1.5075	19.42
23	38.444	2.3397	14.98	51	62.920	1.4759	31.92
24	39.248	2.2935	9.38	52	65.711	1.4198	7.55
25	40.322	2.2349	10.55	53	66.963	1.3963	7.39

(2) datos del Difractometro Siemens D 5000

APÉNDICES

APÉNDICE C: Datos de las distancias interplanares más importantes de los compuestos utilizados.

Li₃TaO₄		
d Å	l/l ₂	hkl
5.68	100	101
4.25	2	110
4.09	70	103
3.78	95	112
3.01	2	200
2.91	25	105
2.83	2	202
2.66	50	211
2.44	30	204
2.42	16	213
2.33	18	116
2.21	6	107
2.13	45	220
2.09	12	215
2.08	20	8
2.06	2	222
1.99	14	301
1.894	4	224
1.854	25	312
1.782	10	217

LiTaO₃		
d Å	l/l ₂	hkl
3.745	100	12
2.723	40	104
2.577	25	110
2.292	4	6
2.245	3	113
2.122	14	202
1.871	16	24
1.712	20	116
1.638	14	122
1.604	6	18
1.5139	11	214
1.4874	6	300
1.3621	3	208
1.3145	3	1,191,010
1.2883	3	220
1.2481	3	306
1.2183	4	312
1.2043	4	128
1.171	2	210
1.1648	4	134

NiO		
d Å	l/l ₂	hkl
2.41	91	111
2.088	100	200
1.476	57	220
1.259	16	311
1.206	13	222
1.0441	8	400
0.9582	7	331
0.9338	21	420
0.8527	17	422
0.804	7	511

Li₂O		
d Å	l/l ₂	hkl
2.664	100	111
2.306	8	200
1.6307	40	220
1.3906	16	311
1.1531	4	400
1.058	4	331
0.9413	8	422
0.8875	4	511
8151	4	440
0.7794	6	531

APÉNDICES

Li₃Ni₂Ta₆(M)		
d Å	l/l2	hkl
4.666	100	111
4.434	33	4
3.805	51	202
3.744	57	113
2.86	32	115
2.802	22	22
2.511	19	311
2.4193	60	206.22
2.331	13	222.313
2.2441	12	117
2.2167	6	8
2.123	17	224
2.1067	33	400
2.0893	67	26
2.0635	11	315
1.9064	9	131

Li₂CO₃		
d Å	l/l2	hkl
4.16	85	110
3.80	20	200
3.03	25	111
2.918	80	202
2.812	100	002
2.627	30	112
2.488	20	020
2.431	40	311
2.276	20	021
2.256	12	310
2.116	4	112
2.081	8	220
2.012	2	402
1.910	2	202
1.893	2	222
1.867	18	311

Apéndice D: Límites máximos de impurezas de Li₂CO₃

Li ₂ CO ₃ BAKER	99.5%	Li ₂ CO ₃ anala R*	99.5%
Insoluble en HCl	0.01%	Materia insoluble en HCl	0.01%
cloruro (Cl)	0.05%	Cloruro (Cl)	0.002%
nitrate (NO ₃)	0.0005%	Nitrato (NO ₃)	0.003%
sulfato (SO ₄)	0.2%	Sulfato (SO ₄)	0.005%
amonio	0.0005%	Amonio (NH ₄)	0.00%
Metales pesados	0.001%	Plomo (Pb)	0.001%
Fierro (Fe)	0.001%	Fierro (Fe)	0.001%
Calcio (Ca)	0.01%	Calcio (Ca)	0.02%
Potasio (K)	0.01%	Potasio (K)	0.005%
Sodio (Na)	0.01	Sodio (Na)	0.005%
		Fosfato (PO ₄)	0.002%
		Perdida al secar a 105°C	0.2%
		Arsenico (As)	0.0002%
		Cobre (Cu)	0.001%
		Magnesio (Mg)	0.001%

BIBLIOGRAFÍA

- Adams, D. M., Inorganic Solids. An Introduction to Concepts in Solid-state Structural Chemistry. Wiley & Sons. Great Britain 1974.
- Anderson, J.C.; Leaver, K.D.; Alexander, J.M.; Rawlings, R.D.; "Ciencia de los Materiales". Limusa. México 1978.
- Alphabetical Index. Powder Diffraction File. Sets 1-45. International Centre for Diffraction Data., U. S.A. 1995.
- Bergeron and Risbud. "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics" The American Ceramic Society. E.U.A. 1984
- Blasse, G. Journal of Solid State Chemistry. **72**, 72-79 (1938).
- Blasse, G. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie. Band 331 44-50 (1964).
- Borg R. J., Dienes G. J. "The physical Chemistry of Solids". Academic Press E. U.A. 1992.
- Castellanos R, M. A. "Difracción de Rayos X: método de polvos" Cuadernos de Posgrado 29. Compilados Sosa Torres. Química Inorgánica VI. Facultad de Química UNAM. 1990.
- Cheetham, A.K. and Peter Day. "Solid State Chemistry". Oxford Science Publications 1987. E. U. A
- Demitras, G. C. "Química Inorgánica". Prentice Hall International. España. 1973.
- Dictionary of Inorganic Compounds. Chemical Database. Vol 3 y 4. Chapman & Hall. Great Britain 1992.
- Ellis et al. Theaching General Chemistry a Materials Science Companion. American Chemical Society, Washington. D. C. E.U.A. 1993.
- Fletcher, J.G.; Mather, G.C.; West, A.; Castellanos, M; Gutiérrez, M.P., J. Mater Chemistry, 1994, **4** (8), 1303-1305
- Giacovazzo, C. et al. "Fundamentals of Crystallography". International Union of Crystallography. Oxford University. Great Britain 1992.
- Greenwood, N. N. And Earnshaw A. "Chemistry of the Elements". Pergamon Press. 1984.
- Grenier, J.C.; Martin, C. et Durif A. Bull. Soc. Franç. Minér. Crist. 316-320. (1964).

- Gutiérrez Amador María del Pilar. Tesis: Óxidos Complejos del Tipo $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ $\text{A}^{2+}=\text{NiO}$, Co y Zn , $\text{B}^{5+}=\text{Ta}$, Sb y Nb . México D.F. 1995.
- Joo et al. *Journal of Solid State Chemistry*. **68**, 247-254 (1987).
- Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology" John Wiley & Sons. 4ª edición, Vol. 23., E. U.A. 1997.
- Lapicky, A. V. and Ju. P. Simanov. *Structure Reports* **17**, 392-393 (1953).
- Lee, J.D. *Concise Inorganic Chemistry*. Fourth Edition. Chapman & Hall. Singapore 1994. The Powder Diffraction File and Related Products. International Centre for Diffraction Data. 1995-1996.
- The Powder Diffraction File and Related Products. International Centre for Diffraction Data. 1996-1997.
- Marsh, R.E. *Journal of Solid State Chemistry*. **53**, 277-278 (1984).
- Martel, L.C. and Roth, R. S. *Bull. Amer. Ceram. Soc.* **60**, 376 (1981).
- Mather, Glenn C.; Smith, R.; Janet, M.S.; Skakle, Fletcher James, María A., Castellanos R.; M Pilar, Gutiérrez y Anthony R. West. *Journal of Material Chemistry*, **5** (8) 117-1182.
- Müller, Ulrich. "Inorganic Structural Chemistry" J.Wiley. Great Britain 1992.
- Muñoz, Eduardo. "La Física Contemporánea". UNAM. México. 1983
- Powder Diffraction File. Compilado por The Joint Committee on Powder Diffraction Standards E. U.A. Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes Inorganic Phases. Sets 1-44. International Centre for Diffraction Data 1995. E.U.A
- Salcedo Luna M.C. Tesis: "Estudio del sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-CuO}$." BUAP. México 1995.
- Smart L. Y Moore E. "Química del Estado Sólido". Addison-Wesley Iberoamericana. México 1995.
- Trujillo Tovar M. S. Tesis: "Estudio del Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4\text{-CuO}$ ". Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, México. 1998
- Wells A. F. "Structural Inorganic Chemistry" 4ª edición, Clarendon Presss. Oxford. 1975.
- West A.R. "Solid State Chemistry and its Applications". John Wiley and Sons. 1982.
- Zocchi M., Gatti M., Santoro A., Roth R. S., *Journal of Solid State Chemistry*, **48**, 240-430, (1983).