

00575



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

1

ESTUDIO DEL SISTEMA  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS  
(QUIMICA INORGANICA CERAMICA)

P R E S E N T A :

Q. MARTHA EMILIA POISOT VAZQUEZ

L

MEXICO, D. F.

JUNIO 2001.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO**

**Presidente:** Dr. Liberto de Pablo Galán  
**Primer Vocal:** Dra. Elizabeth Chavira Martínez  
**Secretaria:** M. en C. Margarita Chávez Martínez  
**Primer Suplente:** Dr. Ruben Alfredo Toscano  
**Segundo Suplente:** Dr. Enrique Ruíz Trejo

Este trabajo de tesis se realizó en el Laboratorio de Rayos-X de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM bajo la supervisión de la M. en C. María Asunción Castellanos Román, y también se realizó durante una estancia de investigación en el Reino Unido bajo la supervisión del Professor Dr. Anthony R. West en la Universidad de Sheffield.

Algunos resultados de este trabajo han sido presentados en los siguientes congresos:

“Estudios en el Sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ ”. International Materials Research Congress, Academia Mexicana de Ciencia de Materiales A. C., Cancún Q. Roo, 30 de agosto-4 de septiembre de 1998.

“Diagrama de Fases del Sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ ”. XIX Simposio de Posgrado, Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, Cuernavaca Morelos, 28-30 de junio de 2000.

“Phase Diagram of the System  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ ”. International Materials Research Congress, Academia Mexicana de Ciencia de Matertales A. C., Cancún Q. Roo, 27-31 de agosto de 2000.

“Estudio del Sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ ”. Seminarios de Posgrado en Ciencias Químicas, orientación Cerámica, Facultad de Química, UNAM, 18 de abril de 2001.

## *Agradecimientos*

Agradezco infinitamente a mi supervisora, M. en C. María Asunción Castellanos Román, por ser una guía experta en el desarrollo de este proyecto.

Un especial agradecimiento al Professor Anthony R. West por su paciencia y su gran apoyo.

Quisiera agradecer a las siguientes personas por sus valiosos comentarios y apoyo técnico.

I. Q. Leticia Baños por las lecturas de Difracción de Rayos-X, del Instituto de Investigaciones de Materiales.

Q. I. Cecilia Salcedo por las lecturas de Difracción de Rayos-X, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química.

I. Q. Manuel Aguilar por las lecturas de Difracción de Rayos-X, del Instituto de Física.

Q. Margarita Portilla por los análisis térmicos, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química.

M. en C. José Guzmán por las fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido, del Instituto de Investigaciones de Materiales.

I. Q. Ivan Puente por las fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación de la Facultad de Química.

Dra. Noráh Barba por los equipos de Espectroscopía Electrónica y Susceptibilidad Magnética.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca de estudios de posgrado.

A Fundación UNAM por apoyo económico para estancia de investigación en el Reino Unido.

Al Programa ALFA INORGMATS No. 6-0036-9 de la Comunidad Económica Europea por la beca de estancia de investigación en el Reino Unido.

Al Programa PAEP 99 No. 108005 y PAEP 2000 No. 108007 de la UNAM.

A los miembros del jurado de esta tesis gracias por señalarme las correcciones al manuscrito.

A Sonia, Caroline, Horacio, Enrique, Gustavo y Silvia por todas sus atenciones, gracias.

A mi familia por todo el amor y el apoyo que me han brindado, gracias.

*para Constanza y Guillermo*

# Contenido

	<i>Resumen</i>	1
1	<i>Introducción</i>	3
	<i>Objetivos</i>	5
2	<i>Antecedentes</i>	6
	Li <sub>2</sub> O	
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	NiO	
	Sistema Li <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NiO	
	Sistema Li <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
	Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	
	LiNbO <sub>3</sub>	
	LiNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
	Li <sub>2</sub> Nb <sub>32</sub> O <sub>81</sub>	
	Li <sub>7</sub> NbO <sub>6</sub>	
	Li <sub>8</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	
	Li <sub>10</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	
	Sistema Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NiO	
	NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
	Ni <sub>3</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
	Ni <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	
	Sistema Li <sub>2</sub> O-NiO	
	Li <sub>2</sub> NiO <sub>2</sub>	
	Sistema Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -NiO	
	Fase M, Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub>	
	Fase α, Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub>	
3	<i>Técnica experimental</i>	20
	Estudio de los diagramas de fase	
	Método experimental de determinación de los diagramas de fase	
	Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	
	Sistema Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -NiO	
	Sistema Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	
	Sistema Li <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NiO	
	Técnicas de estudio y caracterización	
	Análisis Térmico Diferencial	
	Preparación de la muestra	
	Difracción de Rayos-X	
	Método de polvos	
	Difractómetro de Rayos-X de polvos	
	Preparación de la muestra	
	Cámara Hägg-Guinier	
	Preparación de la muestra	
	Momento magnético	
	Preparación de la muestra	

	Espectroscopía Electrónica	
	Preparación de la muestra	
	Microscopía Electrónica de Barrido	
	Preparación de la muestra	
4	<b>Diagramas de fase</b>	39
	Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	
	Sistema Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -NiO	
	Solución sólida de Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> ss	
	Fase α, Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	
	Fase M, Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub>	
	Solución sólida de Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub> , Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub> ss	
	Región 0.03 < x < 0.30 del diagrama binario Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -NiO	
	Región 0.357 < x < 1 del diagrama binario Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -NiO	
	Estudio de la solución sólida de la fase α y de Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub> ss	
	Sistema Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub> , línea de vacancia de litio	
	Fase P, Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	
	Relaciones de compatibilidad en el subsolidus del sistema Li <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -NiO	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -LiNbO <sub>3</sub> -Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> ss, 1	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> -Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> ss-Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub> , 2	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> ss-Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub> -Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub> , 3	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub> ss-LiNbO <sub>3</sub> -Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub> , 4	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub> -LiNbO <sub>3</sub> -Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub> , 5	
	Línea de compatibilidad LiNbO <sub>3</sub> -Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	
	Triángulo de compatibilidad Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub> -LiNbO <sub>3</sub> -NiO, 6	
	Línea de compatibilidad LiNbO <sub>3</sub> -NiO	
	Triángulo de compatibilidad LiNbO <sub>3</sub> , NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> y NiO, 7	
	Triángulo de compatibilidad LiNbO <sub>3</sub> ss-LiNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , 8	
	Triángulo de compatibilidad LiNbO <sub>3</sub> -LiNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -LiNbO <sub>3</sub> ss, 9	
	Línea de compatibilidad LiNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -NiNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	
5	<b>Caracterización de las fases nuevas</b>	69
	Difracción de Rayos-X	
	Microscopía Electrónica de Barrido	
	Susceptibilidad Magnética	
	Espectroscopía Electrónica	
	Análisis Térmico	
6	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	81
	<b>Bibliografía</b>	
	<i>Anexo A</i>	
	<i>Anexo B</i>	
	<i>Anexo C</i>	
	<i>Anexo D</i>	

## Resumen

Se determinó el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ .

El cual incluye dos puntos eutéctoides: uno en  $x = 0.167$  a  $900^\circ\text{C}$  y el otro en  $x = 0.41$  a  $1150^\circ\text{C}$ , en la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ . Contiene una nueva fase relacionada al tipo sal gema,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ; la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , reportada previamente, y tres nuevas fases no estequiométricas:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss ( $0.0 < x < 0.06$ ,  $550^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ ), fase  $\alpha$  ( $0.0 \leq x < 0.42$ ,  $900^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ ) y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss ( $0.30 < x < 0.36$ ,  $550^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$ ). Se comprobó la ley de Vegard en las fases  $\alpha$  y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss.

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  presenta una transición orden-desorden a la fase  $\alpha$  a  $1300^\circ\text{C}$ .

Se determinó por primera vez el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ . Se establecieron nueve triángulos de compatibilidad, tres líneas de compatibilidad y una región de solución sólida ternaria de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Se sintetizó y caracterizó por Difracción de Rayos-X, la nueva fase  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , relacionada al tipo sal gema.

Se determinó una nueva línea de unión:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  y su diagrama de fases preliminar, incluyendo una nueva región de solución sólida, estrecha, del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Las fases  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  fueron caracterizadas por Análisis Termogravimétrico, Análisis Térmico Diferencial, Susceptibilidad Magnética, Espectroscopía Electrónica y Microscopía Electrónica de Barrido.

## Abstract

The phase diagram for the system  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$  has been determined. It includes two eutectoid points: at  $x = 0.167$ ,  $900^\circ\text{C}$  and  $x = 0.41$ ,  $1150^\circ\text{C}$  in the general formula

$\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ . It contains a new rock salt related phase,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ; the phase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , previously reported, and three non-stoichiometric new phases:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss ( $0.0 < x < 0.06$ ,  $550^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ ), phase  $\alpha$  ( $0.0 \leq x < 0.42$ ,  $900^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$ ) and  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss ( $0.30 < x < 0.36$ ,  $550^\circ\text{C} < T < 1300^\circ\text{C}$ ). The Vegard Law for phases  $\alpha$  and  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss was verified.

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  undergoes an order-disorder transition to phase  $\alpha$  at  $1300^\circ\text{C}$ .

The phase diagram for the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$  has been determined for the first time. It includes nine compatibility triangles, three compatibility lines and a ternary solid solution from  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

The new rock salt related phase,  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  was synthesized and characterized by X-Ray diffraction.

The new line,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  and its preliminary phase diagram were determined, it contains a new narrow solid solution from  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

The  $\tau$  phases  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  were studied by Thermogravimetry, Differential Thermal Analysis, Magnetic Susceptibility, Electronic Spectroscopy and Scanning Electron Microscopy.

# Capítulo 1

## Introducción

El estudio de los materiales desde el punto de vista de diversas áreas del conocimiento como la química, física e ingeniería ha dado como resultado la transformación de nuestra vida diaria gracias a las facilidades que el uso de la tecnología de los componentes de estado sólido nos han proporcionado. Entre estas áreas del conocimiento destaca la cristalografía, la cual se aboca al estudio del arreglo estructural de los materiales relacionándolo con sus propiedades.

En el desarrollo de materiales avanzados frecuentemente se requiere de alta precisión en el conocimiento de su composición para optimizar sus propiedades. El estudio de los diagramas de equilibrio de fases proporciona información cualitativa y cuantitativa muy valiosa para el entendimiento de la correlación estequiometría-estructura-propiedad de las fases en consideración. Por lo tanto los diagramas de fase han adquirido creciente importancia en la investigación de materiales cerámicos nuevos o mejorados.<sup>1</sup>

La estructura tipo NaCl o sal gema es una de las más comunes y se conocen diversas estructuras derivadas que se presentan en compuestos de composición general AX, donde A generalmente es un metal alcalino y X es frecuentemente un oxígeno, azufre o halógeno. Los cationes están coordinados octaédricamente por aniones y viceversa. Esta estructura en términos de poliedros queda descrita por arreglos de contraiones distribuidos en una red tridimensional de octaédros que comparten aristas. La estructura tipo sal gema es única en cuanto presenta coordinación octaédrica en los cationes y aniones.<sup>2</sup>

Se conocen varios ejemplos de óxidos complejos con superestructuras tipo sal gema, los cuales comúnmente presentan arreglos catiónicos ordenados y diversas secuencias de ordenamiento son posibles dependiendo de las relaciones entre los cationes, por ejemplo:  $ABO_2$ ,  $A_2BO_3$ ,  $A_5BO_6$  y  $A_3BO_4$ .<sup>3</sup>

En 1990 se informó acerca de una familia de fases  $Li_2MXO_4$ : M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn; X=Zr, Hf<sup>4,5</sup> que presenta desorden catiónico parcial. Los pares de iones MX están desordenados sobre un arreglo de sitios octaédricos.

Recientemente se obtuvo una familia de fases  $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$  ( $\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$ ) la cual muestra un peculiar orden catiónico parcial ya que en estas superestructuras los cationes desordenados litio y níquel ocupan de manera no aleatoria tres arreglos de sitios octaédricos.<sup>6,7</sup>

Sin embargo, el desorden de los iones  $\text{Li}^+$  y  $\text{Ni}^{2+}$  es estático pues en el caso de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$  no se encontraron niveles significativos de conductividad debida a la movilidad de los iones  $\text{Li}^+$ .

No obstante esta nueva estructura podría ser una estructura propicia para nuevos conductores de iones  $\text{Li}^+$  o conductores mixtos modificando su composición para introducir vacancias de iones  $\text{Li}^+$  en la estructura, pues se sabe que una característica de un material con posibilidad de ser un conductor iónico es que su estructura cristalina presente ocupaciones parciales de los sitios de los iones móviles, de esta manera habría gran cantidad de sitios disponibles para que estos iones pudieran desplazarse.

El interés de este trabajo por estudiar el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$  es contribuir al entendimiento de la cristalografía de los óxidos complejos de litio, niobio y níquel; en particular, este trabajo se aboca a la síntesis y caracterización de estructuras tipo sal gema derivadas de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  dopado con níquel divalente que pudieran ser superestructuras y/o contener vacancias de iones  $\text{Li}^+$ , lo cual abriría la posibilidad de probarlos como conductores por iones  $\text{Li}^+$ .

## *Objetivos*

- Investigar la formación de estructuras tipo sal gema derivadas de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  dopado con  $\text{Ni}^{2+}$ .
- Determinar el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ .
- Determinar el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ .

## Capítulo 2

### Antecedentes

Se llevó a cabo una extensa revisión bibliográfica y hemerográfica acerca de las fases que componen al sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ : en el archivo de patrones de difracción de Rayos-X del Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data, (JCPDS-ICDD), consultando hasta el archivo No. 49 del año 1999; la base de datos Phase Equilibria Diagrams Database, version 2.1 de la American Ceramic Society, además de la base de datos del Chemical Abstract y de la International Union of Crystallography, entre otros. La información recabada se presenta en lo sucesivo.

#### $\text{Li}_2\text{O}$

El óxido de litio se obtiene por la descomposición térmica del peróxido de litio, ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ), a  $450^\circ\text{C}$ .<sup>8</sup> El  $\text{Li}_2\text{O}$  empleado en este trabajo proviene del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La descomposición del carbonato ocurre alrededor de  $726^\circ\text{C}$ , según la reacción  $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .<sup>9</sup>

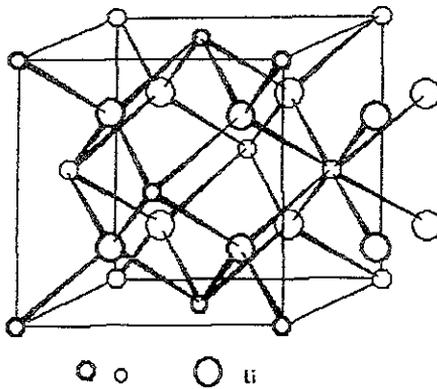


Fig. 2.1 Estructura cristalina del  $\text{Li}_2\text{O}$ .<sup>10</sup>

La estructura del óxido de litio es cúbica, tipo antifluorita,<sup>10</sup> figura 2.1, de grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  y  $Z=4$ .<sup>11</sup> Este óxido absorbe fácilmente bióxido de carbono y agua de la atmósfera. Su punto de fusión es de  $1570^\circ\text{C}$ . A elevadas temperaturas ataca el vidrio, la sílica y algunos metales entre ellos el platino.<sup>12</sup>

## **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

El pentóxido de niobio presenta una extensa gama de fases polimórficas: R-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre otras; las cuales son resultado de cizalladura cristalográfica y sus estructuras se han determinado por medio de la difracción de electrones.<sup>13</sup>

La estructura más simple de estos polimorfos es la del R-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Es una estructura monoclinica de grupo espacial A2/m y Z=2. La estructura del M-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es tetragonal de grupo espacial I4/mmm, Z=16 y está representada por columnas de cuatro por cuatro octaedros. Al desplazar en dirección diagonal algunos segmentos de la estructura tetragonal se obtiene la estructura del N-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la cual es monoclinica de grupo espacial C2/m y Z=4. El polimorfo de mayor temperatura (~1100 °C), el H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, es monoclinico de grupo espacial P2 y Z=14; contiene en la celda unidad veintisiete átomos de niobio en posiciones octaédricas y un niobio anclado en el origen, en posición tetraédrica. Sometiendo a alta presión el H-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> se obtiene el polimorfo B-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>14</sup>

El Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> empleado en este trabajo contiene los polimorfos N y M.<sup>15-17</sup>

## **NiO**

El óxido níqueloso se encuentra naturalmente como el mineral Bunsenita, presenta un arreglo estructural de tipo NaCl, basado en el grupo espacial Fm3m con Z=4. Su punto de fusión es de 1950°C<sup>18, 19</sup>. Cuando se obtiene NiO a través del calentamiento de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en aire a 1350°C es romboédrico de grupo espacial R  $\bar{3}$  m.<sup>20, 21</sup>

El NiO estequiométrico es aislante, de color verde, pero al calentarlo en atmósfera de oxígeno o incorporando algo de óxido de litio se vuelve semiconductor debido a los iones Ni<sup>2+</sup>, Ni<sup>3+</sup> incorporados en la red, y cambia a color negro.<sup>21</sup>

## **Sistema Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO**

Utilizando la información recabada para este sistema se elaboró el diagrama de equilibrio de fases de la figura 2.2. A continuación se abunda en la descripción de los sistemas binarios: Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO y Li<sub>2</sub>O-NiO que conforman el sistema ternario.

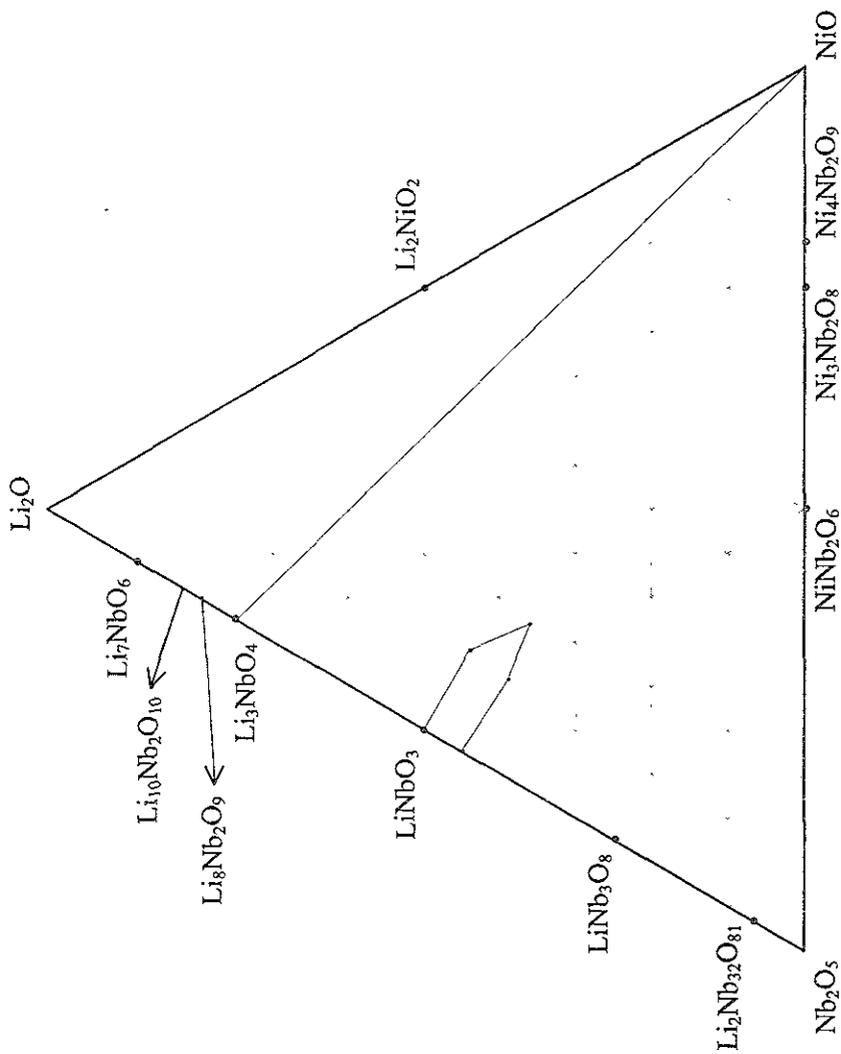


Figura 2.2 Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{NiO}$ .

## Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Este sistema fue estudiado por Reisman y Holtzberg en 1958 mediante análisis térmico diferencial (DTA) y difracción de rayos-X (XRD). En el diagrama de fases que reportaron, figura 2.3, se señalan cuatro fases:  $\text{Li}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  (esta fórmula fue corregida posteriormente a  $\text{Li}_2\text{Nb}_3\text{O}_8$ ),  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .<sup>22</sup>

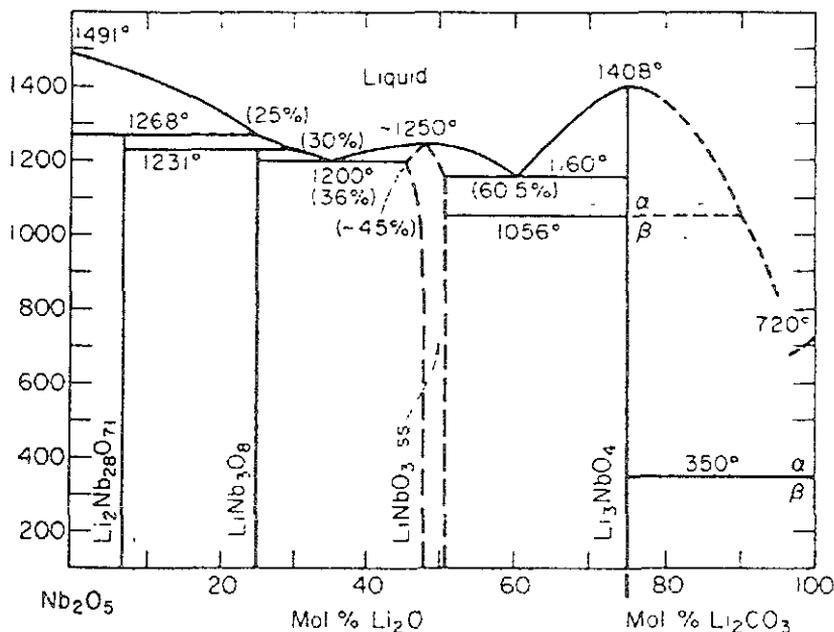


Figura 2.3 Diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>22</sup>

## $\text{Li}_3\text{NbO}_4$

Un estudio de A. V. Lapitskii y P. Simanov<sup>23</sup> publicado en 1954 informó, sin mayores comentarios, que  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  era una fase cúbica de parámetro  $a=8.388 \text{ \AA}$ . El estudio llevado a cabo por Reisman en 1958 indica que el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  sufre una transformación de fase a  $1056^{\circ}\text{C}$ , aunque no menciona a que polimorfo se transforma.

En 1963 Blasse publicó la obtención de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  por tratamiento térmico de la mezcla de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en relación 3:1 a  $950^{\circ}\text{C}$  por 24 horas en atmósfera de 80 %  $\text{O}_2$ , 20 %  $\text{CO}_2$ . Su estudio por XRD lo determinó como una estructura cúbica tipo sal de roca con parámetro de celda  $a=8.433 \text{ \AA}$ .<sup>24</sup>

Tabla 2.1 Polimorfos de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$

Producto	Celda unidad (Å)	Z	Grupo espacial	$D_x$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	Peso molecular (g/mol)	Volumen celda unidad (Å <sup>3</sup> )
$\beta \text{Li}_3\text{NbO}_4$	$a_0 = 4.212$	1	Fm3m	3.951	177.73	74.7
$\alpha \text{Li}_3\text{NbO}_4$	$a_0 = 8.429$	8	I23	3.942	177.73	598.86

Al año siguiente, 1964, Grenier informó del estudio polimórfico de esta fase por DRX y difracción de neutrones. La forma de baja temperatura ( $T < 600^\circ\text{C}$ ), es decir, la estructura cúbica centrada en las caras, presenta un parámetro de red  $a=4.212 \text{ Å}$  y  $Z=1$ , mientras que la forma de alta temperatura ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ), estructura cúbica centrada en el cuerpo, presenta un parámetro  $a=8.429 \text{ Å}$  y  $Z=8$ .<sup>25</sup> La tabla 2.1 señala los resultados de su estudio.

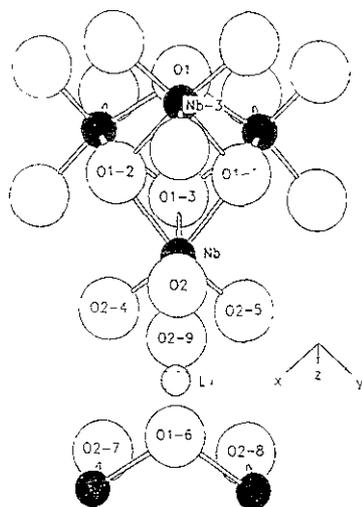


Figura 2.4 Cúmulo de  $\text{Nb}_4\text{O}_{16}$  con un ión  $\text{Li}$  coordinado a iones  $\text{O}^{2-}$  en la estructura del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .<sup>25</sup>

Un año más tarde en 1965, este mismo grupo presentó el refinamiento de la estructura del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  a partir de sus datos de difracción de neutrones, confirmando el grupo espacial I23.<sup>26</sup>

Posteriormente en 1994, el grupo de Ukei<sup>27</sup> obtuvo por el método de crecimiento a partir de un fundido o “flux growth”, (LiCl como fundente), un monocristal de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y determinó su estructura cristalina. Llama la atención que esta estructura se forma por cúmulos de  $\text{Nb}_4\text{O}_{16}$ , la figura 2.4 muestra un cúmulo de  $\text{Nb}_4\text{O}_{16}$  y un ión litio rodeado por iones oxígeno en un sitio octaédrico, dando lugar a una red cúbica centrada en el cuerpo.

El ión niobio esta rodeado por tres iones  $\text{O}_1$  a 2.13 Å y por otros tres iones  $\text{O}_2$  a 1.85 Å, es decir, se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado. Un átomo de  $\text{O}_1$  tiene por primeros vecinos a tres iones niobio y tres iones litio, mientras que un átomo  $\text{O}_2$  tiene a cinco iones litio y un ión niobio.

Tabla 2.2. Datos cristalográficos de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

	Ukei (1996)	Grenier (1965)	Blasse (1963)
Fórmula	$\text{Li}_3\text{NbO}_4$	$\text{Li}_3\text{NbO}_4$	$\text{Li}_3\text{NbO}_4$
Método de síntesis	“flux growth”	No informada	RQES
Muestra	Cristal único	-----	Policristalina
Forma	Cubo	-----	-----
Color	Incoloro	-----	-----
Arista ( $\mu\text{m}$ )	100-600	-----	-----
Método de análisis	DRX	Difracción de neutrones	DRX
Sistema cristalino	Cúbico	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	$I\bar{4}3m$	$I23$	$I$
$a$ (Å)	8.412 (2)	8.429 (2)	8.433
Volumen de la ceida unidad (Å <sup>3</sup> )	595.2 (4)	598.86	599.72
Z	8	8	8
Factor R	0.045	0.06	0.23
$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.967	3.942	3.937
$D_m$ (g/cm <sup>3</sup> )	3.95	-----	-----

La tabla 2.2 muestra una recopilación de los datos cristalográficos de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  obtenidos por los grupos citados. Estudiando comparativamente estos datos se puede comentar que las posiciones atómicas calculadas por Grenier son semejantes a aquellas determinadas por Ukei, pero el grupo espacial determinado por los segundos,  $I\bar{4}3m$ , es el correcto pues corresponde al mejor ajuste con un factor R menor al que obtuvo el otro grupo.<sup>28</sup>

**$\text{LiNbO}_3$**

El  $\text{LiNbO}_3$  es una fase que ha sido ampliamente estudiada, desde su cristalografía hasta sus propiedades y aplicaciones eléctricas y ópticas como modulador electroóptico de luz, equipo de almacenamiento holográfico, detector térmico y filtro en circuitos de comunicación.

La estructura cristalina de  $\text{LiNbO}_3$  pertenece al grupo espacial trigonal  $R3c$ , parámetros de celda  $a=5.1494$ ,  $c=13.862$  y  $Z=6$ .<sup>29</sup> Esta relacionada con la estructura tipo Ilmenita,  $\text{FeTiO}_3$ , donde dos tercios de los sitios octaédricos están ocupados por cationes.<sup>30</sup> Los cationes están apilados de manera tal que la secuencia  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Nb}^{5+}$  y vacancia catiónica se repite en cada tercera capa, figura 2.5.

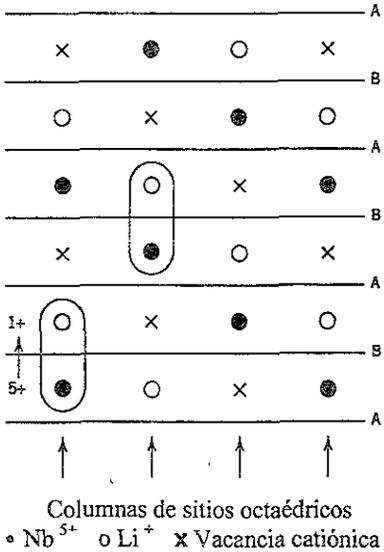


Figura 2.5 Arreglo catiónico en  $\text{LiNbO}_3$  mostrando la orientación de dipolo entre  $\text{Li}^+$  y  $\text{Nb}^{5+}$ .<sup>31</sup>

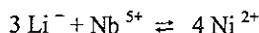
En la dirección *c* los octaedros comparten caras y la repulsión entre los cationes litio y niobio los desplaza de sus centros octaédricos hacia octaedros adyacentes vacíos dando lugar a un efecto de polarización y dotando a la estructura de dominios ferroeléctricos.<sup>32</sup>

LiNbO<sub>3</sub> es una fase no estequiométrica y forma una región de solución sólida desde su composición de 50 % mol de Li<sub>2</sub>O hasta aquella deficiente en 6 % mol de Li<sub>2</sub>O a 1200°C, tal como se observa en la figura 2.3.

La composición de relación catiónica Li/(Li+Nb)=0.50 es conocida como LiNbO<sub>3</sub> estequiométrico y la de Li/(Li+Nb)=0.485 es conocida como LiNbO<sub>3</sub> congruente.

Se han realizado diversos estudios acerca de la estructura de defectos del LiNbO<sub>3</sub> dopado con níquel, cobalto y cobre. En el caso de LiNbO<sub>3</sub> dopado con Ni<sup>2+</sup> la estructura y estequiometría resultante fueron indagados a través de la determinación del diagrama de fases, el refinamiento Rietveld de los datos de difracción de Rayos-X de polvos, por espectroscopía extendida de absorción de Rayos-X de estructura fina (EXAFS), y por propiedades magnéticas. Estos materiales se obtuvieron al considerar dos mecanismos de sustitución que dividen la región de solución sólida ternaria de LiNbO<sub>3</sub> en dos secciones, la sección I se encuentra entre la “unión estequiométrica”: LiNbO<sub>3</sub>-A, y la “unión de Nb constante”: LiNbO<sub>3</sub>-B; la sección II se encuentra al otro lado de la unión de Nb constante: LiNbO<sub>3</sub>-B, tal como se ilustra en la figura 2.6.

Sobre la “unión estequiométrica”, la relación catión: oxígeno permanece constante por medio del mecanismo de sustitución



Este mecanismo es el más importante y extenso puesto que aplica sobre LiNbO<sub>3</sub> estequiométrico y congruente. En la región I los sitios de niobio están totalmente ocupados por los cationes niobio y níquel necesarios para alcanzar la ocupación total; los sitios de litio contienen una mezcla de litio, níquel y vacancias, cumpliendo la fórmula general (Li, Ni, □) (Nb, Ni)O<sub>3</sub> donde □ es una vacancia catiónica.

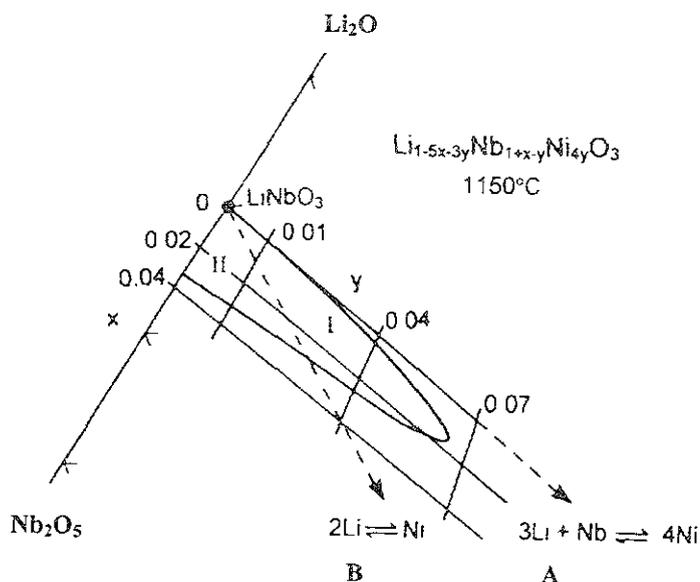
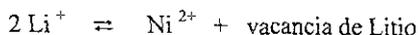


Figura 2.6 Regiones I y II de la solución sólida de  $\text{LiNbO}_3$  con  $\text{NiO}$ .<sup>32</sup>

Sobre la “unión de Nb constante” los sitios de niobio permanecen totalmente ocupados por niobio y la sustitución por níquel ocurre únicamente sobre los sitios de litio, siguiendo el mecanismo de sustitución



En la región II hay un exceso de niobio, y sus sitios están totalmente ocupados por niobio, los sitios de litio contienen la secuencia desordenada de litio, níquel, niobio y vacancias. Estas composiciones tienen la fórmula general  $(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Nb}, \square) (\text{Nb})\text{O}_3$ .<sup>32</sup>

### $\text{LiNb}_3\text{O}_8$

La fase  $\text{Li}_2\text{Nb}_3\text{O}_{21}$  fue reportada en las referencias de Lerner, 1968 y Scott, 1972,<sup>33, 34</sup> ya que estos investigadores citan y revisan el estudio llevado a cabo por Reisman en 1958. Sin embargo, en 1973 las publicaciones de Roth<sup>35</sup> y Svaasand<sup>36</sup> no incluyen esta fase en sus diagramas, en su lugar incluyen la fase de fórmula  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , es decir,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

La estructura cristalina de esta fase fue publicada por M. Lundberg en 1971,<sup>37</sup> fue obtenida a partir de datos de XRD de monocristal como una estructura monoclinica de celda unidad

$a=15.262 \text{ \AA}$ ,  $b=5.033 \text{ \AA}$ ,  $c=7.457 \text{ \AA}$  y  $\beta=107.34^\circ$ . La síntesis de esta fase se llevó a cabo por reacción en estado sólido a  $1000^\circ\text{C}$  por 2 días.

Se forma por un empaquetamiento aproximadamente hexagonal compacto de los iones O con la mitad de los sitios octaédricos ocupados por los cationes en forma ordenada. Es una superestructura del tipo  $\alpha \text{ PbO}_2$ .

En 1973 Svaasand confirmó lo anterior y señaló su grupo espacial como  $P2_1/a$ ; determinó además que funde incongruentemente a  $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$  mas líquido a  $1231^\circ\text{C}$ .<sup>36</sup>

### **$\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$**

Esta fase fue propuesta por Reisman y Holtzberg en 1958, con la fórmula  $\text{Li}_2\text{Nb}_{28}\text{O}_{71}$ , ubicándola en la región entre  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  del diagrama binario, figura 2.3 En 1975 Rolando y Grassi estudiaron esa misma región del diagrama e informaron de la existencia de una fase de simetría rómbica de fórmula  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 23\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en la región rica en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .<sup>38</sup>

En 1976 el grupo de Montorsi estudió por XRD diversas composiciones: a 6.66 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 14\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), encontraron reflexiones correspondientes a  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ ; a 4.08 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , ( $\text{Li}_2\text{O} \cdot 23\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), encontraron líneas características de la forma de alta temperatura del  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . En cambio la composición a 5.9 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  no mostró reflexiones de  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  ni  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , por lo tanto propusieron la fórmula:  $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$  como la correcta para la fase en la región de  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  del diagrama binario.<sup>39,40</sup>

Entre las aplicaciones de estos materiales se sabe que  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  son materiales luminiscentes al igual que el  $\text{Li}_3\text{TaO}_4$ .<sup>41,42</sup>

### **$\text{Li}_7\text{NbO}_6$**

Hauck en 1969 reportó esta fase mencionando que es isoestructural a  $\text{Li}_7\text{SbO}_6$ .<sup>43</sup> Es una estructura romboédrica de grupo espacial  $R3$ , con parámetros de celda  $a=5.378 \text{ \AA}$  y  $c=15.11 \text{ \AA}$ .<sup>44</sup> El  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$  es un óxido ferroeléctrico y conductor iónico.

### **$\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$**

En 1989 Nalbandyan y V. Shukaev reportaron la síntesis de esta fase, sin embargo, sólo obtuvieron su difractograma sin la indexación correspondiente.<sup>45</sup>

### **Li<sub>10</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>10</sub>**

En ese mismo año, los mismos autores reportaron además esta fase, de igual manera sólo presentaron el patrón de difracción de Rayos-X. <sup>46</sup>

### **Sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - NiO**

En este sistema binario se encontraron las fases: NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, Ni<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, Ni<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>

#### **NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**

Este compuesto presenta los grupos espaciales Pbcn y Pcan, que resultan de invertir los parámetros *a* y *b* de uno en el otro. <sup>47,48</sup>

#### **Ni<sub>3</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>8</sub>**

Esta fase se obtuvo casualmente a partir de una mezcla de NiO, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> y WO<sub>3</sub> tratada a 1300°C por 16 horas. Sin embargo, la composición de esta fase incluye wolframio formando una solución sólida, por tanto no es una fase pura. <sup>49,50</sup>

#### **Ni<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub>**

Esta fase fue obtenida de una mezcla estequiométrica de NiO y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en atmósfera de oxígeno a 1450°C por 48 horas. Es ortorrómbica de grupo espacial Pbcn. Mediante refinamiento por método de Rietveld se le detectó una segunda fase, NiO cúbico y una tercera fase, NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ortorrómbico. <sup>51</sup>

### **Sistema Li<sub>2</sub>O-NiO**

En este sistema solo se ha informado de la existencia de una fase, Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>.

#### **Li<sub>2</sub>NiO<sub>2</sub>**

Se han reportado dos polimorfos de este compuesto, la fase hexagonal fue sintetizada de una mezcla de Ni(OH)<sub>2</sub> y Li(OH), en atmósfera inerte; la otra fase es ortorrómbica. <sup>52,53</sup>

### **Sistema Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-NiO**

En un trabajo anterior, realizado en este grupo de investigación por Pilar Gutiérrez <sup>54</sup>, se estudiaron por XRD diversas composiciones en la exploración del sistema Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>-NiO, cuyos resultados fueron condensados en un diagrama de fases preliminar, figura 2.7.

En este diagrama preliminar se aprecia una fase estequiométrica de fórmula  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , determinada en la composición de 66 % mol de NiO, a la cual se le llamo fase M.

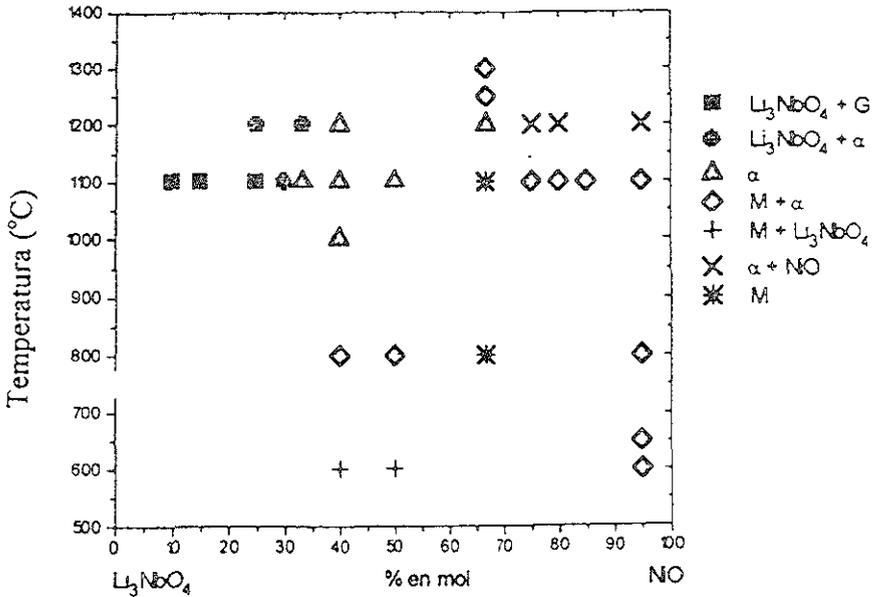
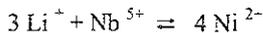


Figura 2.7 Diagrama preliminar de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO. <sup>54</sup>

En ese trabajo se determinó una región de solución sólida, en las composiciones de 33 a 66.6 % mol de NiO entre 1000-1200°C, a la cual se le llamo fase  $\alpha$ . El mecanismo de sustitución para la formación de esta solución sólida es:



Por lo tanto, la fórmula general para esta fase es  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ , suponiendo  $0 < x < 1$

Además de las fases  $\alpha$  y M se observan cinco clases de mezcla de fases en el diagrama de la figura 2.7.

En la región rica en níquel, las composiciones de 10, 15 y 25 % mol de NiO a 1100°C por cinco días, se encontró una mezcla de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  más otros picos que no se identificaron y fueron denominados como fase G, a 30 % mol de NiO se encontró la mezcla de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y fase  $\alpha$  incipiente.

Llama la atención la composición a 33 % mol de NiO a 1100°C, en la que se determinó la existencia de la fase  $\alpha$ , pero a 1200°C se observó la transición a la mezcla de ésta más  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Esta transformación parece muy extraña pues no se sabe que las fases cúbicas desordenadas pasen a una mezcla de fases al someterlas a mayor temperatura, a menos que se descompusiesen o perdieran alguno de sus componentes, litio por ejemplo. Se encontró allí una incógnita.

En 40 y 50 % mol de NiO se observaron dos transformaciones polimórficas, la primera de la mezcla de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y fase M a la mezcla de fase M y fase  $\alpha$ , ocurrió entre 600 y 800°C; entre 800 y 1000°C ocurrió la transformación de la última mezcla de fases a la fase  $\alpha$ . Este comportamiento señaló una transición orden-desorden de la fase M (ortorrómbica) a la fase  $\alpha$  (cúbica), pero pareciera que se trata de una transformación por etapas, contrariamente a lo que se sabe respecto a las transiciones orden-desorden.

A 66.6 % mol de NiO, a 1100°C por tres días, se determinó la existencia de la fase M, pero a mayor temperatura se observó un comportamiento de nuevo extraño, a 1200°C apareció la fase  $\alpha$ , en este caso de fórmula  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , sin embargo a 1250°C se encontró la mezcla de la fase M y  $\alpha$  planteando la duda acerca de la existencia de una fase  $\alpha$  metaestable.

A partir de 75 % mol de NiO, a 1100°C por tres días, se encontró la mezcla de la fase M y  $\alpha$ ; sin embargo tratando esta composición a 1200°C por seis horas se obtuvo la mezcla de fases:  $\alpha$  y NiO, es decir, la fase M se transformó directamente a  $\alpha$ , en exceso de NiO.

### Fase M, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

Es una estructura ortorrómbica con parámetros de celda  $a=8.4031 \text{ \AA}$ ,  $b=5.9072 \text{ \AA}$  y  $c=17.748 \text{ \AA}$ , grupo espacial Fddd y  $Z=8$ , que se presenta en la figura 2.8.<sup>55,7</sup>

Esta superestructura tipo sal de roca con desorden parcial en la ocupación de sus sitios catiónicos fue refinada de sus datos de DRX de polvos y de difracción de neutrones.<sup>7</sup> El refinamiento señala que contiene octaedros de niobio aislados entre sí que comparten sus aristas con doce octaedros de  $(\text{Li}/\text{Ni})\text{O}_6$ , mientras los iones niobio ocupan un arreglo de sitios octaédricos los iones litio/níquel están distribuidos no aleatoriamente en otros tres arreglos de sitios octaédricos. La tabla 2.3 señala la ocupación preferida de los sitios octaédricos en esta fase.

Tabla 2.3. Ocupación de los sitios octaédricos del  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ .<sup>7</sup>

Arreglo Octaédrico	Factor de ocupación
Li(1)/Ni(1)	0.561 (7)/ 0.439 (7)
Li(2)/Ni(2)	0.587 (7)/ 0.413 (7)
Li(3)/Ni(3)	0.65 (1)/ 0.35 (1)

### Fase $\alpha$ , $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

Esta fase fue obtenida por templado sobre mercurio del tratamiento de  $1300^\circ\text{C}$  de una muestra de la fase M. Es una fase cúbica de parámetro de red  $a=4.1895 \text{ \AA}$ ; es decir, aproximadamente la mitad del parámetro  $a$  de la fase M. Grupo espacial  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$  y  $Z=0.67$ . Su estructura aún no ha sido determinada pero se sospecha que es una superestructura tipo sal de roca con desorden catiónico total.<sup>56,57</sup>

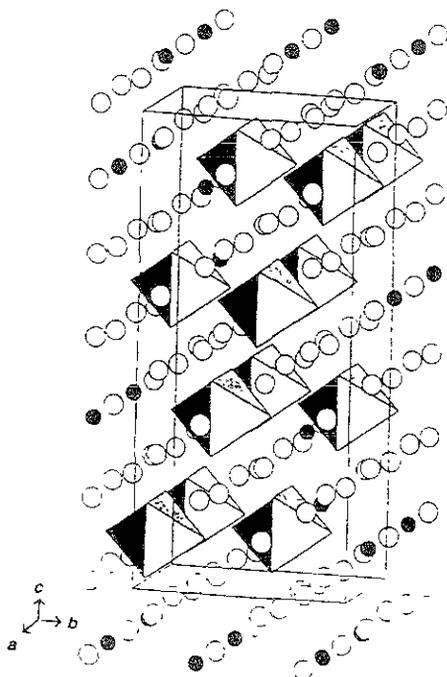


Fig. 2.8 Estructura cristalina del  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  con octaedros de  $\text{NbO}_6$ , los círculos llenos son Nb, los círculos vacíos son  $\text{Li}/\text{Ni}$ .<sup>7</sup>

## *Capítulo 3*

### *Técnica experimental*

#### **Estudio de los diagramas de fase**

Los diagramas de fase proporcionan información acerca de la estequiometría de las fases, su estabilidad térmica, incluyendo sus puntos de fusión, y sus relaciones de compatibilidad, es decir, si son estables o no en presencia de otras fases. En los materiales avanzados que requieren de alta temperatura para su síntesis o fabricación el diagrama de fases apropiado indica la o las fases esperadas si una reacción específica se lleva a término.

Los diagramas de fase básicamente son gráficas de fases en equilibrio termodinámico. Las mezclas de reacción alcanzan el equilibrio dependiendo en gran medida de las condiciones experimentales usadas, como la temperatura, presión, tiempo de reacción, la reactividad de los materiales iniciales y la ruta de reacción.

La regla de las fases esta dada por:

$$F + P = C + 2$$

donde  $F$  es el número de grados de libertad y/o variable independientes de las fases presentes, por ejemplo presión y temperatura;  $P$  es el número de fases presentes en el equilibrio y  $C$  es el número de componentes los cuales describen completamente las fases del sistema.

En los sistemas estudiados no se consideró la presión atmosférica pues la presión de los sólidos es despreciable frente a esta última, es decir, se trató como un sistema condensado.

La regla de las fases para sistemas condensados es:

$$F + P = C + 1$$

Los diagramas de dos componentes comúnmente se dibujan considerando la temperatura en función de la composición a presión atmosférica. Estos sistemas son llamados binarios y pueden estar caracterizados por la formación de compuestos y soluciones sólidas. En la literatura se encuentran extensas discusiones de los diagramas de fase.<sup>58-65</sup>

Los sistemas ternarios son plasmados como diagramas de fase triangulares con un componente en cada esquina. Cada lado del triángulo representa un sistema binario, estos

diagramas pueden ser presentados a una temperatura definida o en forma tridimensional con la temperatura como variable

Los diagramas de fase se determinan tradicionalmente por análisis térmico y/o por difracción de Rayos X, más adelante se comentarán éstas técnicas.

En el curso de este estudio, los diagramas de fase fueron investigados en la región del subsolidus, es decir, a temperatura menor a la temperatura de fusión. Las transformaciones ocurrieron por reacción química en estado sólido, aunque en este intervalo de temperatura puede llevarse a cabo lentamente. El tiempo de reacción depende de varios factores, como la temperatura, reactividad de los materiales iniciales, la superficie de contacto, la homogeneidad y densidad de la mezcla de reacción.

### **Método experimental de determinación de los diagramas de fase**

Los compuestos fueron sintetizados por reacción química en estado sólido. Los reactivos utilizados fueron carbonato de litio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich 99.9%) en lugar de  $\text{Li}_2\text{O}$  el cual es inestable a la atmósfera, óxido de níquel,  $\text{NiO}$  (Aldrich 99%) y óxido de niobio,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Aldrich 99.9%), antes de utilizarlos se secaron a  $180^\circ\text{C}$  los dos primeros y a  $600^\circ\text{C}$  el último.

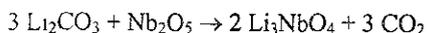
Las muflas de trabajo se calibraron por termopar y mediante la observación de la fusión del Oro. El intervalo de precisión medido fue de  $\pm 25^\circ\text{C}$ .

Se prepararon mezclas de reacción de aproximadamente 5 gramos; fueron molidas en mortero de ágata, empleando acetona para homogeneizar, enseguida se secaron y calentaron sobre charolitas de lámina de Oro, inicialmente a  $750^\circ\text{C}$  por 12 horas, para eliminar el  $\text{CO}_2$ , seguido por una molienda mas y mayor calentamiento a  $950^\circ\text{C}$ , de 14 a 68 horas dependiendo del contenido de  $\text{NiO}$ ; en las composiciones de contenido aproximado o mayor a 50% mol  $\text{NiO}$  el producto se obtuvo a  $1100^\circ\text{C}$  por 48 h o más. La experiencia demostró que estas condiciones fueron, en general, adecuadas para alcanzar el término de la reacción. El diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ , figura 4.2, se construyó a través de los tratamientos térmicos a mayores y menores temperaturas efectuados en pequeñas porciones de las muestras, aproximadamente un gramo, para determinar si la naturaleza del producto dependía de la temperatura. A temperatura mayor a  $1000^\circ\text{C}$  se empleó lámina de Platino ya que el oro a esta temperatura comienza a reblandecerse. Los siguientes

diagramas de fases se obtuvieron de los resultados de los tratamientos térmicos en el calentamiento de las muestras, es decir, sólo a temperaturas mayores a aquella de síntesis. Los resultados obtenidos han demostrado que la pérdida por desprendimiento de litio desde la superficie de las muestras no es significativa hasta 1000°C, pero a mayor temperatura se cuantifico en aproximadamente 2%, especialmente ocurrió en composiciones de alto contenido de litio cercanas al  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y en muestras menores a un gramo. En tales casos, para aminorar este fenómeno las muestras se trataron por tiempos cortos, 10-30 minutos y se envolvieron en lámina de Platino en vez de ponerlas en charolas abiertas.

### $\text{Li}_3\text{NbO}_4$

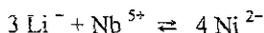
El óxido de litio y niobio (V),  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , no se encuentra comercialmente, por lo tanto se sintetizó en el laboratorio a partir de la reacción directa en estado sólido:



El difractograma de los reactivos se tomó como referencia. Se descarbonato la mezcla de reacción a 750°C, 12 horas; se pesó y se molió finamente, posteriormente se trató a 850°C por 24 horas.

### Sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO

El diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO se construyó a través de los tratamientos térmicos efectuados en las composiciones sintetizadas. Estas se presentan en la tabla 3.1, según el contenido de NiO y de la fracción de sustituyente  $x$  en la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ . Esta fórmula corresponde al mecanismo de sustitución



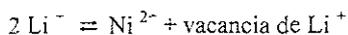
La información detallada acerca de los tratamientos térmicos aplicados a cada composición se presentan en el Anexo A.

Tabla 3.1 Composiciones en el sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ , fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ .

% mol $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$	$x$ NiO
90-10	0.0265
89-11	0.0300
80-20	0.0600
75-25	0.0800
66.6-33.3	0.1100
60-40	0.1400
55.55-44.45	0.1670
50-50	0.20000
45-55	0.2300
37-63	0.3000
33.3-66.6	0.3300
31-69	0.3600
29-71	0.3800
27-73	0.4000
25.66-74.33	0.4200
23.4-76.6	0.4500
22-78	0.4700
20-80	0.5000
10-90	0.7000
3-97	0.8600

#### Sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$

Dentro del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$  se determinó esta nueva línea de unión, la cual está formada por las composiciones que se presentan en la tabla 3.2. Estas composiciones se prepararon considerando el mecanismo de sustitución



es decir, la fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{V}_y\text{NbO}_4$  incluye vacancias catiónicas, las cuales están representadas por el símbolo V

La información detallada acerca de los tratamientos térmicos aplicados a cada composición se presenta en el Anexo B.

Tabla 3.2. Composiciones en el sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ ,  
fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{NbO}_4$ .

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol NiO	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	y NiO
72.5	2.5	25	0.05
70	5	25	0.10
69	6	25	0.12
66.65	8.35	25	0.167

### Sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$

Se sintetizaron 30 composiciones fuera de los sistemas ya mencionados y dentro del sistema ternario, éstas se agrupan en la tabla 3.3 respecto a los triángulos y líneas de compatibilidad señaladas en el diagrama ternario de la figura 3.1. La información detallada acerca de los tratamientos térmicos de cada composición se encuentra en el Anexo C.

Tabla 3.3 Composiciones en el sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ .

Triángulo  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-LiNbO}_3$ .

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
65	25	10
62.5	25	12.5
60	25	15
60	30	10
60	22.5	17.5
57.5	22.5	20
56.5	25	18.5
55	25	20
55	30	15
55	35	10
58.33	25	16.66

Tabla 3.3 Composiciones en el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ , (Continuación).

Triángulo  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}-\text{NiO}-\text{LiNbO}_3$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
50	28	22
50	25	25
50	22	28
50	35	15
50	40	10
50	45	5
46	27	27
40	30	30

Triángulo  $\text{LiNbO}_3$  ss- $\text{NiO}-\text{NiNb}_2\text{O}_6$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
20	40	40
20	30	50

Triángulo  $\text{LiNbO}_3$  ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6-\text{LiNb}_3\text{O}_8$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
30	60	10
28	52	20

Triángulo  $\text{LiNbO}_3-\text{LiNbO}_3$  ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
35	60	5

Línea  $\text{LiNbO}_3-\text{NiO}$

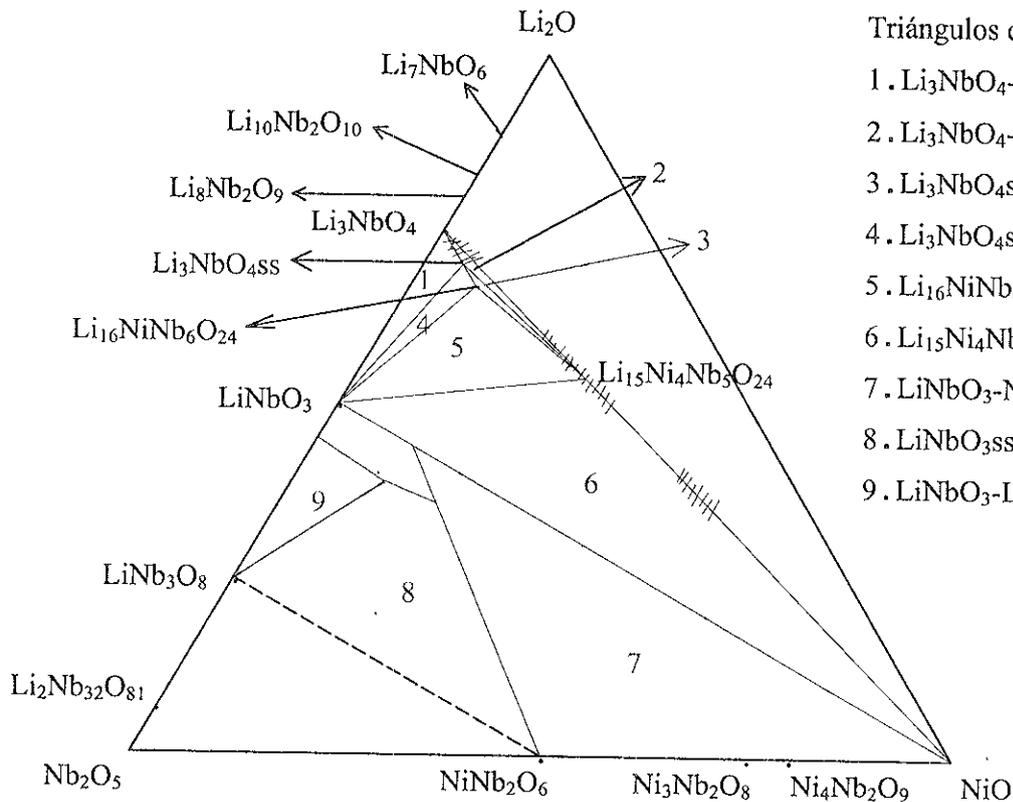
% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
25	25	50
20	20	60

Línea  $\text{LiNbO}_3-\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
54	23.5	22.5
24	52	24

Línea  $\text{LiNb}_3\text{O}_8-\text{NiNb}_2\text{O}_6$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO
12.5	62.5	25



Triángulos de compatibilidad:

1.  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4\text{SS}$
2.  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_3\text{NbO}_4\text{SS-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
3.  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{SS-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
4.  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{SS-LiNbO}_3\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
5.  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}\text{-LiNbO}_3\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
6.  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-LiNbO}_3\text{-NiO}$
7.  $\text{LiNbO}_3\text{-NiNb}_2\text{O}_6\text{-NiO}$
8.  $\text{LiNbO}_3\text{SS-LiNb}_3\text{O}_8\text{-NiNb}_2\text{O}_6$
9.  $\text{LiNbO}_3\text{-LiNb}_3\text{O}_8\text{-LiNbO}_3\text{SS}$

Lineas de compatibilidad:

- $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
- $\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$
- $\text{LiNb}_3\text{O}_8\text{-NiNb}_2\text{O}_6$

Fig. 3.1 Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ .

## **Técnicas de estudio y caracterización**

En el estudio del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$  se han empleado diversas técnicas experimentales. La determinación de los diagramas de fase se llevó a cabo a través del estudio por difracción de Rayos-X de las composiciones sintetizadas. Las nuevas fases se estudiaron, además, por análisis termogravimétrico y térmico diferencial, microscopía electrónica de barrido, momento magnético y espectroscopía electrónica.

### **Análisis Térmico Diferencial**

En un material los cambios estructurales provocan reorganización y ruptura de los enlaces entre los átomos, involucrando la emisión o absorción de energía, en forma de calor generalmente, por lo tanto la temperatura de la muestra difiere del medio ambiente, esos cambios de temperatura pueden ser detectados por análisis térmico.

Al calentar una muestra en un horno a velocidad constante, se puede trazar la gráfica de la temperatura en función del tiempo mostrando una línea recta. La diferencia de temperatura entre la muestra y la mufla es constante y el flujo de calor entre ambas es proporcional al valor de la diferencia de temperatura,  $\Delta T$ . Si una reacción o un cambio estructural ocurre en la muestra, la curva de calentamiento es no lineal temporalmente. En el caso de una reacción exotérmica la temperatura de la muestra aumenta sobre la curva de calentamiento debido a la energía liberada. Se observa el comportamiento opuesto para una reacción endotérmica puesto que la energía se consume para llevar a cabo la reacción. La temperatura de la muestra se traza en función del tiempo, como lo muestra la figura 3.2, para una reacción endotérmica. La desventaja de este método es que los efectos térmicos pequeños pueden pasar desapercibidos.

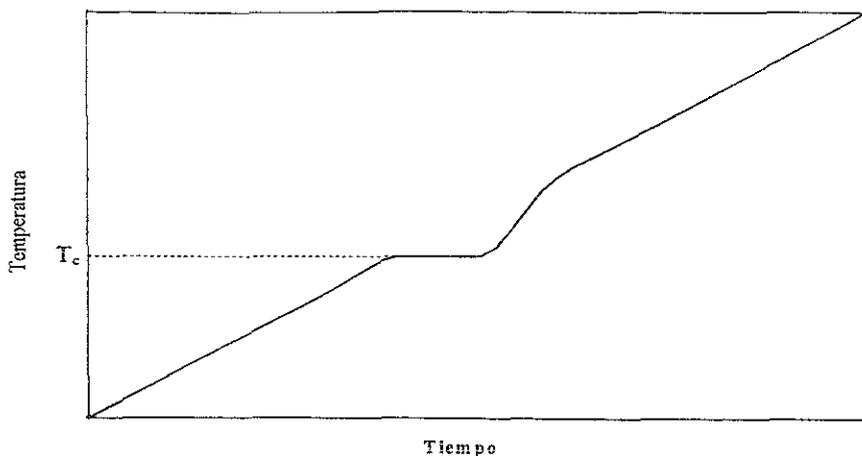


Figura 3.2 Comportamiento típico de la temperatura contra el tiempo para una muestra en una reacción endotérmica.<sup>66</sup>

El análisis térmico diferencial (DTA) es más sensible que el método descrito antes, ya que la temperatura se mide contra una sustancia de referencia usando dos termopares. La diferencia de potencial entre los termopares es cero cuando la temperatura de la referencia y de la muestra es igual.

Al ocurrir un suceso térmico en la muestra problema habrá una diferencia de temperatura y por lo tanto una diferencia de potencial entre los termopares lo cual será registrado como  $\Delta T$ . Un tercer termopar se usa para monitorear el incremento de la temperatura de acuerdo a como se ha programado y los resultados se trazan como  $\Delta T$  contra temperatura, como lo señala la figura 3.3. El área bajo el pico resultante en la gráfica  $\Delta T/T$  es proporcional al cambio de energía, al integrarla se obtiene la cantidad de energía liberada o consumida por un material.

Las transiciones de fase de primer orden o discontinuas se pueden detectar fácilmente, pues están acompañadas por un cambio en el volumen,  $V$ , la entalpía,  $H$ , la entropía,  $S$ , y la capacidad calorífica,  $C_p$ . La última tiende a infinito en la temperatura de transición,  $T_c$ , y cae de nuevo a  $T > T_c$ . En las transiciones de segundo orden el cambio de  $V$ ,  $H$  y  $S$  es continuo, en estos casos el  $C_p$  también muestra un salto en la  $T_c$ , aunque en este caso no tiende a un valor infinito. Los pequeños cambios en el  $C_p$  pueden ser medidos por

calorimetría diferencial de barrido (DSC) la cual esta relacionada al DTA. La diferencia estriba en que el DSC la muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura durante el proceso de calentamiento y se registra la respuesta calorimétrica midiendo el calor extra que ingresó a la muestra o a la referencia para mantener la balanza intacta.

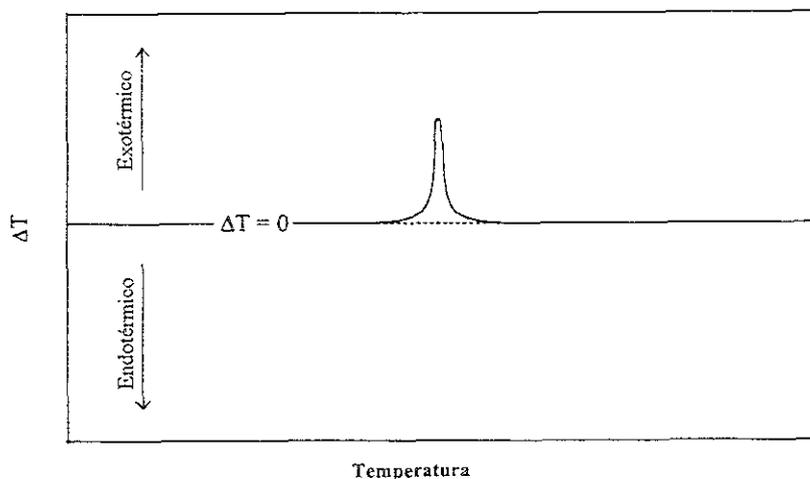


Figura 3.3 Gráfica de  $\Delta T$  contra la temperatura para una reacción exotérmica.<sup>66</sup>

### Preparación de la muestra

En este trabajo se obtuvieron los análisis de TGA y DTA en un equipo marca Mettler Toledo TGA/SDTA 851.

Las muestras de las fases  $\alpha$ ,  $\text{Li}_{1.5}\text{Nb}_5\text{Ni}_4\text{O}_{24}$ , y de la fase P,  $\text{Li}_5\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fueron analizadas haciendo circular gas nitrógeno para evitar la oxidación del níquel, a velocidad de calentamiento de  $5^\circ\text{C}$  por minuto; en un crisol de alta alúmina, ya que no se contaba con crisoles de Pt, aunque no es recomendable hacerlo así pues a alta temperatura ( $T > 1000^\circ\text{C}$ ) los vapores de litio se combinan con el crisol de alúmina.

La fase P se analizó desde la temperatura ambiente hasta  $1300^\circ\text{C}$  para determinar su punto de fusión; mientras que la fase  $\alpha$  sólo hasta  $1000^\circ\text{C}$  para observar el comportamiento de la transición de la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$ .

## Difracción de Rayos-X

A través de la historia la técnica experimental de mayor importancia en la determinación de la estructura de los cristales ha sido la difracción de Rayos-X.

Los Rayos-X son producidos cuando electrones de alta energía colisionan contra un metal, los electrones son desacelerados al penetrar al metal, produciendo radiación electromagnética de longitud de onda de los Rayos-X  $\sim 1$  ( $10^{-10}$  m). En el espectro electromagnético esta radiación se encuentra entre el UltraVioleta y los Rayos  $\gamma$ .

Durante el impacto se producen dos tipos de radiación de Rayos-X: radiación de longitud de onda ( $\lambda$ ) continua o radiación blanca y radiación de  $\lambda$  característica del metal colisionado.

La radiación blanca es traslapada por diversos picos de la radiación característica, figura 3.3, que resultan de la interacción entre los electrones incidentes de alta energía y los electrones de los orbitales internos de los átomos del metal. Un electrón de un orbital interno es expulsado debido a la colisión, y un electrón de un orbital externo cae a ocupar ese nivel vacante, la diferencia de energía correspondiente es emitida como un fotón de Rayos-X característico, los cuales se conocen como  $K\alpha$  y  $K\beta$  dependiendo de los niveles entre los que ocurrió la transición y como  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$  dependiendo del estado de espín final luego de la transición .<sup>67</sup>

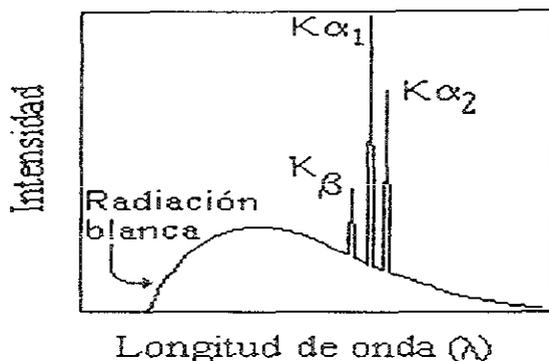


Fig. 3.3 Radiación de Rayos-X continua y característica.<sup>68</sup>

Las longitudes de onda de los Rayos-X son semejantes a las distancias entre los átomos en un cristal. Por lo tanto, los Rayos-X interfieren con los electrones de los cristales y la

difracción ocurre cuando las ondas de Rayos-X interfieren con otras. La intensidad de las ondas es reforzada cuando sus longitudes de onda están en fase, llamada interferencia constructiva, pero disminuye la intensidad cuando las longitudes de onda no están en fase, llamada interferencia destructiva. Por lo tanto la relación de fases entre dos ondas emitidas por la misma muestra depende del patrón de diferencia de fases entre ellas mismas .

Puede considerarse a un cristal como una serie de capas reticulares reflectoras que contienen átomos en posiciones fijas. Estos átomos reflejarán dos ondas de Rayos-X en fase si se cumple que el patrón de diferencia de fases entre las ondas es  $2dsen\theta$ , donde  $d$  es la diferencia entre las capas reticulares y  $sen\theta$  es el seno del ángulo de incidencia de los Rayos-X, la figura 3.4 ilustra este fenómeno. Sólo en algunos ángulos de incidencia el patrón de diferencia de fases entre las ondas reflejadas es exactamente un entero de la longitud de onda, por lo tanto las ondas reflejadas están en fase y sucede la interferencia constructiva. En el patrón de difracción de Rayos-X se observa una reflexión cuando el ángulo de incidencia cumple la condición:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

donde  $n= 1, 2, \text{etc.}$ , es el orden de difracción. Esta expresión se conoce como Ley de Bragg y es la base de la cristalografía de Rayos-X, que se aboca a la investigación estructural de los cristales por medio de su interacción con los Rayos-X.

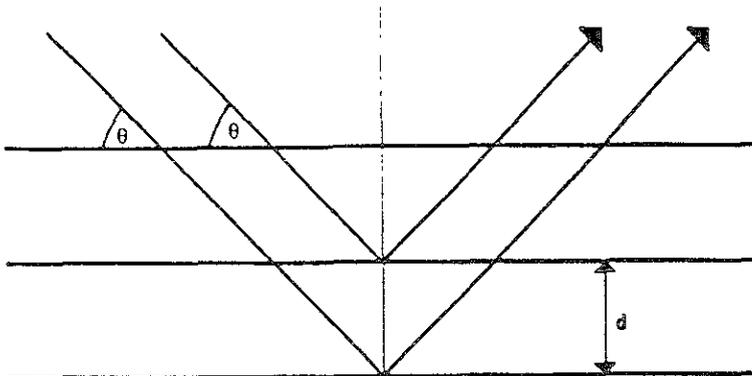


Figura 3.4 Reflexión de los Rayos-X de las capas de una red cristalina. <sup>66</sup>

### Método de polvos

Una muestra en polvo contiene pequeños cristales orientados al azar de los cuales una fracción satisface la Ley de Bragg.

En los experimentos de difracción de Rayos-X de polvos, todas las reflexiones son consideradas como de primer orden, es decir con  $n=1$  y se usan Rayos-X monocromáticos con una longitud de onda fija,  $\lambda$ , luego entonces  $d$  y  $\theta$  son las variables restantes. En cualquier muestra de polvo, solo algunos cristales están orientados de modo tal que sus capas, separadas por la distancia  $d$ , producen ondas de Rayos-X difractadas formando un cono con un semiángulo  $2\theta$  como se muestra en la figura 3.5. Este cono es el resultado de la interferencia constructiva de las ondas de Rayos-X, es producido en cada capa de la muestra de polvo debido a la orientación aleatoria de los cristales.<sup>67</sup>

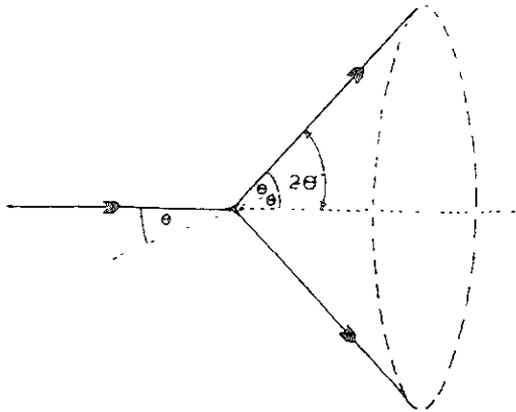


Figura 3.5 Formación de un cono de radiación difractada.<sup>59</sup>

### Difractómetro de Rayos-X de polvos

El difractómetro se compone de un goniómetro para medir los ángulos de difracción, acoplado al sistema de conteo y circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. Comúnmente estos equipos presentan un arreglo de paraenfoque, es decir de geometría Bragg-Brentano, donde el haz de radiación emitido por la fuente alcanza la superficie plana de la muestra, la misma que esta situada tangencialmente en el círculo de enfoque, y todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg convergen en el detector<sup>69</sup>, figura 3.6.

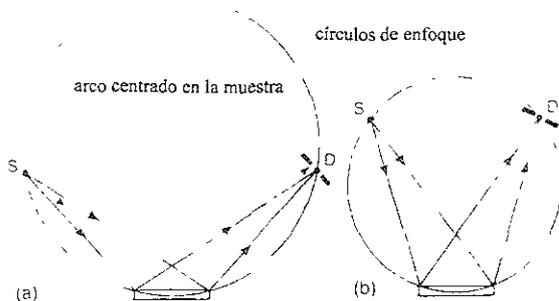


Figura 3.6 Principio del Difractor de Rayos-X con geometría Bragg-Brentano  
a) para ángulos bajos b) para ángulos altos <sup>67</sup>.

### Preparación de la muestra

Los difractogramas de los productos obtenidos se corrieron en un difractor Bruker AXS modelo D-8 en configuración  $\theta$ - $\theta$  con tubo de Cu, donde el monocromador de grafito se encuentra entre la muestra y el detector, es decir se trata de un haz secundario, y el detector es de centelleo.

En la determinación de los parámetros de la celda de las soluciones sólidas de las fases  $\alpha$ , ( $0.10 < x < 0.25$ ) y M, ( $0.29 < x < 0.37$ ), se empleó silicio como estándar interno, registrado en el National Bureau of Standards, No. 640 b, y en el archivo del JCPDS con el número de tarjeta 27-1402. La muestra se mezcló de manera homogénea con el silicio, se corrió en un difractor Siemens D5000 con tubo de Cu, monocromador de grafito y detector de centelleo. Los parámetros de red se calcularon considerando los picos de índice 200 para la fase  $\alpha$  y 400 para la fase M, corrigiendo las posiciones de las distancias interplanares de la muestra contra las del estándar interno. La fórmula empleada para estos cálculos fue:  $1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2)/a^2$  para la fase  $\alpha$  (cúbica) y  $1/d^2 = h^2/a^2 + k^2/b^2 + l^2/c^2$  para la fase M (ortorrómbica).

La caracterización por XRD de la nueva fase P,  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , se realizó en este mismo equipo, empleando silicio como estándar interno, a una velocidad de 0.01 grado y tiempo de detección de 1.2 segundos. Además se logró indexarla utilizando el programa de indexación ITO.

### Cámara Hägg-Guinier

El arreglo de la cámara Hägg-Guinier está basado en la geometría focal mostrada en la figura 3.7. Un haz convergente de radiación monocromática pasa a través de la muestra en x, donde algunos Rayos-X son difractados. Las reflexiones de la red son registradas en una película fotográfica sensible a los Rayos-X, produciendo un patrón de difracción de polvos característicos de la muestra.

La radiación no difractada se registra en el punto A y sirve como punto de referencia de la escala  $2\theta$  de la película. Algunos haces difractados por la muestra se registran en B, C, etc.

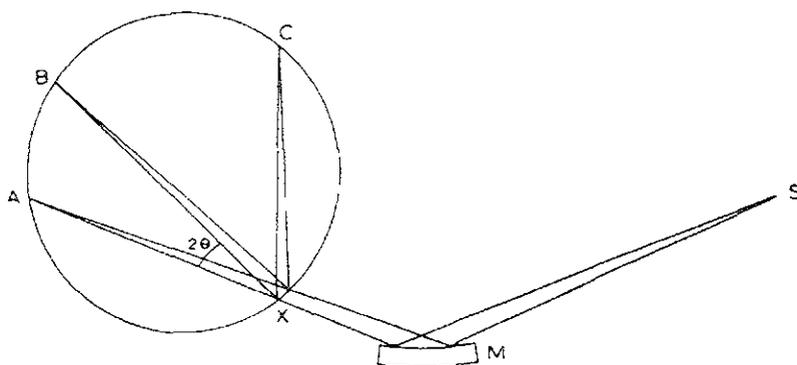


Figura 3.7 Geometría de círculo focal.

M=cristal monocromador, S=fuente de Rayos-X, X=muestra. <sup>59</sup>

### Preparación de la muestra

Se muele finamente una pequeña cantidad de muestra, se utilizan unas gotas de acetona para obtener una suspensión que se atrapa en un tubo capilar y se deposita en una película de acetato dando lugar a una película delgada de la muestra, esta se coloca en la cámara de Hägg-Guinier,  $\text{Cu K}\alpha_1$ , para obtener un difractograma de líneas.

### Momento magnético

Los materiales que contienen metales de transición con sus orbitales *d* parcialmente ocupados pueden presentar una gama de propiedades magnéticas dependiendo de su estado de oxidación, configuración electrónica y número de coordinación. <sup>70</sup>

La susceptibilidad magnética y los momentos magnéticos de un compuesto se pueden medir por medio del método de Gouy utilizando una balanza de susceptibilidad magnética conocida como balanza de Gouy. Se pueden medir muestras de materiales paramagnéticos o diamagnéticos, en forma sólida, líquida o solución.

Las sustancias paramagnéticas con electrones desapareados son atraídas por el campo magnético y se observa un aumento aparente del peso de la muestra cuando se aplica el campo magnético. Si la muestra es diamagnética, el peso de la muestra decrece ya que es repelido por el campo magnético.<sup>71</sup> El momento magnético total es el resultado de la suma de los espines de los electrones,  $\mu_s$ , el cual puede ser determinado por la siguiente expresión:

$$\mu_s = g_e \mu_B [S(S+1)]^{1/2}$$

donde  $g_e$  es la constante giromagnética,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr y S es la suma de los números cuánticos de espín. Aunado a éste momento de espín, debe considerarse la contribución del movimiento de los electrones alrededor del núcleo, esta combinación es llamada el momento orbital,  $\mu_l$ . El momento magnético queda descrito completamente por la suma de estas dos expresiones:

$$\mu_{s+l} = g_e \mu_B [S(S+1) + L(L+1)]^{1/2}$$

donde L es el número cuántico del momento angular orbital.

El momento magnético efectivo,  $\mu_{eff}$ , en la práctica es comúnmente menor que el descrito por la ecuación anterior, puesto que el movimiento orbital es retardado por los campos eléctricos de los átomos vecinos.

En el caso de los compuestos que contienen un ión paramagnético, como el ión níquel de las fases estudiadas, pues tiene una configuración  $d^8$ , la susceptibilidad magnética molar  $X_m$  será menor que la esperada debido a la contribución diamagnética de los otros grupos o ligantes presentes, puesto que los momentos magnéticos son aditivos, la susceptibilidad magnética molar corregida,  $X_A$ , se puede obtener sumando a la  $X_m$  las contribuciones diamagnéticas de los otros elementos que contiene la muestra.

La  $X_A$  está relacionada al momento magnético efectivo, por medio de la expresión

$$X_A = N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2 / 3kT$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

Por lo tanto tiene relación con el número de electrones desapareados del ión níquel y con su estado de oxidación. Este ión puede oxidarse a  $Ni^{3+}$  cuando las muestras se someten a alta temperatura sin atmósfera inerte.

El momento magnético efectivo, en unidades de magnetones de Bohr, se puede calcular por medio de la siguiente fórmula:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84[X_A T]^{1/2}$$

### Preparación de la muestra

La balanza de Gouy utilizada en este trabajo de investigación es de la marca Johnson Matthey y fue calibrada con una muestra de  $Hg[Co(SCN)_4]$  de susceptibilidad magnética en peso  $X_g = 1.644 \times 10^{-5} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

La muestra se empaca eficientemente en un tubo de vidrio apropiado, esta muestra se coloca en el equipo de manera que queda suspendida de la balanza magnética, tal que el fondo de la muestra se encuentra en una región de campo magnético uniforme, mientras que el extremo superior se encuentra en una región de campo magnético despreciable. La figura 3.8 ilustra lo que se ha descrito.

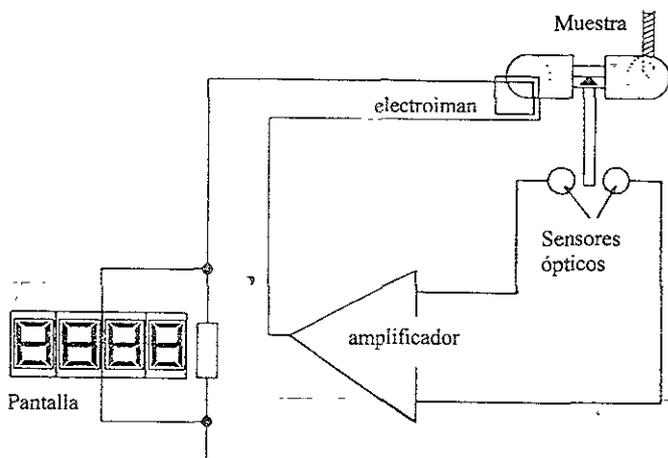


Fig. 3.8 Esquema de una balanza de susceptibilidad magnética de Gouy.

La susceptibilidad magnética en peso,  $X_g$ , de las muestras de la fase  $\alpha$ ,  $Li_{15}Ni_4Nb_5O_{24}$ , fase M,  $Li_3Ni_2NbO_6$ , y de la fase P,  $Li_{16}NiNb_6O_{24}$ , se leyeron de la balanza y se calculó la

susceptibilidad magnética molar  $X_m$ , de cada una, como resultado de relacionar  $X_g$  con el peso formula de la muestra. La susceptibilidad magnética molar corregida,  $X_A$ , se calculo sumando a la  $X_m$  las contribuciones diamagnéticas de los otros elementos que contienen las fases estudiadas:  $Li^- = -1 \times 10^{-6}$ ,  $O^{2-} = -12 \times 10^{-6}$  y  $Nb^{5-} = -9 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ .<sup>72, 73</sup>

La temperatura de trabajo fue de aproximadamente 296.15 K.

### **Espectroscopía Electrónica**

El color se origina por la absorción de cierta energía en el intervalo del visible del espectro electromagnético. El color, como es visto por el ojo humano, corresponde a la radiación reflejada por un material.

Las transiciones electrónicas en los sólidos suceden en los niveles de energía de la región del ultravioleta (UV), visible (Vis) e infrarrojo cercano (IR) del espectro electromagnético.

Estas transiciones involucran la excitación de electrones en orbitales localizados, como las transiciones *d-d* en los metales de transición, las excitaciones de los electrones del orbital de un átomo vecino (transferencia de carga) o promociones de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción en los semiconductores. Las energías asociadas con estas transiciones dependen de la estructura electrónica del sólido. Se ha asumido que el color del  $Li_3NbO_4$  dopado con NiO se debe a las transiciones *d-d* en el campo cristalino.

La espectroscopía electrónica señala la estructura local de los materiales y proporciona información acerca de la esfera de coordinación del ión metálico y el estado de oxidación.<sup>74</sup>

El color de un material se mide espectrofotométricamente. La absorción o reflexión de la radiación electromagnética se registra en función de la energía. El intervalo de longitud de onda de la luz visible es de 400-700 nm o aproximadamente  $14000\text{-}25000 \text{ cm}^{-1}$  (número de onda). Comúnmente se mide el espectro desde la región infrarrojo (IR) que limita con la del visible (Vis) a baja energía, llamada región del infrarrojo cercano (NIR), hasta la región del ultravioleta (UV) la cual se encuentra a mayor energía que el espectro del visible.<sup>75</sup>

Un espectrofotómetro UV-Vis-NIR consiste de una fuente de luz, un monocromador, un portamuestra y un detector. La luz es generada por dos bulbos, comúnmente una lámpara de deuterio para la radiación UV y de tungsteno para la radiación Vis-NIR. El monocromador selecciona la longitud de onda de la radiación entre cierto intervalo y el haz monocromático resultante pasa a través de la muestra (modo de transmisión) o es reflejado (modo de

reflectancia) <sup>76</sup> La absorción del portamuestra se registra para corregir la intensidad de la radiación de la muestra.

### **Preparación de la muestra**

La caracterización de las fases  $\alpha$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Nb}_5\text{Ni}_4\text{O}_{24}$ , fase M,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , y de la fase P,  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  se realizó en un espectrofotómetro de reflectancia difusa UV/Vis/NIR Cary SE de Varian.

Un polvo fino de la muestra se distribuye sobre la superficie de un portaobjetos de vidrio formando un círculo, se cubre con un segundo vidrio y se coloca sobre un azulejo blanco que sirve como espejo para reflejar la onda que incide sobre la muestra.

### **Microscopía Electrónica de Barrido**

La microscopía electrónica es extremadamente versátil en proporcionar información estructural. La microscopía electrónica de barrido (SEM) estudia la textura, topografía y características superficiales de polvos o piezas sólidas, debido a la profundidad de enfoque de los instrumentos SEM, se pueden obtener fotografías tridimensionales de alta calidad.

La microscopía electrónica de barrido se puede aplicar como una técnica de microscopía electrónica analítica cualitativa y cuantitativa, por medio de la cual se determina la variación de composición a través del sólido.

No fue posible realizar el análisis químico elemental de la nueva fase P,  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  pues contiene un alto porcentaje de litio cuyo número atómico es tres y éste es muy difícil de detectar aún por las técnicas de microscopía electrónica de microanálisis por energía dispersiva (EDX) o por longitud de onda dispersiva (WDS) de los Rayos-X emitidos. Sin embargo, debió estudiarse por SEM, usando electrones retrodispersados, para comprobar cualitativamente que no es una mezcla de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y  $\text{NiO}$ , sino una fase homogénea.

### **Preparación de la muestra**

Las fotografías de la fase P se tomaron en un microscopio electrónico de barrido Cambridge Leyca, Stereoscan 440, Detector de Rayos-X, OXFORD modelo Pentaflet. Software Lynk ISIS version 1.04.

La muestra se molió muy bien y se esparció sobre un portamuestras de aluminio y cinta de carbón, enseguida se colocó en el equipo.

## Capítulo 4

### Diagramas de fase

El estudio del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$  se inició con el estudio de la línea de unión  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{NiO}$ , de la cual se logró determinar su diagrama de equilibrio de fases. Posteriormente se estudió una sección del diagrama ternario, rica en  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , para localizar la composición de una nueva fase,  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P. Como resultado de esta investigación se estableció una línea de unión inédita  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , llamada línea de vacancia de litio.

Además se estudiaron algunas regiones del diagrama ternario marcadas por los compuestos binarios reportados en la literatura.

A continuación se presentan y discuten las características de los diagramas de fase binarios, de las nuevas fases y de los triángulos de compatibilidad del sistema ternario.

#### $\text{Li}_3\text{NbO}_4$

El difractograma del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  sintetizado en nuestro laboratorio fue comparado con el del estándar registrado en el JCPDS con el número de tarjeta 16-459. Al comparar las distancias interplanares y las intensidades relativas se observó que son muy semejantes, es decir que el compuesto sintetizado es el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . La figura 4.1 presenta el difractograma de la fase sintetizada.

#### Sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{NiO}$

Las composiciones sintetizadas en esta línea tienen una relación catión: oxígeno 1:1 y pueden ser representadas por la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $0 < x < 1$ , donde  $x$  es la fracción de óxido de níquel que entra a sustituir a los cationes monovalente y pentavalente del niobato de litio obedeciendo el mecanismo de sustitución  $3 \text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons 4 \text{Ni}^{2+}$ .

Las piezas clave del diagrama binario de este sistema son el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , la solución sólida del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , (en adelante se le señalará como  $\text{Li}_3\text{NbO}_{4 \text{SS}}$ ), la fase  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , llamada fase  $\alpha$ , y la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , llamada fase M.

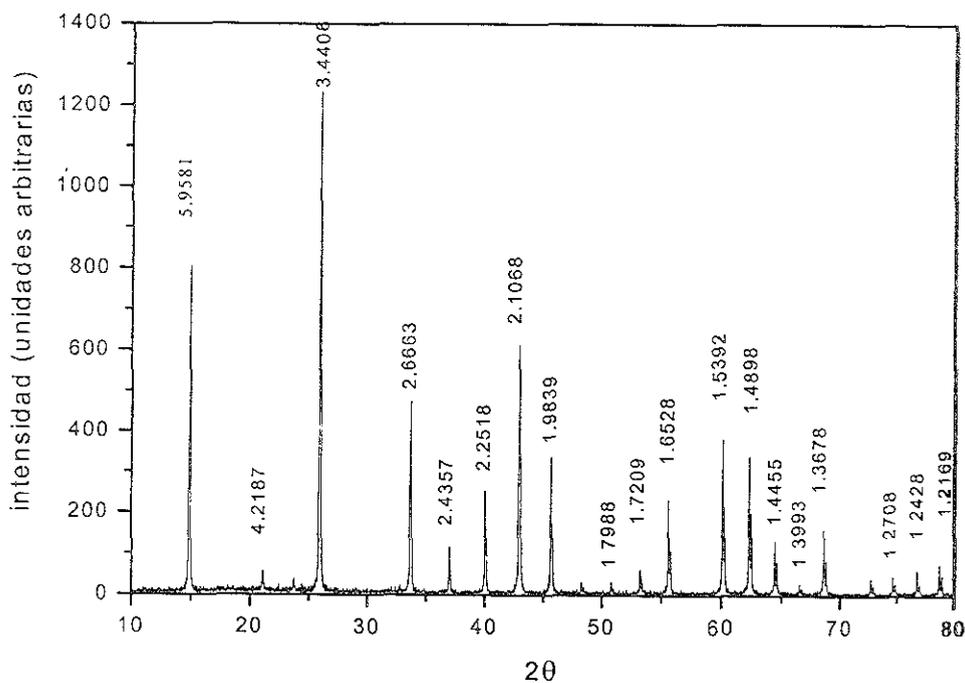


Fig. 4.1. Difractograma de Rayos-X de Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>

Una vez que se estudiaron los difractogramas de los diversos tratamientos térmicos aplicados a las composiciones sintetizadas se elaboró el diagrama de equilibrio de fases del sistema binario, el cual se encuentra en la figura 4.2.

#### Solución sólida de Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>ss

En el extremo del diagrama binario rico en Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> se localizó una pequeña región de solución sólida de Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>, Li<sub>3-3x</sub>Ni<sub>4x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, 0 < x ≤ 0.03, la cual es estable sólo hasta 1000°C pues a mayor temperatura se cuantificó la pérdida en peso hasta en aproximadamente 2 % y en los difractogramas se observaron algunos picos que no se pudieron asignar a los reactivos ni a alguna fase relacionada, mas adelante se explicara detenidamente este fenómeno. La figura 4.3 muestra comparativamente los difractogramas de Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub> y Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>ss.

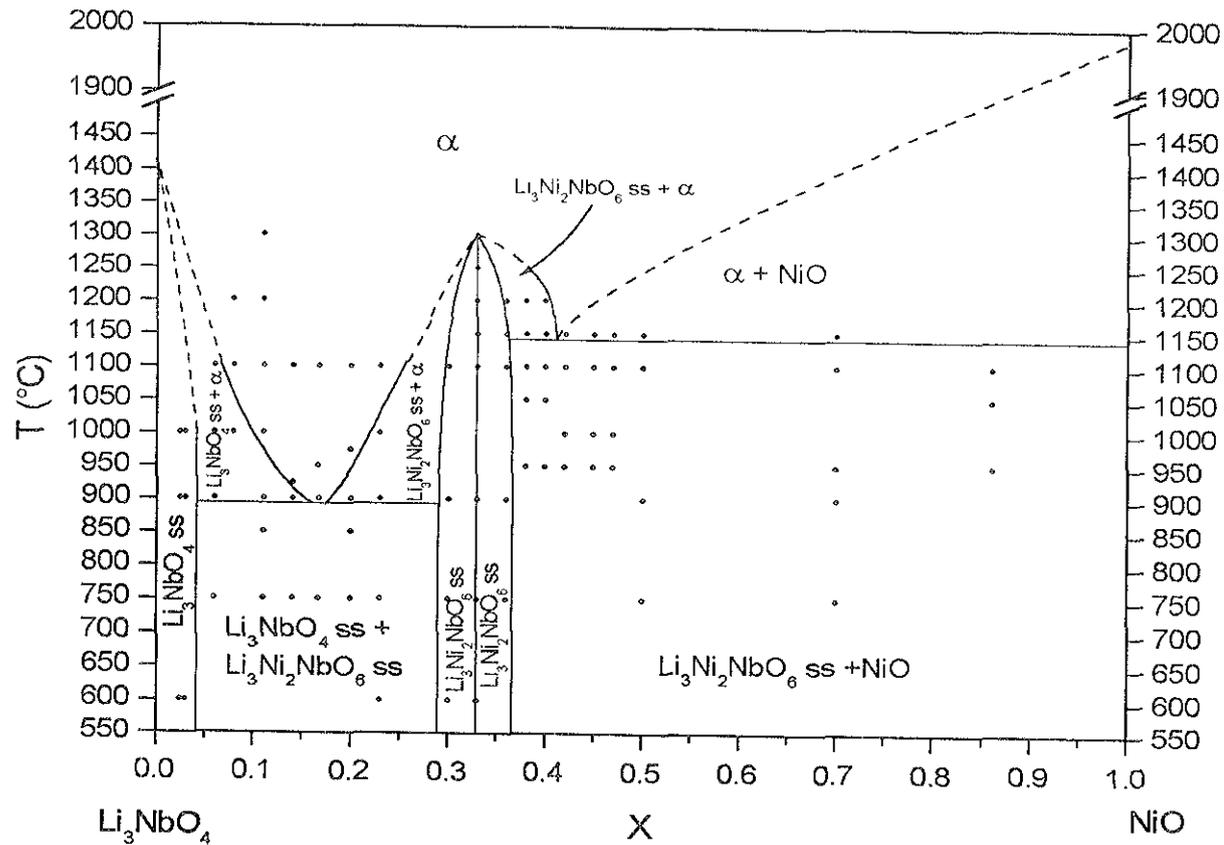


Fig. 4.2. Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{NiO}$ .

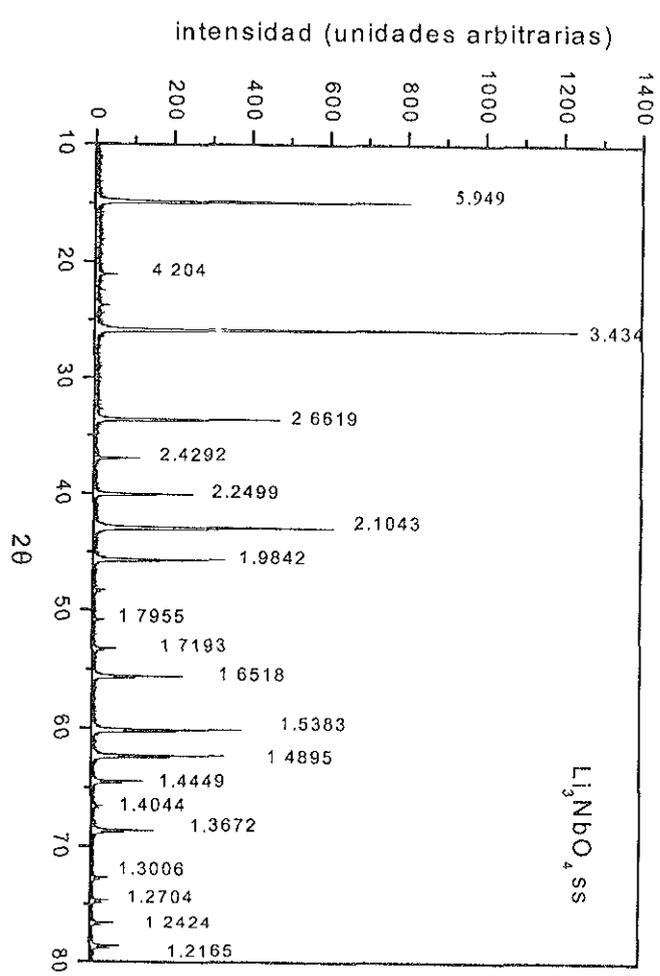
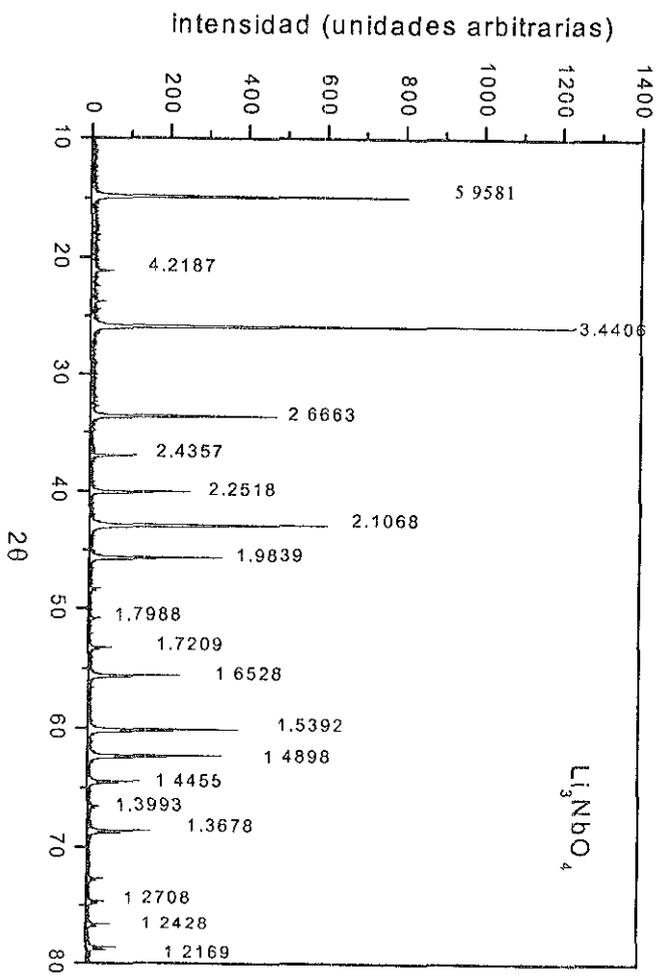
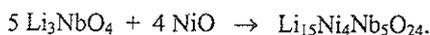


Fig. 4.3 Difractogramas de Rayos-X de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y  $\text{Li}_3\text{NbO}_{4.ss}$ .

### Fase $\alpha$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

Esta nueva fase se localiza a 55.55 % mol de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y 45.55 % mol de NiO en el sistema binario. En el diagrama ternario de la figura 4.23, se localiza a 53.5 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 18 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y 28.5 % mol de NiO.

En la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ , corresponde a la composición  $x=0.167$ , y fue obtenida al llevarse a cabo la siguiente reacción:



Su difractograma, figura 4.4, nos indica que es una estructura cúbica pues presenta pocos picos de difracción debido a la alta simetría del arreglo estructural. Este difractograma coincide ampliamente con el de la fase  $\alpha$ ,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , obtenida a  $1300^\circ\text{C}$  de la transición orden-desorden de la fase M,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  (Capítulo 2); al igual que la fase  $\alpha$  anterior esta fase debe presentar una estructura tipo sal gema con desorden catiónico total, aunque esta nueva fase no se obtuvo por un proceso orden-desorden.

Se determinaron los límites de estabilidad en composición y temperatura de esta nueva fase, forma una vasta región de solución sólida desde el niobato de litio puro, a temperatura mayor a  $1408^\circ\text{C}$ , hasta la máxima composición en que se le determinó,  $x = 0.41$  a  $1150^\circ\text{C}$ , sin embargo se podría suponer que el límite de esta solución sólida debe estar a una temperatura mayor al punto de fusión del NiO .

La estabilidad térmica de la fase  $\alpha$  depende en gran medida de la composición, en  $x = 0.167$  es estable hasta  $900^\circ\text{C}$ , donde ocurre la descomposición eutécticoide a la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , a la cual en lo sucesivo se le denominará  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss.

En esta composición, esta fase presenta un comportamiento característico ya que no es muy común que una estructura tipo sal gema, con desorden catiónico total se encuentre a temperatura relativamente baja, como  $900^\circ\text{C}$ . Es sabido que en un arreglo periódico el desplazamiento de los átomos o iones de sus posiciones reticulares ideales implica un proceso activado térmicamente, que ocurre generalmente a elevadas temperaturas, sin embargo en este caso,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  es una fase entrópicamente estabilizada pues la entropía del sistema aumentó probablemente como resultado de la distribución homogénea de defectos, posiblemente vacancias, sobre un gran número de posiciones reticulares, sin el requerimiento de una temperatura muy elevada.<sup>31</sup>

Sería muy pertinente llevar a cabo un estudio por refinamiento Rietveld de esta nueva fase que nos permita conocer los factores de ocupación y de esta manera dilucidar si existen defectos por vacancias que pudieran originar este efecto entrópico.

Determinar la pureza del  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  no fue fácil puesto que sus distancias interplanares son muy semejantes a aquellas del NiO, pero gracias a la observación detallada de la relación de intensidades en un gran número de difractogramas se concluyó que se conserva la relación de intensidades de cada una de las fases en la mezcla. En la figura 4.5 se puede observar la diferencia en las relaciones de intensidad de las fases  $\alpha$  y NiO, donde se aprecia que el valor de intensidad de la línea 111 de la fase  $\alpha$  es menor que la del NiO, este comportamiento se repite en la línea 311; el caso contrario ocurre en las líneas 220 y 222, éstas son de mayor intensidad relativa en la fase  $\alpha$  que en el NiO. La línea de mayor intensidad en ambas fases es la 200.

En el estudio preliminar de este sistema se observó la aparición de picos dobles, en las composiciones de la fase  $\alpha$  de alto contenido de NiO, estudiaron este efecto realizando un registro lento de un difractograma en el intervalo de 70-80 en la escala  $2\theta$ , donde los picos dobles son muy claros, y resolvieron los picos correspondiendo una reflexión a la fase  $\alpha$  y otra al NiO, esto explicó la variación en la relación de intensidades en los difractogramas de acuerdo a la presencia de NiO como una segunda fase<sup>54</sup>.

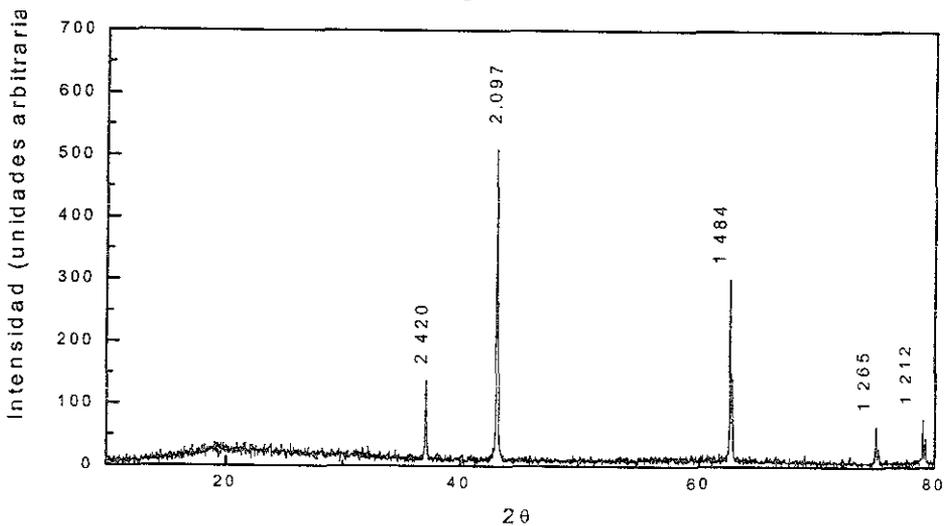


Fig. 4.4. Difractograma de Rayos-X del  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , fase  $\alpha$ .

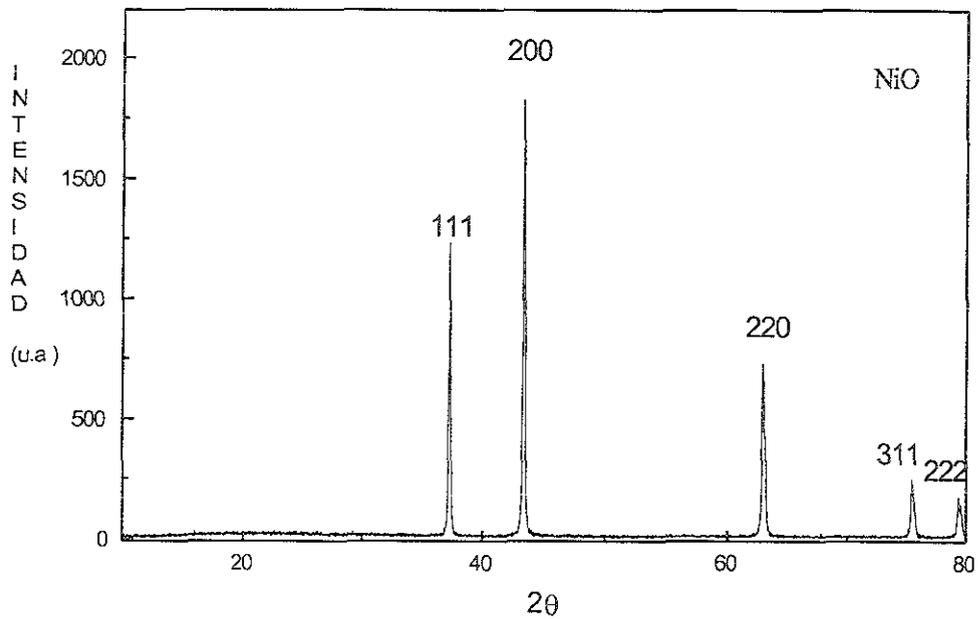
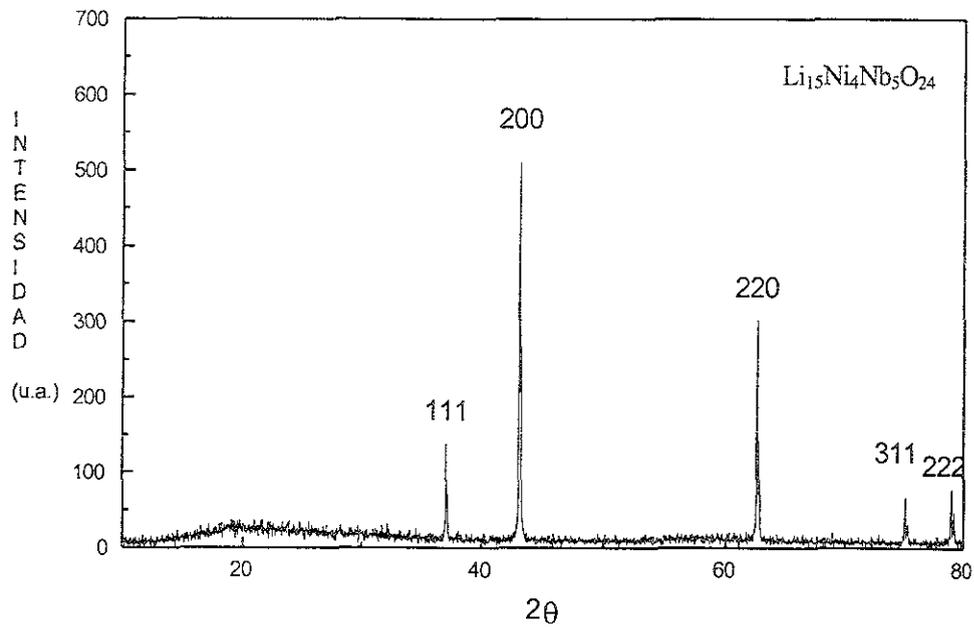


Fig. 4.5 Comparación de las intensidades relativas de los picos de difracción de Li<sub>15</sub>Ni<sub>4</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>24</sub> y NiO.

### Fase M, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$

En el diagrama binario, figura 4.2, esta fase se localiza en la región rica en óxido de níquel, a 33.3 % mol de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y 66.6 % mol de  $\text{NiO}$ . En el diagrama ternario, figura 4.23, se localiza a 37.6 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 12.4 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y 50 % mol de  $\text{NiO}$ .

En la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$  fue sintetizada a  $x = 0.33$ , de acuerdo a la reacción



Esta fase se obtuvo en la misma composición que fue informada en el trabajo preliminar.<sup>54</sup> Su difractograma se encuentra en la figura 4.6.

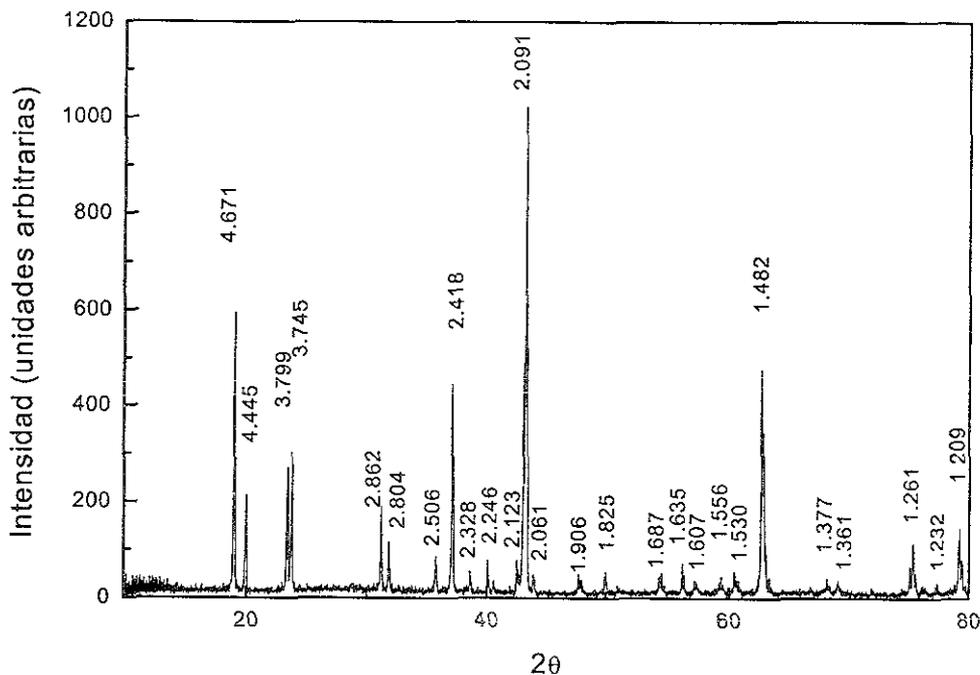


Fig. 4.6 Difractograma de Rayos-X del  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , fase M.

La muestra de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  tratada a  $1300^\circ\text{C}$  y templada sobre Mercurio sufrió una transformación orden-desorden a la fase  $\alpha$ . Este fenómeno es común entre las estructuras tipo sal gema.<sup>58, 77, 78</sup> Con este resultado se confirmó la transición de la fase ortorrómbica ordenada parcialmente a la fase cúbica desordenada totalmente, puesto que en el estudio anterior se observó la transición de la fase  $\alpha$  a la mezcla de fases  $\alpha$  y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  a  $1250^\circ\text{C}$ .

### **Solución sólida de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ ss**

La fase M forma una estrecha región de solución sólida, ( $0.30 < x < 0.357$ , 60-70 % mol de NiO), a menor y mayor contenido en NiO que la composición estequiométrica,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , en temperaturas menores a  $1300^\circ\text{C}$ .

A continuación se describirán las regiones que forman el diagrama binario  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO.

### **Región $0.03 < x < 0.30$ del diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO**

En esta amplia región, ( $6 < \% \text{ mol de NiO} < 60$ ), de  $600^\circ\text{C}$  a temperaturas ligeramente menores a  $900^\circ\text{C}$ , se determinó la mezcla de fases de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss.

En la composición de  $x = 0.167$ , a  $900^\circ\text{C}$  se determinó un punto eutectoide al observarse la transformación de la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$ .

A una temperatura mayor de  $900^\circ\text{C}$  y hasta  $1300^\circ\text{C}$  en  $0.03 < x < 0.167$ , ( $0 < \% \text{ mol de NiO} < 45$ ), se observó la mezcla de fases de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y fase  $\alpha$ ; es decir, antes de la composición del punto eutectoide el  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss se transformó a la fase  $\alpha$  en mezcla con  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss

En la región de  $0.167 < x < 0.30$ , (46 - 59 % mol de NiO), se determinó la mezcla de fases de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss y  $\alpha$ , en el intervalo de  $900$ - $1300^\circ\text{C}$ . Es decir, la transformación de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss a la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss, se alcanzó con la suficiente incorporación de NiO.

Interpretando estos resultados se puede decir que a mayor concentración de níquel la transformación de la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$  ocurre de manera continua.

### **Región $0.357 < x < 1$ del diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - NiO**

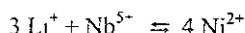
En la región de mayor contenido en níquel, ( $0.357 < x < 1$ , ( $70 < \% \text{ mol de NiO} < 100$ )), se determinó un segundo punto eutectoide en la composición de  $x = 0.41$  a  $1150^\circ\text{C}$ . A esta temperatura en  $0.357 < x < 0.40$ , se observó la transición de la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss y el exceso de óxido de níquel a la fase  $\alpha$  en mezcla con  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss; de nuevo se observó la transición de fase orden-desorden, aún cuando se ha incorporado gran cantidad de NiO.

En el extremo del diagrama rico en níquel, ( $0.42 < x < 1.0$ ), se observó la transición de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$ , ambas en mezcla con el exceso de óxido de níquel.

### Estudio de las soluciones sólidas de la fase $\alpha$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ ss

En este sistema binario, además, se estudió cristalográficamente las soluciones sólidas de las fases  $\alpha$  y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , del tratamiento de  $1100^\circ\text{C}$ . Se calculo el parámetro  $a$  de la celda unidad en las composiciones de  $x = 0.11$  a  $x = 0.357$ , y se grafico su comportamiento en función de la composición, tal como se ilustra en la figura 4.7.

En la región de solución sólida de la fase  $\alpha$ , en las composiciones de  $x=0.11$ ,  $x=0.167$  y  $x=0.23$ , el parámetro de celda va disminuyendo a medida que se va incorporando más NiO, este comportamiento puede corresponder al efecto del mecanismo de sustitución propuesto:



ya que el ión  $\text{Ni}^{2+}$  tiene un radio iónico de  $0.69 \text{ \AA}$  y es menor que el del ión  $\text{Li}^+$ , de  $0.76 \text{ \AA}$ .<sup>79</sup>

El decremento en el parámetro  $a$  en esta solución sólida también se observó en las muestras tratadas a  $1300^\circ\text{C}$ , aunque esos resultados no se muestran en la grafica.

Se puede decir que la solución sólida de la fase  $\alpha$ , en el intervalo de  $0.10 < x < 0.25$  cumple la ley de Vegard sin desviaciones positivas o negativas.

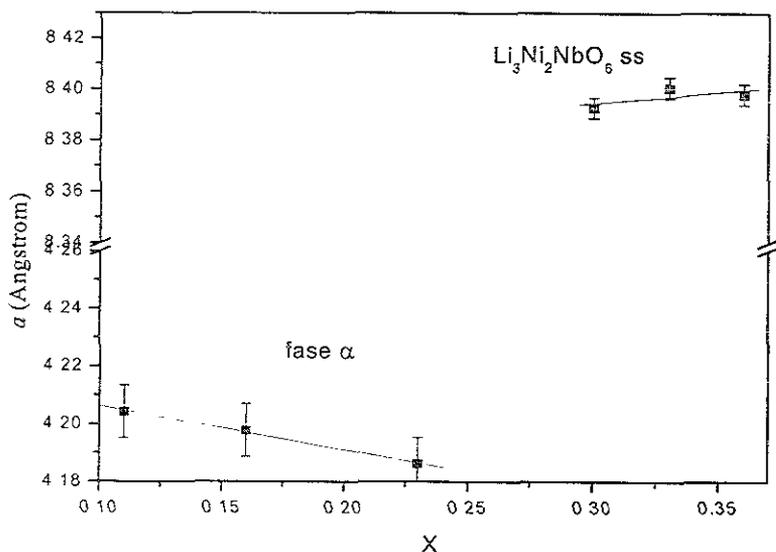


Fig. 4.7 Variación del parámetro de celda de las soluciones sólidas del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{NiO}$ .

En la región de solución sólida de la fase M,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss, se midieron los parámetros de celda:  $a$ ,  $b$  y  $c$ , de las composiciones de  $x = 0.30$ ,  $x = 0.33$  y  $x = 0.357$ . Los parámetros de celda aumentan ligeramente al aumentar el contenido de NiO, la razón de ese comportamiento podría radicar en la naturaleza parcialmente ordenada de la estructura ortorrómbica puesto que los iones níquel van a sustituir a los iones litio en ciertas posiciones preferenciales, ver tabla 1.3. Este comentario es sólo una hipótesis en cuanto no se realice un estudio de los factores de ocupación en función del contenido de NiO. En esta pequeña región de solución sólida se observó una ligera desviación positiva de la ley de Vegard.<sup>80</sup>

Habría sido muy ilustrativo comparar estos resultados con el comportamiento de la tercera región de solución sólida de este sistema binario, el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss, sin embargo, se esperaría observar la disminución del parámetro de celda, de manera semejante a la tendencia mostrada por la fase  $\alpha$ , ya que no es una gran cantidad de iones níquel la que esta sustituyendo a los iones litio. En un futuro cercano se puede llevar a cabo esta comparación.

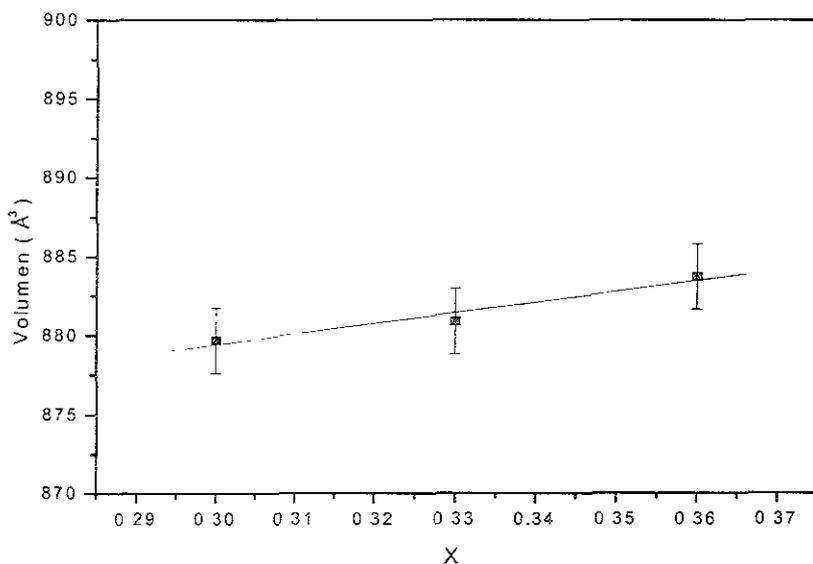


Figura 4.8 Variación del volumen de la celda del  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss.

En la figura 4.8 se aprecia la variación del volumen de la celda ortorrómbica de la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss en función del contenido de NiO. El volumen aumenta ligeramente cuanto más

NiO se ha incorporado, esto podría indicar que la estructura se acerca al límite de solubilidad de NiO pues ya en la siguiente composición de  $x = 0.38$  se observó la segregación de la fase  $\alpha$ .

Merece la pena mencionar que en la región rica en  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , las composiciones de  $0.02 \leq x \leq 0.07$ , tratadas a  $1100^\circ\text{C}$  por mas de 15 min. mostraron reiteradamente algunas líneas de difracción de Rayos-X diferentes a aquellas de las fases  $\alpha$  y M, pero todas las líneas de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  estaban presentes también, ese hecho provocó gran confusión en el análisis de los resultados, finalmente se pensó que podía deberse a la formación de una nueva fase dentro del sistema binario. Siguiendo esta idea se trató de aislar esta nueva fase pero no hubo éxito, sin embargo se observó que a mayor temperatura y tiempo de tratamiento las nuevas líneas fueron ganando intensidad a la vez que se perdía peso debido a la volatilización del litio hasta en 3 %. Ante estas evidencias era claro que la nueva fase debía originarse fuera de la línea binaria  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO y debería encontrarse en alguna región del sistema ternario de menor contenido en litio y aledaña a esa línea binaria. Así se emprendió la investigación para precisar la composición de esta nueva y escurridiza fase, a la cual se le llamo P.

#### Sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , línea de vacancia de litio

Se prefirió comenzar esta investigación explorando la región del diagrama de fases

$\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -NiO comprendida entre:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , la misma que se ilustra en la figura 4.9. Se prepararon y estudiaron veintitres composiciones, encontrándose varias regiones de mezcla de fases antes de determinar la composición de la nueva fase.

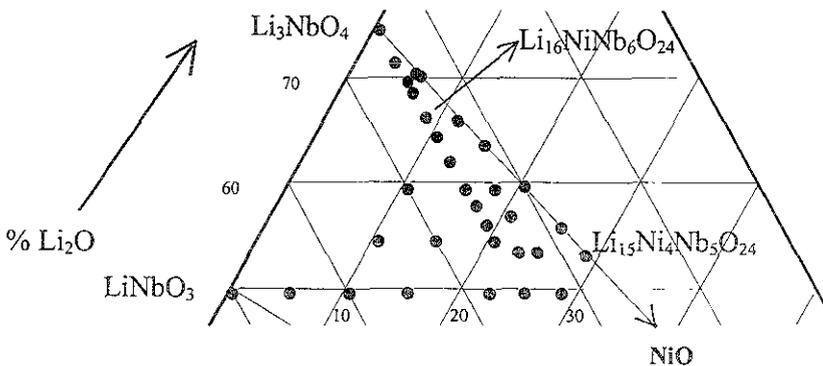


Figura 4.9 Sección del diagrama ternario explorada para localizar  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P.

La primera mezcla de fases encontrada contenía  $\text{LiNbO}_3$ , la nueva fase P y la fase  $\alpha$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , figura 4.10 En estos difractogramas se observó que los picos de difracción de la fase  $\alpha$  se encuentran en posiciones muy semejantes a los de la nueva fase, incluso algunos llegan a traslaparse.

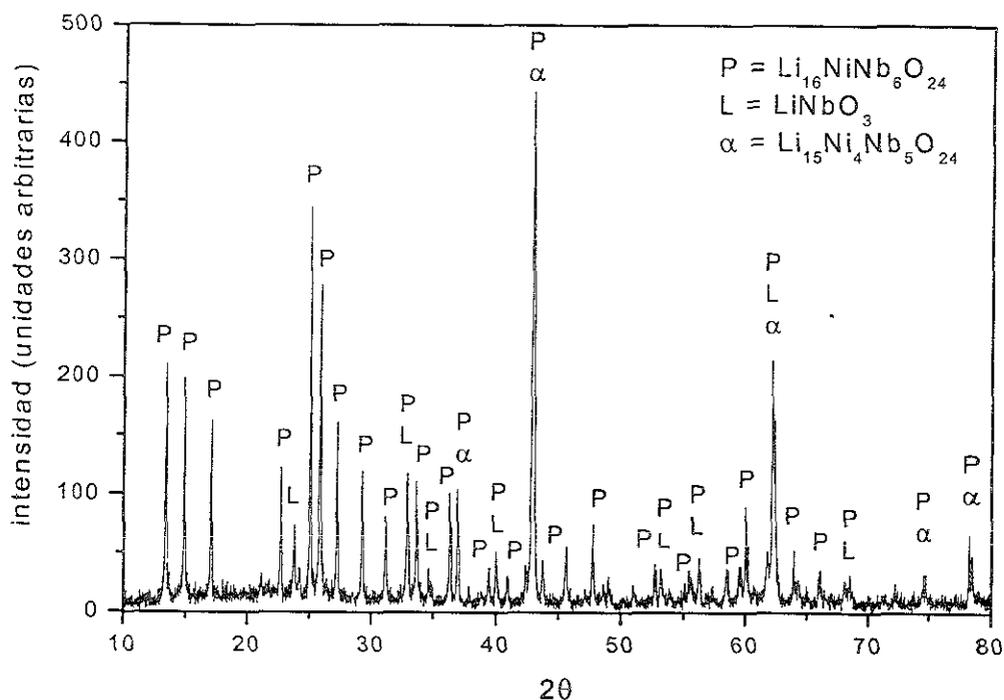


Fig. 4.10 Difractograma de la mezcla de fases:  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ ,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

En este punto del trabajo aún no se distinguía claramente la composición de la nueva fase, de manera tal que se continuó explorando el área y se encontró otra región de mezcla de fases, formada por  $\text{LiNbO}_3$ , fase P y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss, figura 4.11; de nuevo se observó gran coincidencia en las posiciones de los picos de difracción de las fases P y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

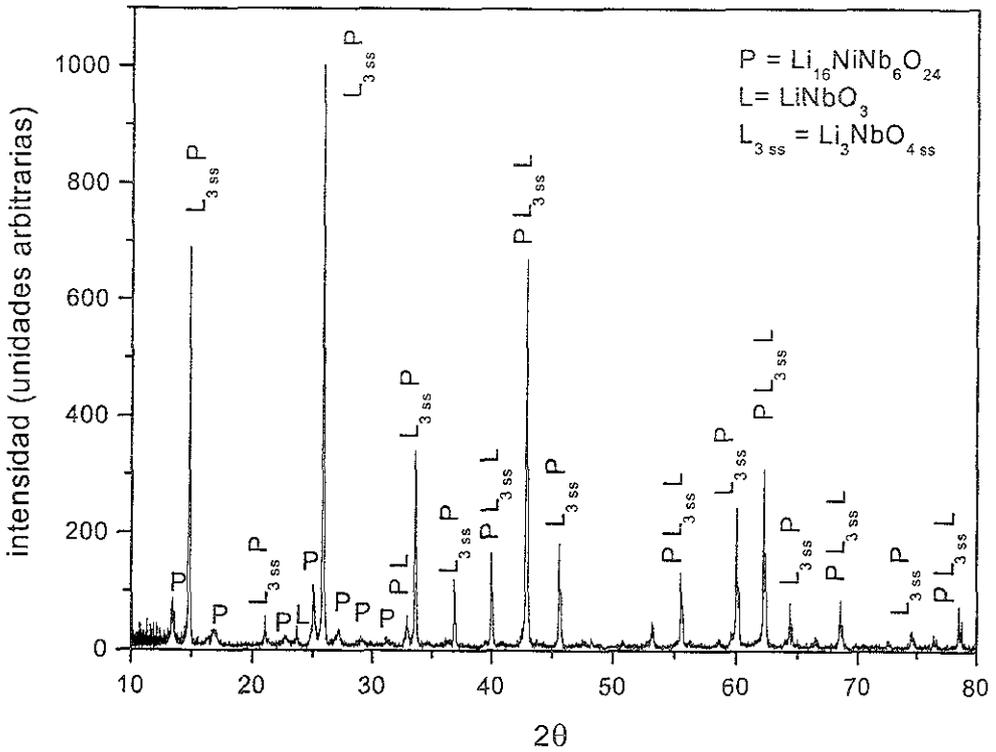


Fig. 4.11 Difractograma de la mezcla de fases:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ .

Ya que se observó que el patrón de difracción de la nueva fase P contenía todas las líneas de reflexión del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , ver figura 4.12, se pensó que la composición de la nueva fase podría localizarse en una región del diagrama ternario aún más cercana al  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Posteriormente, gracias al estudio minucioso de las intensidades relativas de la fase P contra las de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  en los difractogramas de las composiciones cercanas al extremo de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , se logró determinar la composición de la nueva fase P.

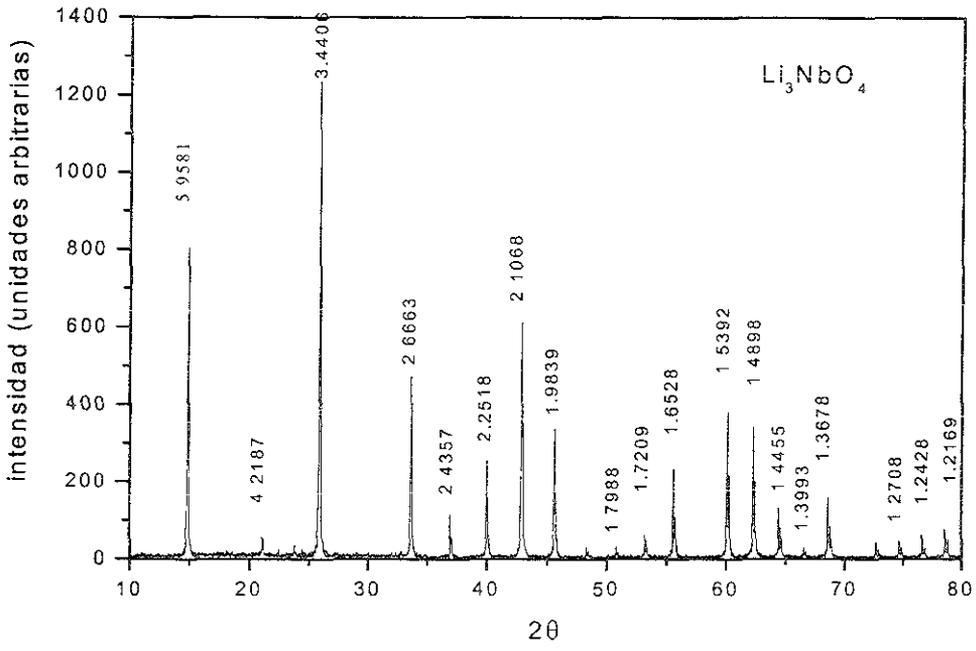
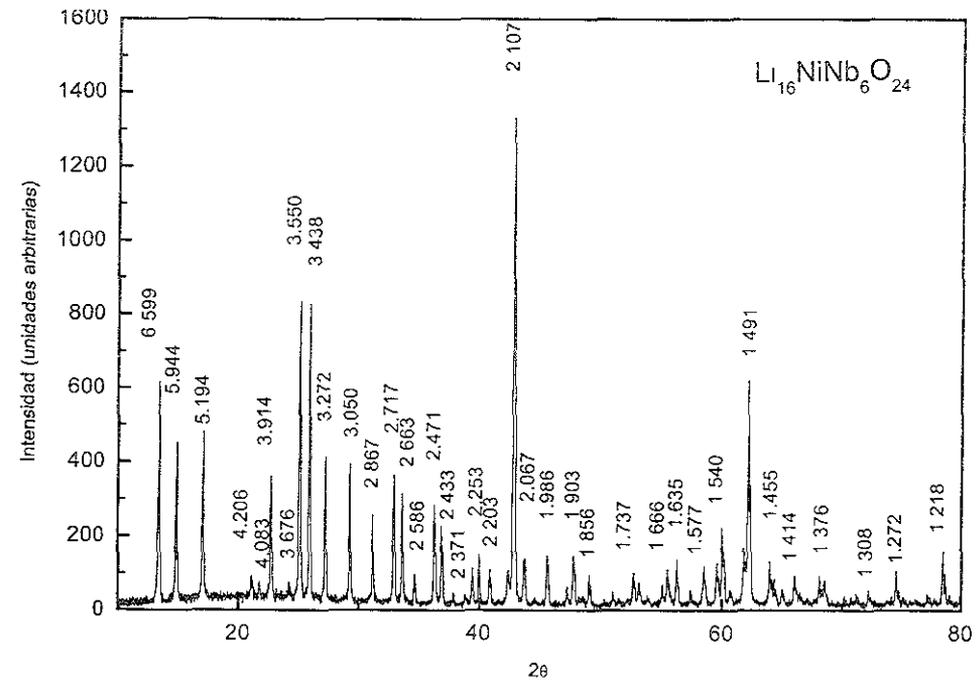
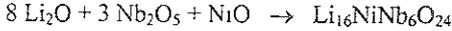


Fig. 4.12 Difractogramas de Rayos-X de las fases Li<sub>16</sub>NiNb<sub>6</sub>O<sub>24</sub> y Li<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>.

### Fase P, $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$

La fase P se obtuvo como un polvo verde claro mediante la reacción



en 66.65 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 25 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y 8.35 % mol de  $\text{NiO}$  del sistema ternario.

Luego de estudiar un gran número de difractogramas de los diversos tratamientos térmicos de esta fase, se llegó a la conclusión de que su pureza depende directamente de la temperatura de reacción y de la velocidad de enfriamiento ya que la fase solo se obtuvo pura por templado sobre Mercurio de una muestra tratada a  $1125^\circ\text{C}$ . En el siguiente capítulo se explica como se determinó la pureza de la fase a través del estudio por Microscopía Electrónica de Barrido.

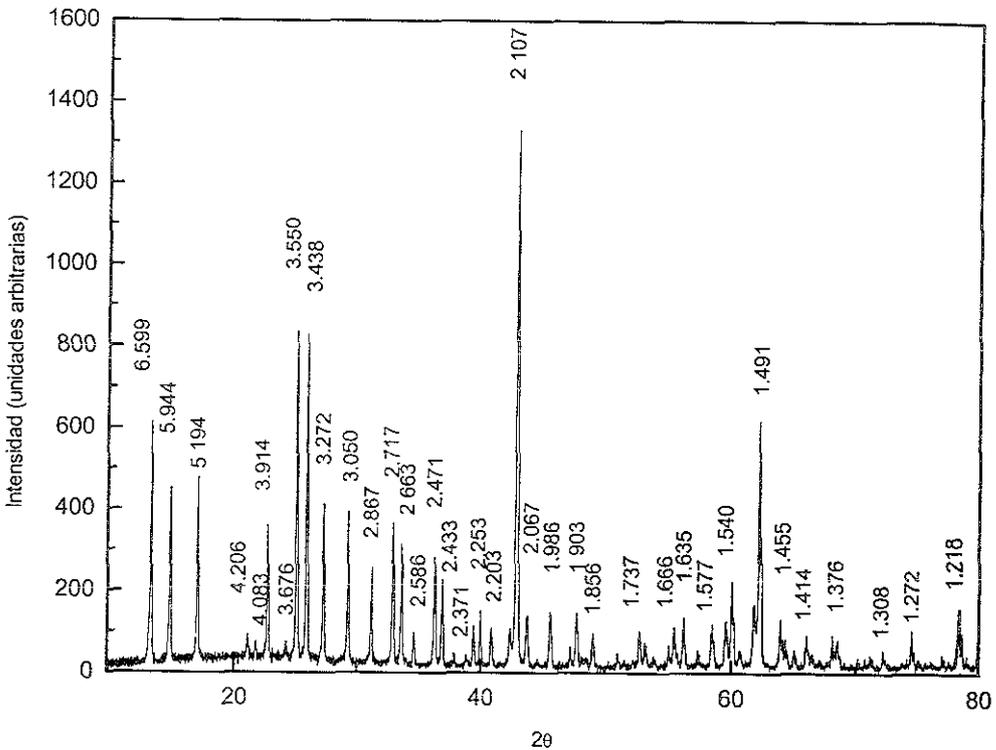
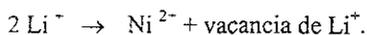


Figura 4.13 Difractograma de  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P.

La fase P tiene una estructura relacionada al tipo sal gema, derivada del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , pues su patrón de difracción contiene las líneas de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  mas un conjunto de líneas adicionales características que se encontraron repetidamente en los difractogramas de los diversos

tratamientos térmicos y cuyas intensidades fueron aumentando en el proceso de obtención de la fase P pura, cuyo difractograma se aprecia en la figura 4.13. Es importante subrayar que hasta hoy no se había reportado la síntesis de alguna estructura relacionada al  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  <sup>2</sup>.

Gracias a los resultados de la indexación de esta nueva fase (Capítulo 5) se sabe que es una supercelda distorsionada del compuesto progenitor. El origen de esta superestructura no se conoce aún pero pudiera estar relacionado con el ordenamiento de los iones Li, Ni y/o con vacancias catiónicas sobre los sitios octaédricos tal como se plantea en el mecanismo de sustitución considerado:



Este mecanismo da origen a la fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{V}_y\text{NbO}_4$ , donde y es la fracción de óxido de níquel sustituyente y V es una vacancia de litio. Esta es la razón por la que se le ha llamado línea de vacancia de litio.

La fórmula  $\text{Li}_{16}\text{Ni}_1\text{Nb}_6\text{O}_{24}$  de la fase P corresponde a la fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{V}_y\text{NbO}_4$  en el punto  $y=0.167$ . Es importante resaltar que la relación catión:anión en esta fase no es exactamente 1:1 sino 23:24.

En el sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$  no se había determinado antes una fase de tan alto contenido en litio como el de esta fase, característica que parece prometedora en su aplicación como electrólito sólido debido a la conducción por iones litio, en el caso de que estos iones presenten movilidad. <sup>81, 82</sup>

La composición de la fase P se puede ubicar sobre una línea imaginaria que uniría  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  con  $\text{Ni}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ . Al segmento de la línea de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  a la fase P se le puede llamar línea pseudobinaria  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , ya que a mayor concentración en NiO se encontraron varios triángulos de compatibilidad. La figura 4.14 señala con una línea discontinua la ubicación de la nueva línea de unión:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  y de la fase P en el diagrama ternario  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ , (Por claridad no se han señalado las fases  $\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$  y  $\text{Li}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ ).

En la literatura se encontró un ejemplo muy conocido de un sistema pseudobinario. El sistema pseudobinario  $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ . Al  $\text{ZrO}_2$  se le adicionó CaO para estabilizarlo en su fase cúbica a bajas temperaturas y volverlo un material refractario de alta resistencia a los ciclos de temperatura <sup>83, 84</sup>

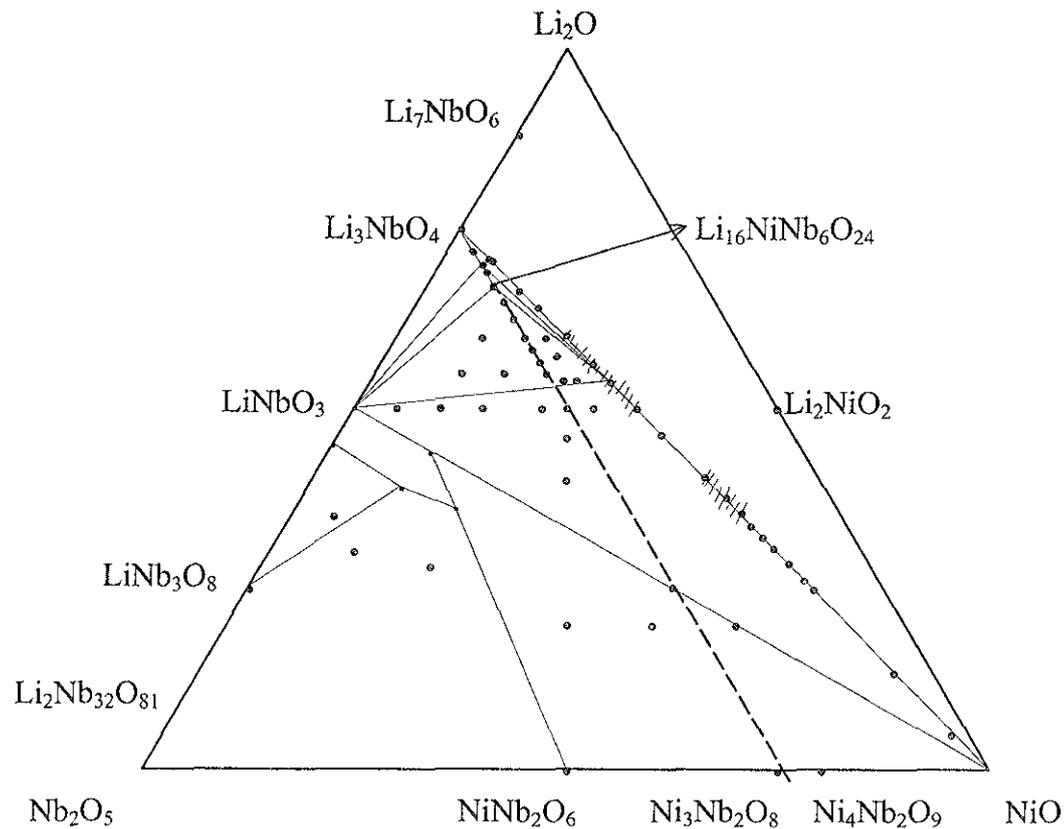


Figura 4.14. Diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$   
 la línea discontinua corresponde a la línea pseudobinaria  $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ .

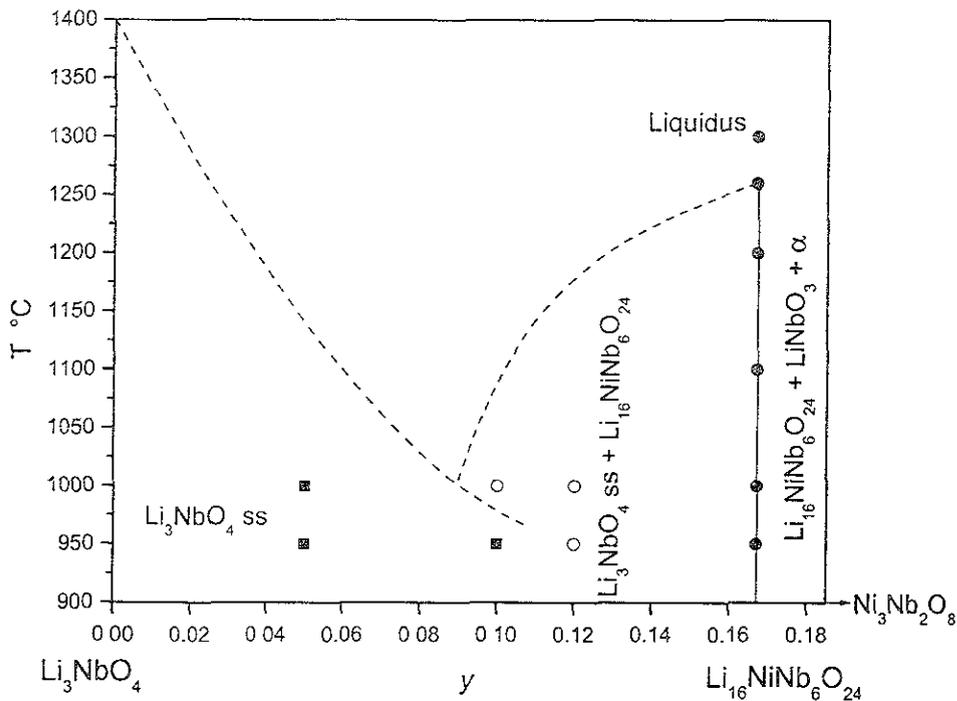


Figura 4.15 Diagrama de fases preliminar del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ .

Esta línea mostró un intervalo significativo de solución sólida de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , a  $0 < y < 0.11$ .

La figura 4.15 muestra el diagrama de fases preliminar del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , los puntos de fusión de las fases límite son:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , 1408°C<sup>20</sup> y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , 1260°C. En el capítulo 5 se abunda acerca de la determinación del punto de fusión del  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ .

Una vez que se determinó la composición de la nueva fase y que la línea pseudobinaria de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  quedo establecida, se pensó estudiar las regiones cercanas en el diagrama ternario para contribuir a la descripción de las relaciones de fase del sistema ternario.

### Relaciones de compatibilidad en el subsolidus del sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$

Se estudiaron las regiones del diagrama ternario de menor contenido en litio que  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . Se prefirió no explorar la región de mayor contenido en litio, la cual incluye las fases  $\text{Li}_7\text{NbO}_6$ ,  $\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$  y  $\text{Li}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{10}$ , ya que se ha visto que el óxido de litio en gran concentración y a altas temperaturas reacciona con los crisoles de Platino.<sup>8</sup>

Se consideró primeramente la fase  $\text{LiNbO}_3$  y se estudió su relación con  $\text{NiO}$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Las fases  $\text{Ni}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  y  $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  no se consideraron con posibilidades de influir en esta región del diagrama pues fueron sintetizadas a 1450 y 1300°C, respectivamente, bajo atmósfera de oxígeno.<sup>49-51</sup> Esta suposición se verificó contra los resultados puesto que no se identificó alguna de estas fases en los difractogramas.

Posteriormente se investigó la relación de fases entre  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

La fase  $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$  no fue considerada pues estructuralmente es muy compleja y debe estudiarse por difracción de electrones. Por otro lado esta fase presenta muy bajo contenido en litio lo cual no la hace muy atractiva en el campo de las posibles aplicaciones como batería de litio, por tales motivos se decidió no incluirlo en este trabajo.

La figura 4.16 presenta un diagrama de equilibrio de fases del sistema ternario en el cual se enumeran los triángulos y las líneas de compatibilidad determinadas y se puede localizar la región de solución sólida ternaria de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss, obtenida en este trabajo, así como la región de solución sólida ternaria de  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  ss, informada en la literatura.

#### Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-LiNbO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ ss, I

Este es uno de los triángulos más cercanos a la fase  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , no es muy extenso y queda definido por las fases en sus vértices:  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{LiNbO}_3$  y el límite de la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  en la línea  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ . Este triángulo queda sólo propuesto en tanto no se realicen composiciones en esta región.

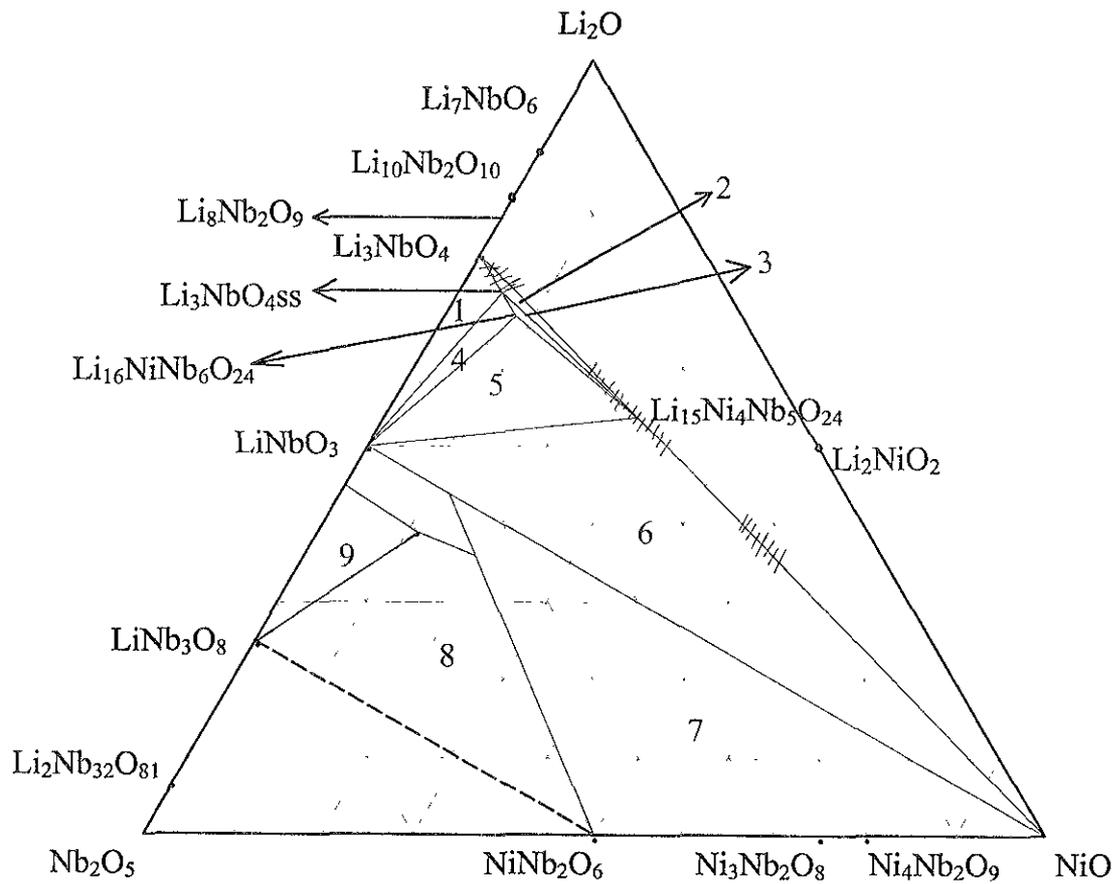


Fig. 4.16 Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{NiO}$ .

#### **Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ - $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ss- $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , 2**

El segundo triángulo más cercano al  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , que es más pequeño que el anterior, está delimitado por las fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , fase  $\alpha$ . En este caso aunque tampoco se sintetizaron composiciones dentro de esta región, se pudo observar en las composiciones de  $x=0.06$  y  $0.08$  de la línea  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO, tratadas a más de  $1100^\circ\text{C}$  por largo tiempo, que contenían la fase  $\alpha$  y la  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss, es decir estas composiciones se separaron de la línea binaria y se trasladaron a este triángulo.

#### **Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ss- $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , 3**

En esa misma región se localizan dos triángulos de compatibilidad más, uno de ellos, el más pequeño de todos, está limitado en sus vértices por la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P. Al igual que en el caso anterior se pudo establecer este triángulo con base en los difractogramas de los tratamientos de alta temperatura de las composiciones arriba citadas.

#### **Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ss- $\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , 4**

El siguiente triángulo se encuentra limitado por las fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ . La figura 4.11 nos permite observar un difractograma en el cual se aprecia que la fase de mayor proporción es la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y las fases incipientes son P y  $\text{LiNbO}_3$ .

#### **Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ - $\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , 5**

En la región siguiente, de menor contenido en litio, se estudiaron los difractogramas de trece composiciones. El análisis de sus difractogramas nos permitió delimitar un quinto triángulo de compatibilidad marcado en sus vértices por las fases:  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  o fase P,  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  o fase  $\alpha$ . Uno de estos difractogramas se encuentra en la figura 4.10 en el cual se observa que P se encuentra en proporción mayoritaria mientras que  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  están en menor proporción.

### Línea de compatibilidad $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

Además se determinó la existencia de la línea de compatibilidad  $\text{LiNbO}_3\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , con base en los difractogramas de las composiciones obtenidas de un lado y del otro de esta línea y de las composiciones realizadas que se ubican en esta misma.

### Triángulo de compatibilidad $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-LiNbO}_3\text{-NiO}$ , 6

En la región central del diagrama se determinó el triángulo de compatibilidad señalado por los vértices:  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  (fase  $\alpha$ ),  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{NiO}$ . El difractograma de la figura 4.17 muestra la mezcla de esas fases, donde  $\text{LiNbO}_3$  se encontró en mayor proporción mientras que  $\alpha$  y  $\text{NiO}$  se encuentran en menor proporción.

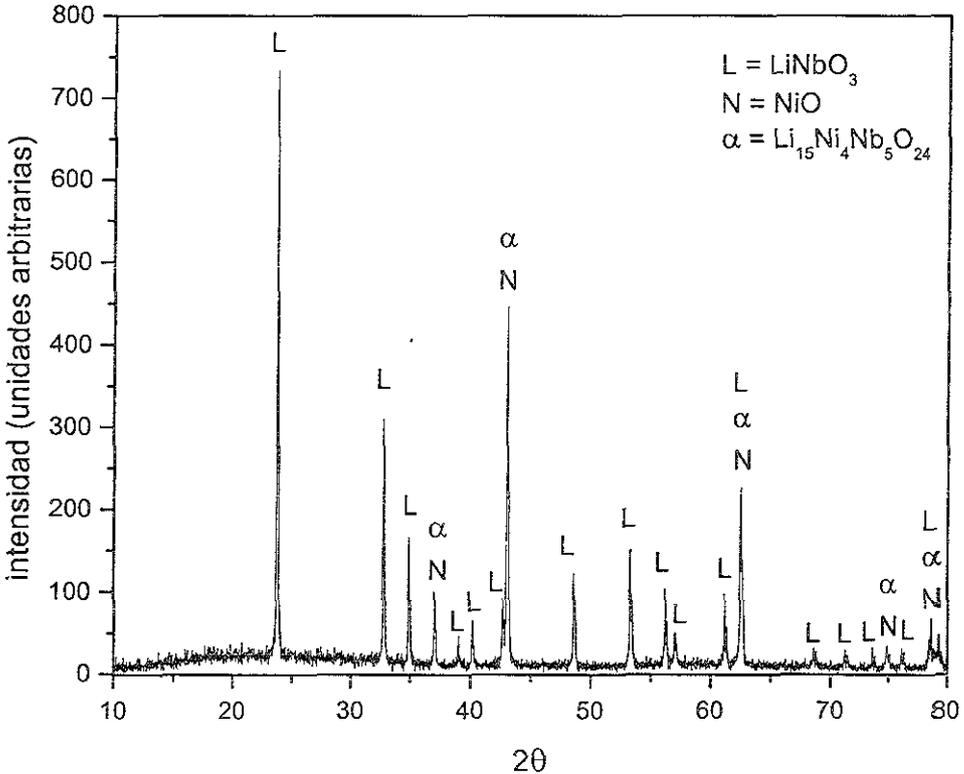


Fig. 4.17 Difractograma de la mezcla de fases:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NiO}$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ .

### Línea de compatibilidad $\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$

En esta misma región también se estudiaron algunas composiciones sobre la línea  $\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$ , a partir de las fases identificadas en sus patrones de difracción se propone la existencia de una línea de compatibilidad  $\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$ . La figura 4.18 muestra el difractograma de dicha mezcla de fases.

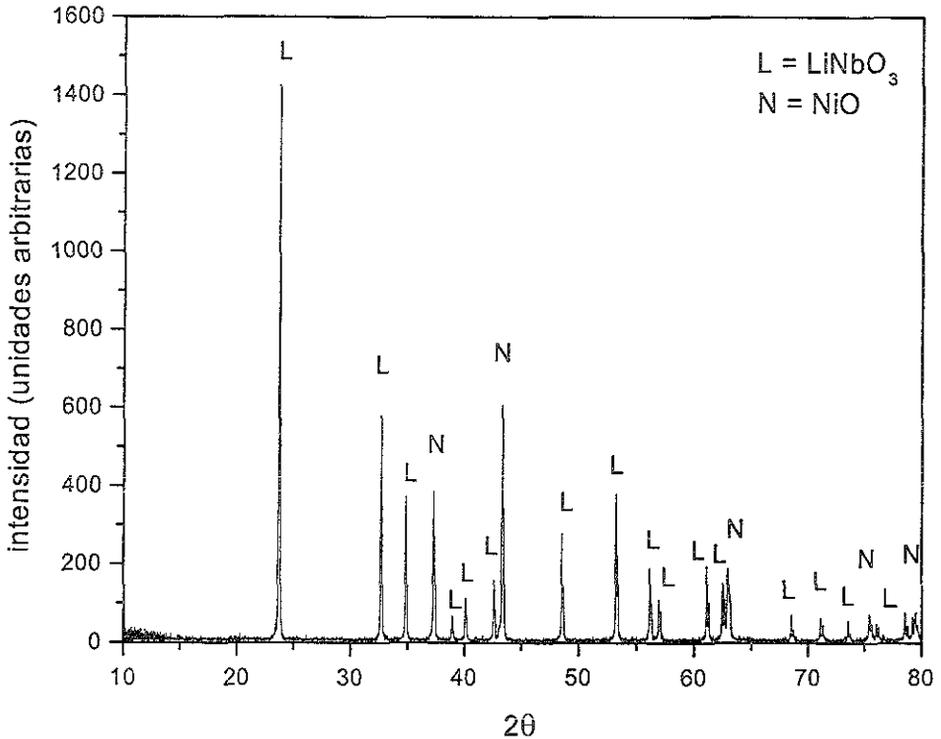


Fig. 4.18 Difractograma de la mezcla de fases  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{NiO}$ .

### Triángulo de compatibilidad $\text{LiNbO}_3$ , $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ y $\text{NiO}$ , 7

En la siguiente región de menor contenido en litio, pero de mayor en  $\text{NiO}$ , se analizaron los difractogramas de algunas composiciones, asignándose las fases:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  y  $\text{NiO}$ . El difractograma de la figura 4.19 permite identificar las fases mencionadas.

En estas composiciones se descartó la presencia de las fases  $\text{Ni}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$  y  $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ .

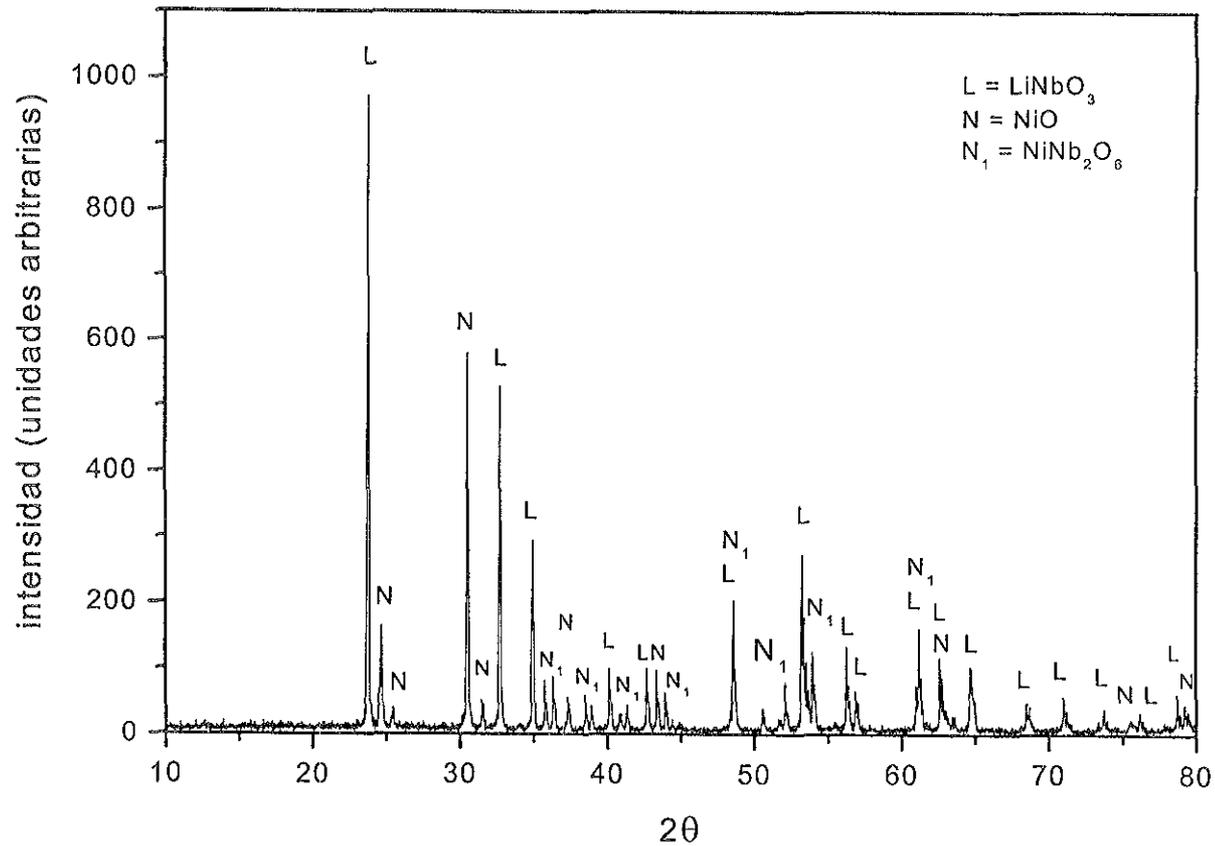


Fig. 4.19 Difractograma de la mezcla de fases:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  y  $\text{NiO}$ .

### Triángulo de compatibilidad $\text{LiNbO}_3$ ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , 8

En la región del diagrama rica en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se determinaron dos triángulos de compatibilidad y se propone una línea de compatibilidad entre  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Uno de estos triángulos está delimitado por las fases:  $\text{LiNbO}_3$  de composición 45 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 55 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , la solución sólida de  $\text{LiNbO}_3$  en la composición: 39 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 10 % mol de  $\text{NiO}$  y 51 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ . El difractograma de esta mezcla de fases se puede ver en la figura 4.20.

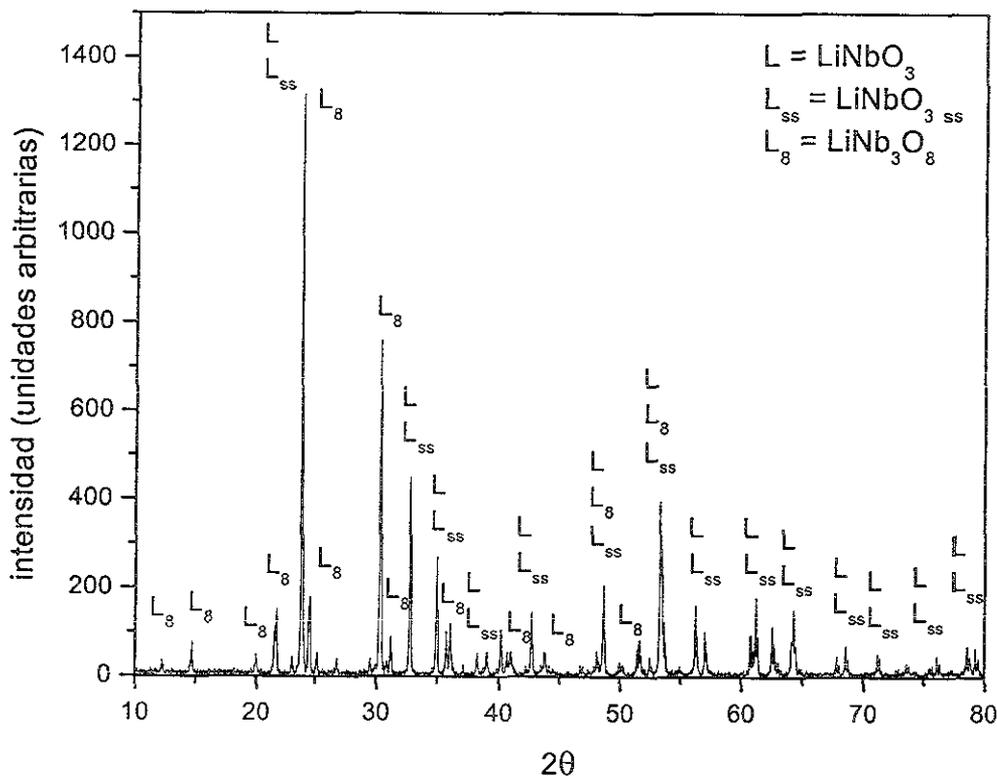


Fig. 4.20 Difractograma de la mezcla de fases  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  ss y  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ .

### Triángulo de compatibilidad $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{LiNbO}_3\text{ss}$ , 9

En el siguiente triángulo sus vértices están señalados por la solución sólida de  $\text{LiNbO}_3$  en el extremo de composición : 24.5 % mol de  $\text{NiO}$ , 32.5 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  y 43 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ;  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . El difractograma de la figura 4.21 muestra esta mezcla de fases.

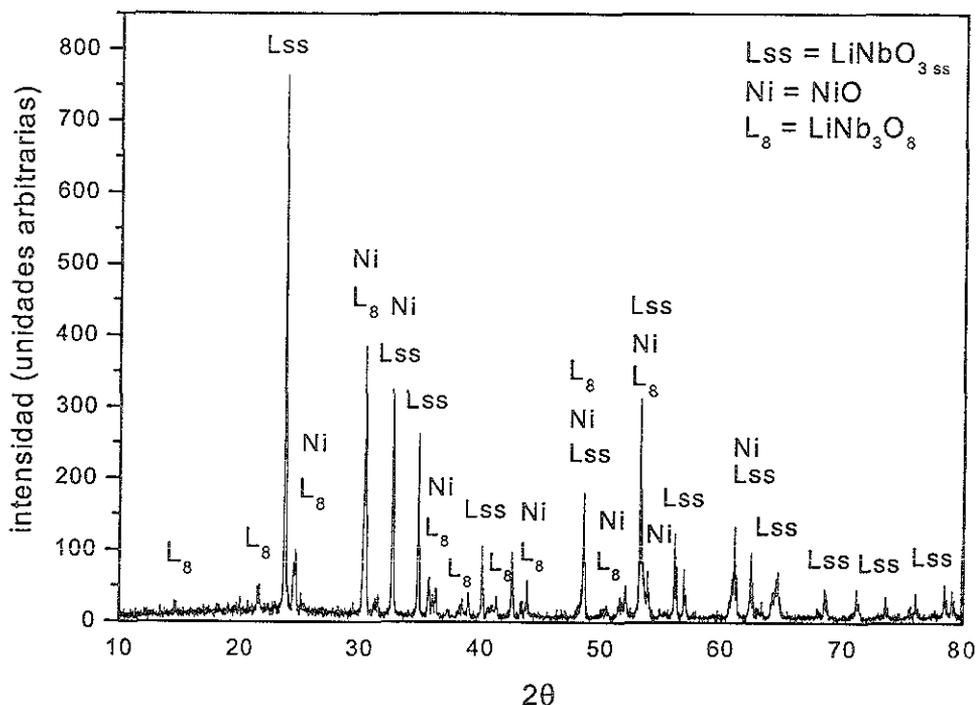


Fig. 4.21 Difractograma de la mezcla de fases  $\text{LiNbO}_3$  ss,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

### Línea de compatibilidad $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

Se estudió una composición correspondiente a 12.5 % mol de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 62.5 % mol de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  y 25 % mol de  $\text{NiO}$  sobre la línea de  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Su difractograma, en la figura 4.22, señala la mezcla de dichas fases, aún después de haber tratado la muestra a  $1200^\circ\text{C}$  por 15 días. No obstante quedaron algunos picos indeterminados, que no corresponden a  $\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$  ni a  $\text{LiNbO}_3$ , por este motivo y debido a la falta de más datos en esta región que pudieran confirmar este resultado, sólo se puede suponer la existencia de una línea de compatibilidad entre  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ , aunque algunas composiciones dentro del triángulo  $\text{LiNbO}_3$  ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  reiteran esta posibilidad.

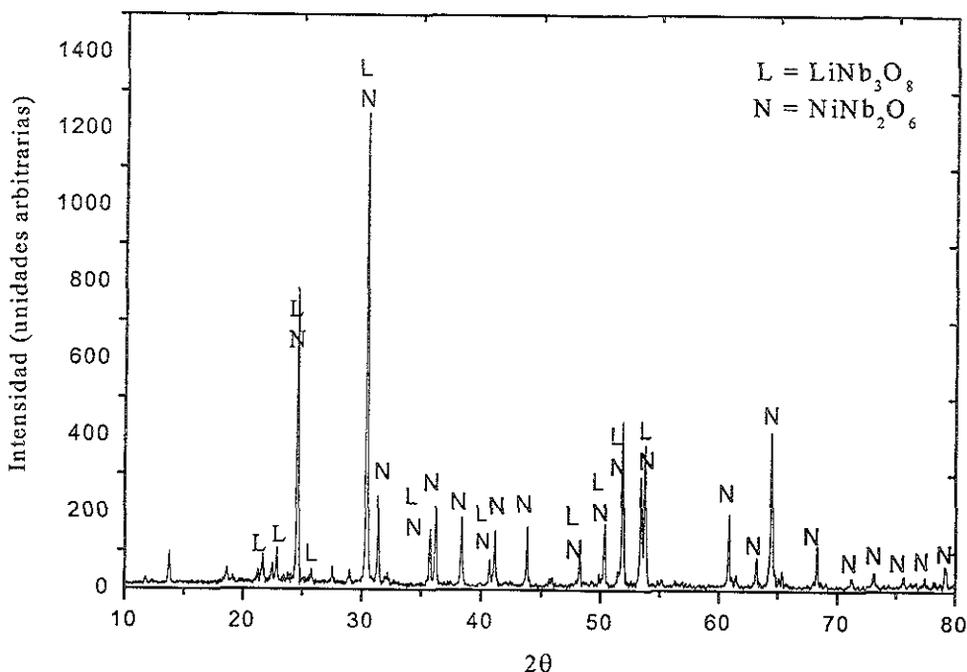


Fig. 4.22 Difractograma de la mezcla de fases  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ .

Haciendo un recuento de estos resultados se puede decir que se determinaron nueve triángulos de compatibilidad, además de dos líneas de compatibilidad:  $\text{LiNbO}_3$ -NiO y

$\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  y se propone una tercera línea de compatibilidad,  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  en el subsolidus del sistema  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -NiO.

Al observar el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -NiO, de la figura 4.23, es evidente la solución sólida ternaria de  $\text{LiNbO}_3$  y la de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Haciendo una comparación entre estas dos regiones de solución sólida vale la pena comentar la semejanza en los mecanismos de reacción que las originan. En los antecedentes se comentó acerca de los dos mecanismos de reacción que dan lugar a la formación de la solución sólida del  $\text{LiNbO}_3$ , figura 2.6. El más importante es:  $3 \text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons 4 \text{Ni}^{2+}$ , este mismo mecanismo sirvió para explicar la formación de la solución sólida del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  en la línea  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ -NiO; el segundo mecanismo es:  $2 \text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{vacancia de Li}^\ominus$ , aunque este sólo se cumplió en una región estrecha, se ha considerado en este trabajo para asignar la fórmula  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  a la

nueva fase P y en la formación de la solución sólida del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  correspondiente a la línea  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}\text{-Li}_3\text{NbO}_4$ .

Podría decirse entonces que las fases  $\text{LiNbO}_3$  y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  tienden a incorporar iones  $\text{Ni}^{2+}$  en sus estructuras formando regiones de solución sólida ternaria. Considerando que el  $\text{LiNbO}_3$  contiene una capa de vacancias y que el 66 % de los sitios octaédricos están ocupados por los cationes se puede pensar que esta fase es capaz de incorporar gran cantidad de iones  $\text{Ni}^{2+}$  en los sitios octaédricos, siguiendo alguno de los mecanismos de sustitución mencionados, formando una extensa región de solución sólida. En cambio el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  no contiene vacancias y puede incorporar menos iones  $\text{Ni}^{2+}$  dando lugar a una pequeña región de solución sólida.

Siguiendo este orden de ideas, sería muy conveniente realizar estudios de refinamiento Rietveld de las soluciones sólidas de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  obtenidas en las dos líneas citadas, con el objeto de conocer los factores de ocupación de los sitios octaédricos, si el níquel está ocupando algunos sitios del niobio el mecanismo de sustitución que se ha llevado a cabo es  $3 \text{Li}^+ + \text{Nb}^{5+} \rightleftharpoons 4 \text{Ni}^{2+}$ , en cambio si se observa que los sitios del niobio sólo están ocupados por él mismo se podría asegurar que el segundo mecanismo fue seguido.

Por otro lado estos mecanismos se podrían estudiar midiendo la densidad de ciertas composiciones de la solución sólida ya que las fases que siguen el segundo mecanismo deberían presentar baja densidad pues contendrían vacancias de litio.

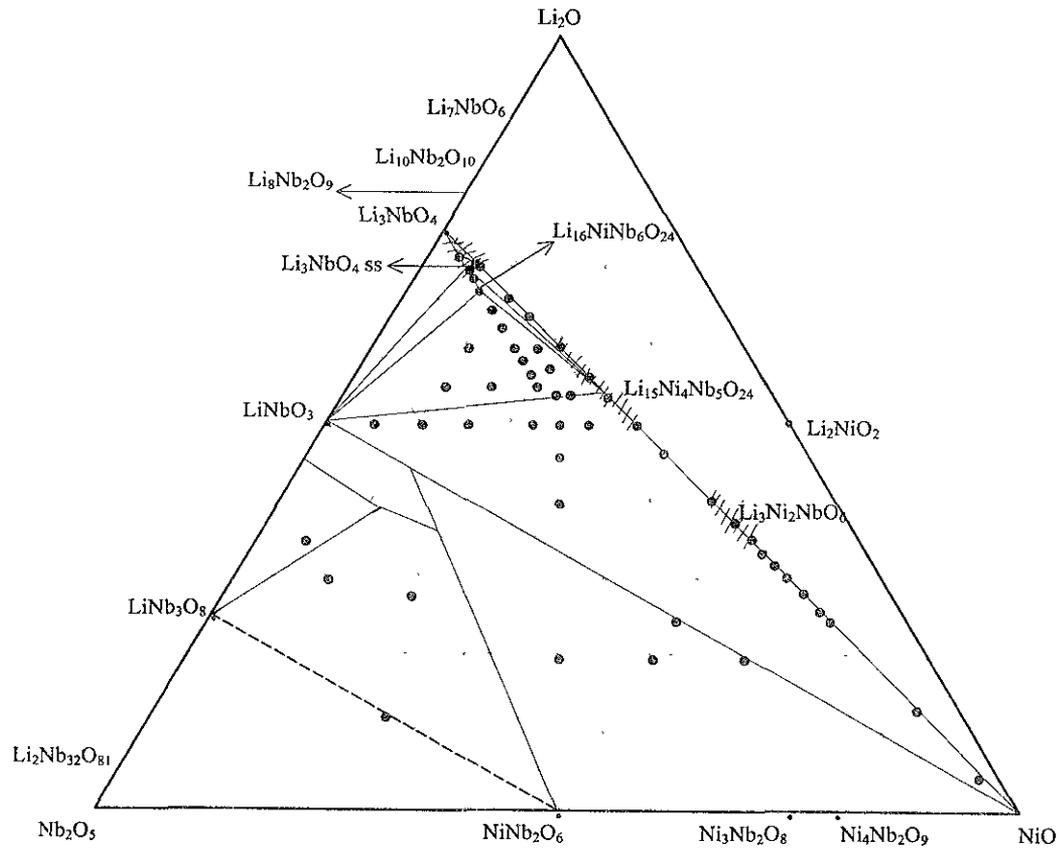


Fig. 4.23 Diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ .

## Capítulo 5

### *Caracterización de las fases nuevas*

Una vez que se cumplió el objetivo de determinar el diagrama de fases del sistema binario y del ternario y que se logró precisar la composición del  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P, debíamos conocer su estructura. En ese sentido el primer paso fue tratar de obtener los índices de Miller a partir del patrón de difracción utilizando el programa X-POW Index <sup>85</sup>; se intentaron varias relaciones geométricas con respecto al parámetro de celda del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , desafortunadamente no hubo éxito pues se obtuvieron índices muy altos, algunos picos no se indexaron y el valor de la figura de mérito fue alto también, 4.6. Surgió entonces la duda acerca de la pureza de la fase, se pensó en realizar su análisis químico elemental pero no fue posible debido a que contiene una gran proporción de litio, el cual es muy volátil y tiene un número atómico muy bajo. Sin embargo se encontró en la literatura que se ha utilizado la Microscopía Electrónica de Barrido usando electrones retrodispersados para estudiar la homogeneidad de una fase, es decir, se detecta una segunda fase mediante el contraste visual que da la respuesta de más de una fase presente en la muestra, esto proporciona un parámetro de la pureza de la muestra. <sup>56, 86</sup>

#### **Difracción de Rayos-X**

Al estar seguros de la pureza de la fase P se procedió a su caracterización por difracción de Rayos-X, se corrió su patrón de difracción utilizando silicio como estándar interno. Los datos de ángulo de difracción, intensidad relativa y distancias interplanares se presentan en el Anexo D, junto con los índices de los primeros veinte picos. La figura 5.1 presenta el difractograma de la fase P pura.

De inmediato se intentó indexar esos datos utilizando el programa WIN-INDEX ITO <sup>87</sup>, en esta ocasión el resultado ha sido positivo pues se indexaron los primeros veinte picos con índices no muy altos y la figura de mérito es 2.9. Se encontró una celda unidad monoclinica de parámetros  $a=25.8960$ ,  $b=8.2329$  y  $c=17.4999$ ,  $\beta=100.543$ . Estos resultados corroboran una relación estructural con el  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , cuyo parámetro es 8.412. En seguida se deberá medir la densidad de la fase P para continuar con el proceso de determinación de su estructura.

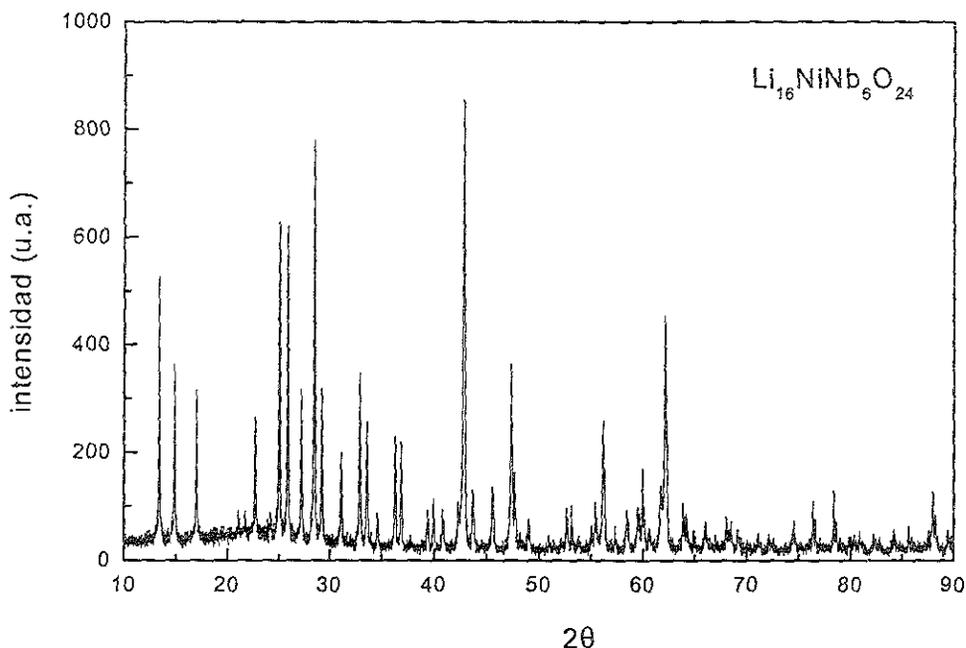


Fig. 5.1 Difractograma de  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_5\text{O}_{24}$ , empleando silicio como estándar interno.

Adicionalmente se caracterizó esta fase, además de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , M, y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ,  $\alpha$ , por susceptibilidad magnética, espectroscopía electrónica, y análisis térmico.

### Microscopía Electrónica de Barrido

Utilizando la microscopía electrónica de barrido como un instrumento de análisis cualitativo se pudo verificar la pureza de la fase P. Se tomaron algunas fotografías de esta fase obtenida del templado de  $1100^\circ\text{C}$  y de  $1125^\circ\text{C}$ , en las fotografías de  $1100^\circ\text{C}$  se observaron algunas manchas o sombras en los cristalitas, en cambio en las fotografías de  $1125^\circ\text{C}$  no se aprecian manchas ni sombras, esto es indicativo de la homogeneidad y pureza de la muestra, es decir, no hay alguna otra fase en mezcla, de tal manera que sólo del templado de  $1125^\circ\text{C}$  se obtuvo la fase P pura. En la figura 5.2 se encuentra la fotografía de la fase pura. En esta fotografía se puede ver que el tamaño de los microcristales no es uniforme, ya que varía en el intervalo de  $25\text{-}0.5\ \mu\text{m}$ ; esto es el reflejo de la preparación de la muestra pues sólo se molió y se esparció en el portamuestras.

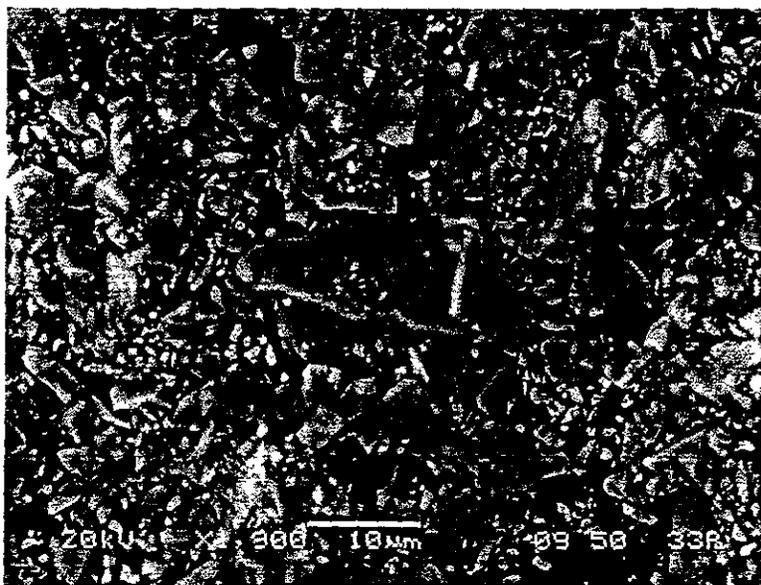


Fig. 5.2 Fotografía de microscopía electrónica de barrido del  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P.

### Espectroscopía Electrónica

En estas circunstancias resultaba muy interesante conocer el ambiente de coordinación alrededor del ión níquel en las nuevas fases, obteniendo así información acerca del ordenamiento a corto alcance. Se pensó entonces en aplicar la espectroscopía electrónica en el intervalo del Ultravioleta-Visible-Infrarrojo Cercano a las fases P,  $\alpha$  y M; y a los reactivos NiO y  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  con el afán de obtener mayores elementos para probar la pureza de la nueva fase P.

En estas fases el ión  $\text{Nb}^{5+}$  no contribuye en las propiedades magnéticas, ya que es este estado de oxidación presenta la configuración electrónica del criptón. En cambio el ión  $\text{Ni}^{2+}$  presenta en su configuración electrónica, figura 5.3, ocho electrones en los niveles *d* con dos electrones desapareados. Este desdoblamiento de los orbitales *d* ocurre en un campo cristalino octaédrico.

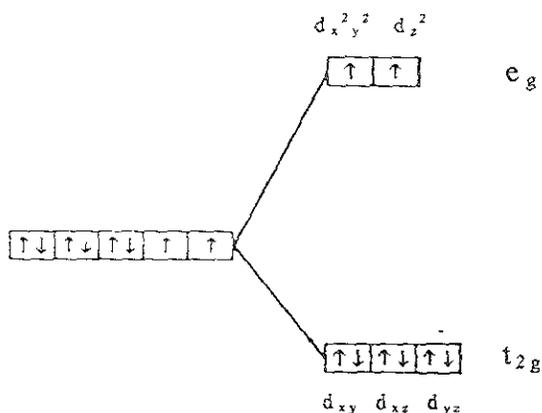


Figura 5.3 Desdoblamiento de los orbitales  $d$  en un campo octaédrico y configuración electrónica del ión  $d^8$ ,  $Ni^{II}$ .<sup>8</sup>

El ión níquel divalente en un campo cristalino octaédrico presenta comúnmente tres transiciones electrónicas de spin permitidas entre los niveles de energía de los orbitales  $d$ , y su espectro electrónico consiste principalmente de tres bandas:<sup>88</sup>

$$t_{2g}^5 e_g^3 \rightarrow {}^3 T_{2g}(F) \leftarrow {}^3 A_{2g}(F) = V_1 = t_{2g}^6 e_g^2 \text{ de } 7000 - 13000 \text{ cm}^{-1}$$

$$t_{2g}^5 e_g^3 \rightarrow {}^3 T_{1g}(F) \leftarrow {}^3 A_{2g}(F) = V_2 = t_{2g}^6 e_g^2 \text{ de } 11000 - 20000 \text{ cm}^{-1}$$

$$t_{2g}^4 e_g^4 \rightarrow {}^3 T_{1g}(P) \leftarrow {}^3 A_{2g}(F) = V_3 = t_{2g}^6 e_g^2 \text{ de } 19000 - 27000 \text{ cm}^{-1}$$

Los espectros de las fases  $M$  y  $NiO$ , figuras 5.4 y 5.5 respectivamente, son semejantes pues muestran las tres transiciones comunes del ión níquel divalente en un ambiente octaédrico regular. Se observan saltos en la escala debidos al cambio de la lámpara del equipo para cubrir el intervalo adecuado del espectro electromagnético.

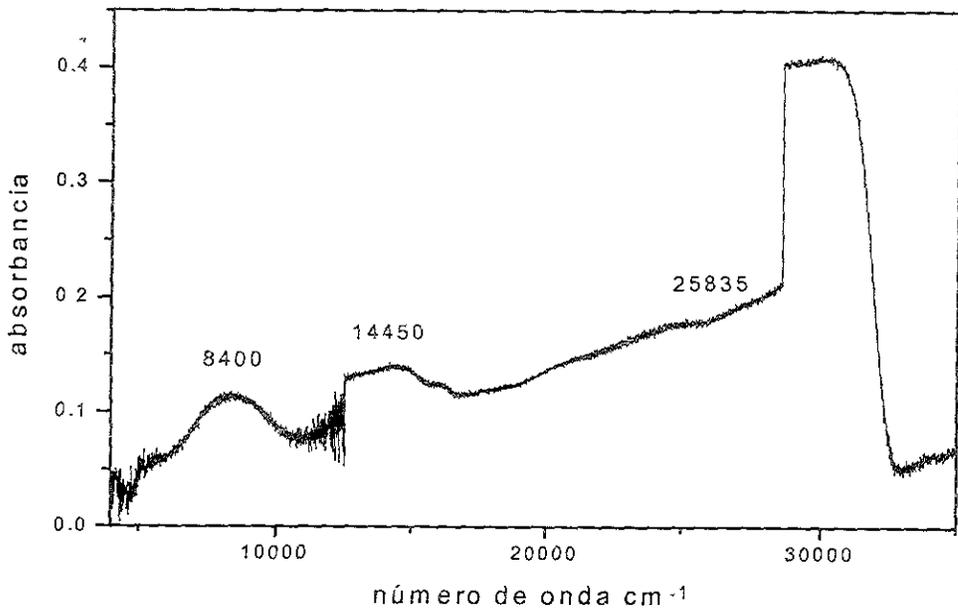


Fig. 5.4 Espectro de Ultravioleta-Visible de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , fase M.

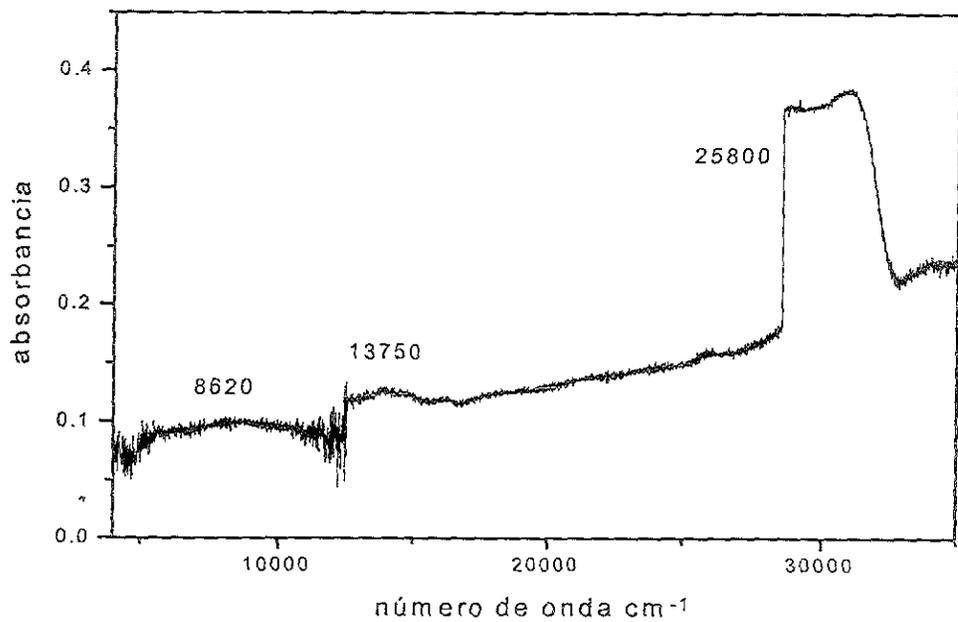


Fig. 5.5 Espectro de Ultravioleta-Visible del NiO.

En algunos compuestos, se ha encontrado al catión en un ambiente octaédrico de menor simetría. Las tres principales formas que resultan de la distorsión del octaédro son: la distorsión tetragonal, en la cual dos enlaces son mayores o menores que los otros cuatro enlaces; la distorsión rómbica en la que dos enlaces son semejantes, los siguientes dos enlaces son semejantes entre sí y los últimos dos enlaces son semejantes uno de otro; además de la distorsión trigonal que presenta tres enlaces de dimensión similar, pero difieren de los otros tres enlaces, que son semejantes entre ellos. La figura 5.6 ilustra el proceso por el cual se llevan a cabo estas distorsiones.<sup>89</sup>

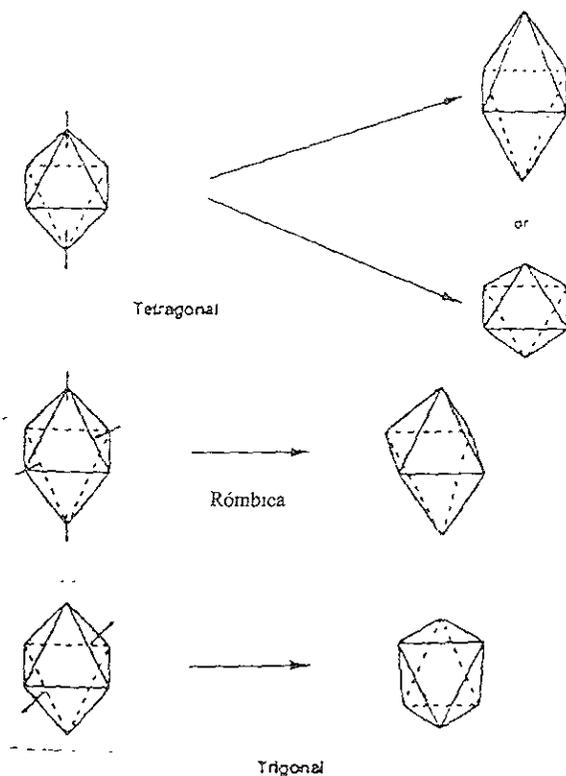


Fig. 5.6 Distorsiones de la esfera de coordinación en complejos octaédricos.

Dependiendo de las propiedades enlazantes y de la orientación espacial de los primeros vecinos del níquel, sus orbitales tripletes mostrarán resolución completa o parcial en sus componentes simple o doblemente degenerados de manera que se podrían observar seis transiciones de spin

permitidas, aunque algunas de esas transiciones se pueden ver como “hombros” de las transiciones más intensas.

Las figuras 5.7 y 5.8 muestran los espectros de las fases  $\alpha$  y P, donde se aprecia que la forma de sus bandas es similar. Se asignaron cuatro transiciones principales y dos “hombros”, aunque en la fase  $\alpha$  los “hombros” son más débiles que en la fase P.

La forma y la posición de las bandas sugieren que el ión níquel se encuentra en un ambiente octaédrico irregular, es decir, algunos ligantes pueden formar enlaces de longitud diferente a los demás pues pueden estar afectados por defectos de la red como desorden o vacancias, por ejemplo. En cambio en la fase M no se observan estas distorsiones, probablemente debido a que su estructura no contiene vacancias y a que los poliédros de los cationes se encuentran en un ambiente octaédrico regular, ver figura 2.8.

En la literatura se encontró información de algunas fases del sistema  $\text{LiNbO}_3\text{-Cu}_2\text{O}$  y

$\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$  que presentaron distorsión del ambiente octaédrico alrededor de cobre y níquel.

En 1995 M. Paul *et al* obtuvo una región de solución sólida de  $\text{LiNbO}_3\text{-Cu}_2\text{O}$ , la cual estudió por espectroscopía extendida de absorción de Rayos-X de estructura fina (EXAFS), observando que el ión cobre se encuentra en un ambiente octaédrico trigonalmente distorsionado, con tres enlaces Cu-O de 2.01-2.05 Å y tres de 2.22-2.33 Å, dependiendo de la composición.<sup>90</sup>

En 1997 reportó los resultados del estudio por EXAFS de una solución sólida de  $\text{LiNbO}_3\text{-NiO}$  señalando que el dopante se encuentra en un ambiente octaédrico trigonalmente distorsionado, con tres enlaces largos Ni-O de 2.517 Å y tres enlaces cortos de 2.096 Å.<sup>32</sup>

En vista de los espectros obtenidos y de la información recopilada se puede decir que las estructuras de las fases P y  $\alpha$  podrían contener una concentración significativa de defectos por vacancias, los mismos que estarían afectando la regularidad del ambiente octaédrico alrededor del ión níquel sustituyente.

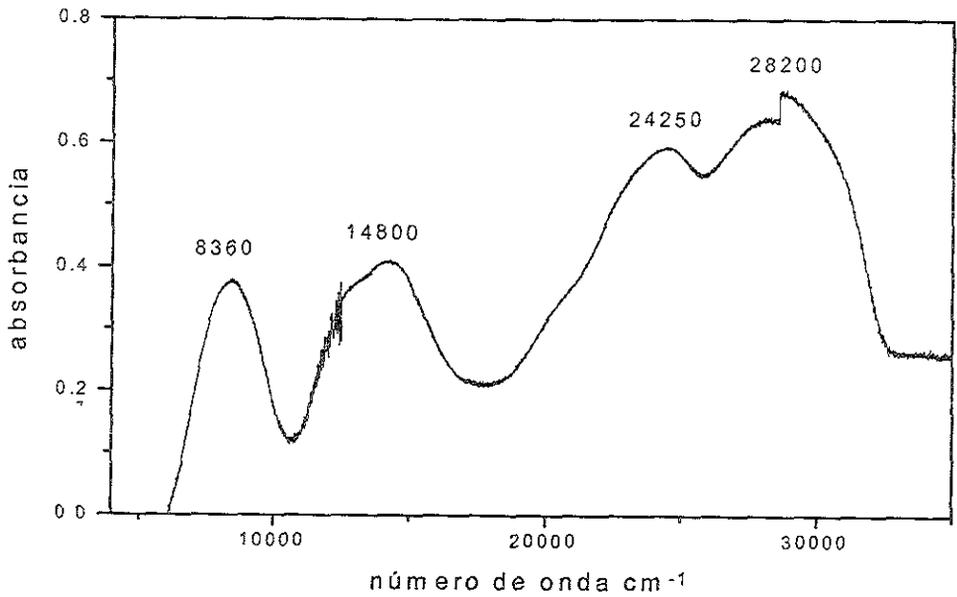


Fig. 5.7 Espectro de Ultravioleta-Visible de  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , fase  $\alpha$ .

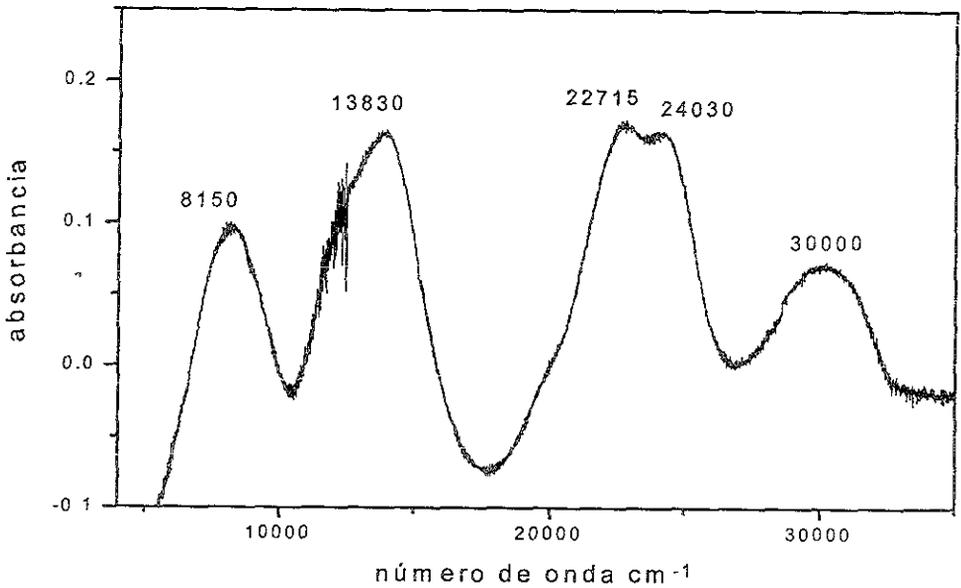


Fig. 5.8 Espectro de Ultravioleta-Visible de  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P.

## Susceptibilidad Magnética

A lo largo de esta investigación se ha supuesto que el ión níquel sea un catión divalente, sin embargo, debido a las altas temperaturas a las que se han sometido las muestras de reacción se prefirió confirmar su estado de oxidación midiendo, a temperatura ambiente, la susceptibilidad magnética de las fases P,  $\alpha$  y M. Los momentos magnéticos efectivos para cada compuesto están condensados en la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Susceptibilidad magnética de las fases P,  $\alpha$  y M.

Composición	$\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$	Valores típicos de Ni <sup>II</sup> $\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$
fase P, Li <sub>16</sub> NiNb <sub>6</sub> O <sub>24</sub>	3.028	2.999 (Li <sub>0.72</sub> Ta <sub>0.96</sub> NiO <sub>3</sub> ) <sup>90</sup>
fase $\alpha$ , Li <sub>15</sub> Ni <sub>4</sub> Nb <sub>5</sub> O <sub>24</sub>	0.976	2.8-3.5 <sup>73</sup>
fase M, Li <sub>3</sub> Ni <sub>2</sub> NbO <sub>6</sub>	2.747	

Los momentos magnéticos de estas fases corresponden al estado divalente de alto spin  $t_{2g}^6 e_g^2$  del ión níquel. El momento magnético de la fase M se encuentra en el límite inferior del intervalo reportado por Carlin.<sup>73</sup> El momento magnético de la fase  $\alpha$  es aún mucho más bajo, este resultado puede estar originado por algún tipo de acoplamiento magnético entre los cationes. Para despejar esta duda se podrían realizar mediciones de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y además se podría hacer un estudio sistemático de la susceptibilidad magnética en función del contenido de dopante, o estudiar esta fase por difracción de neutrones.

## Análisis Térmico

Adicionalmente se realizó el estudio de análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) de las fases  $\alpha$  y P, para indagar de que manera ocurrió la transición de la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss mas  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$  de fórmula  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ ; para la fase P se deseaba verificar su estabilidad con respecto a la temperatura y conocer su punto de fusión.

Las gráficas de las figuras 5.9 y 5.10 muestran los resultados obtenidos para las fases  $\alpha$  y P respectivamente.

De la figura 5.9, el TGA de la fase  $\alpha$  indica que a  $150^\circ\text{C}$  comienza a perder peso, aproximadamente el 0.8 %, debido a la evaporación del agua de hidratación, continua aumentando la temperatura y se pierde peso ininterrumpidamente, en  $1000^\circ\text{C}$  el peso decreció en 1.5 % adicionalmente. Este decremento del peso ocurre irreversiblemente ya que se presento también en el ciclo de enfriamiento. La gráfica de DTA muestra un pequeñísimo cambio endotérmico alrededor de  $150^\circ\text{C}$  correspondiente a la primera disminución de peso, posteriormente no se observaron cambios significativos por lo tanto se puede decir que la transición de la mezcla de fases  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  ss y  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  ss a la fase  $\alpha$  es un proceso continuo o de segundo orden.

El TGA de la fase P, figura 5.10, permite observar una disminución gradual en el peso de la muestra desde aproximadamente  $1170^\circ\text{C}$  hasta  $1330^\circ\text{C}$ , el punto máximo en el decremento de peso ocurrió a  $1260^\circ\text{C}$  y en el ciclo de enfriamiento continuo perdiendo peso. La temperatura de  $1260^\circ\text{C}$  se ha considerado como el punto de fusión de la fase P ya que se encontró experimentalmente que al tratar una muestra a  $1200^\circ\text{C}$  y luego templarla sobre una pieza de cobre enfriada empezaba a fundir, mientras que una muestra de  $1300^\circ\text{C}$ , de igual tratamiento, ya había fundido. Sus películas de difracción permitieron observar que el proceso de fusión involucró la descomposición de la muestra, pues sus líneas se ensacharon y perdieron intensidad, algunas incluso desaparecieron, este fenómeno se observo en el TGA como la pérdida de peso, aproximadamente en 1.5%, en el proceso de enfriamiento.

Se obtuvo la gráfica de DTA pero no se considera confiable pues no presentó la señal correspondiente al cambio de fase por fusión de la muestra; se supone que esta falla fue provocada por irregularidades en el ciclaje del suministro de energía.

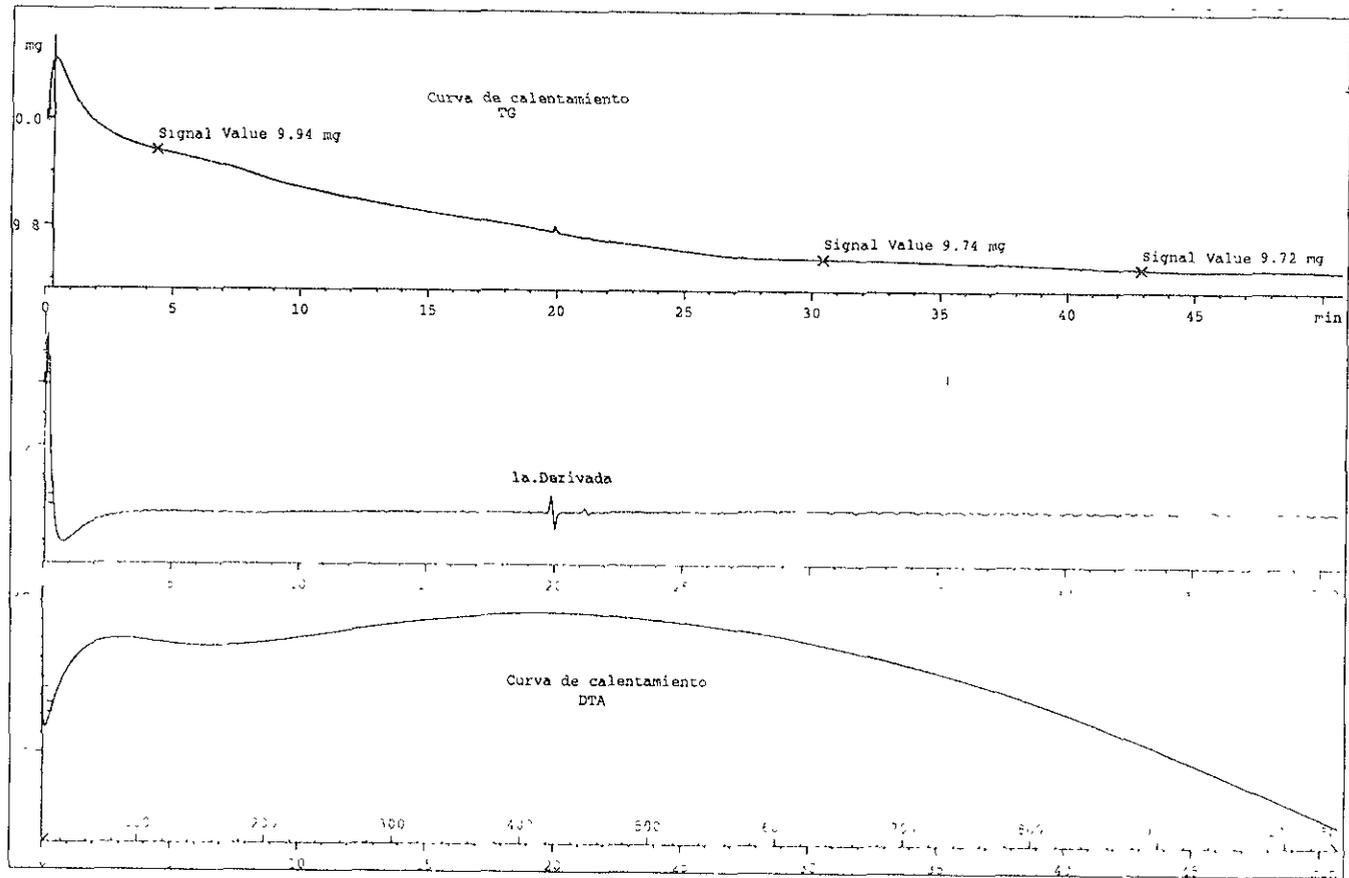


Fig. 5.9 TGA y DTA de la fase  $\alpha$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

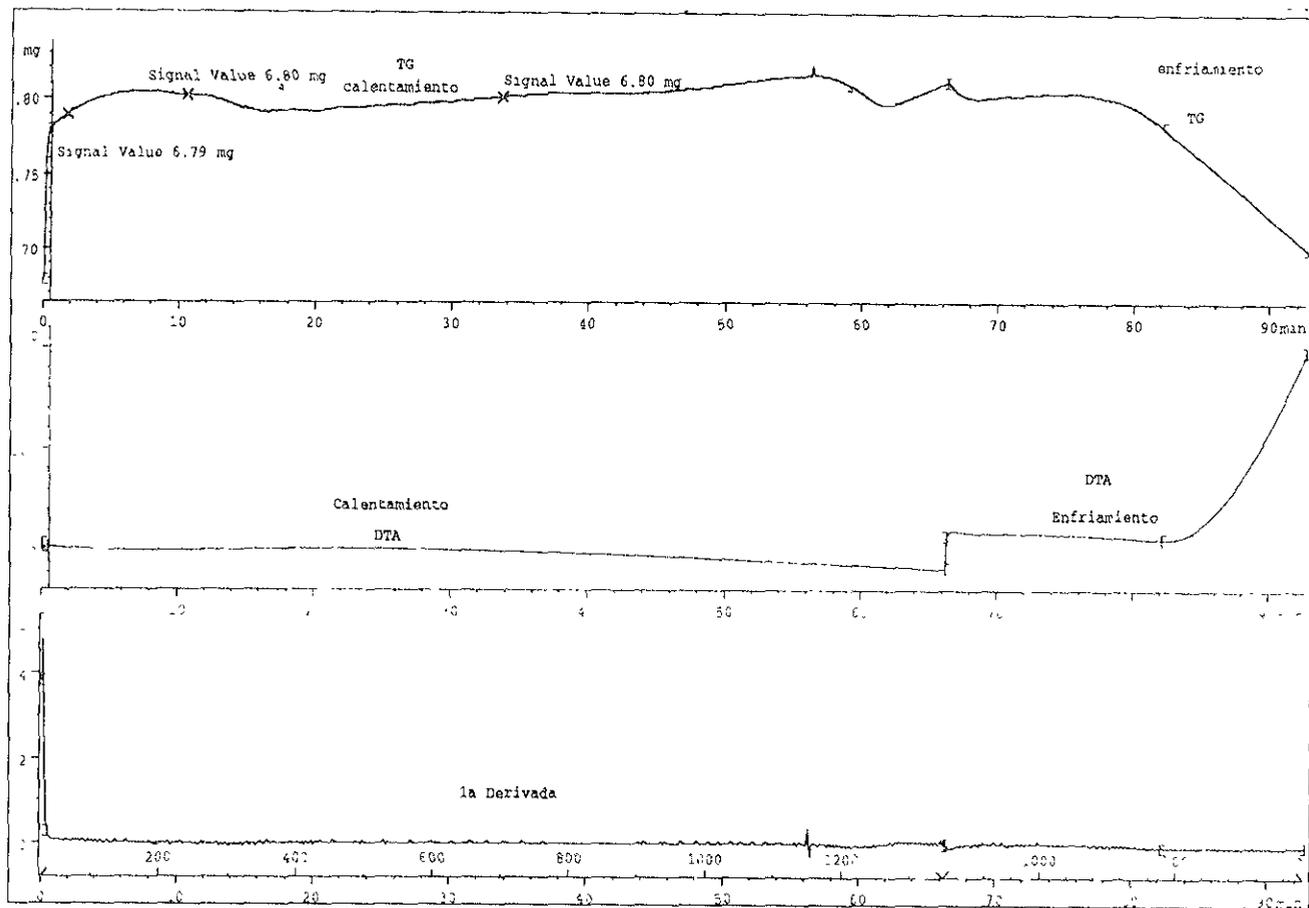


Fig.5.10 TGA y DTA de  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fase P.

## Capítulo 6

### Conclusiones y perspectivas

La síntesis y caracterización de niobato de litio,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , dopado con níquel divalente requiere de la investigación de la ubicación de soluciones sólidas o de fases estequiométricas en el sistema ternario  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ , del estudio de sus estructuras y de sus propiedades físicas.

El objetivo de este trabajo es determinar el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$  y del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ , para sintetizar y caracterizar fases estequiométricas y no estequiométricas de estructura tipo sal gema que pudieran servir como electrolitos sólidos.

Se estudió al sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$  considerando la fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ .

Se presenta el diagrama de equilibrio de fases del sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$ , por vez primera mostrando un punto eutectoide en la composición de  $x=0.167$ , a  $900^\circ\text{C}$  y otro punto eutectoide en  $x=0.41$  a  $1150^\circ\text{C}$ , así como los límites de estabilidad en composición y temperatura de tres nuevas fases no estequiométricas y una nueva fase estequiométrica.

En algunas composiciones se observó la pérdida de peso por volatilización de litio, en las de alta proporción de litio, a alta temperatura, perdieron aproximadamente 2 % en peso.

Sólo se determinó el diagrama de equilibrio de fases al cuidar la temperatura y tiempo de reacción para verificar que la reacción alcanzó el equilibrio.

La estabilidad de la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  en este sistema binario ( $0 < x < 0.06$ ) depende marcadamente de la temperatura, sólo existe hasta  $1000^\circ\text{C}$ . A mayor temperatura se pierde litio y aparece la mezcla con el  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  y  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ .

La región de solución sólida de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  depende mayormente de la composición ( $0.30 \leq x \leq 0.36$ ) pues es estable en el amplio intervalo de temperatura de  $550$  a aproximadamente  $1300^\circ\text{C}$ .

En cambio la solución sólida de la fase  $\alpha$  es estable en un extenso intervalo de composición ( $x=0.08$  a  $x=0.41$ ) y temperatura (desde  $900^\circ\text{C}$  hasta más de  $1300^\circ\text{C}$ ).

En este sistema binario se obtuvo la fase  $\alpha$  por medio de dos procesos termodinámicos, en uno de ellos se le obtiene como  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , con desorden catiónico total, por la transición

orden-desorden de la fase M,  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ . Este proceso es activado térmicamente, sólo ocurre a alta temperatura,  $1300^\circ\text{C}$ . En el segundo caso se le obtuvo como  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , a temperatura relativamente baja,  $900^\circ\text{C}$ , mediante un proceso activado entrópicamente.

Se estudió la variación del parámetro de celda con respecto a la composición de la solución sólida de la fase  $\alpha$  encontrándose que sigue la Ley de Vegard. De igual manera se estudió la solución sólida de  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  observándose una ligera desviación positiva de la Ley de Vegard. Este comportamiento se corroboró mediante el estudio de la variación del volumen de la celda en función de la composición, probablemente indicando que se está aproximando al límite de solubilidad de níquel en esta solución sólida.

En un futuro inmediato se desea refinar por método Rietveld los datos de difracción de Rayos-X de estas soluciones sólidas para registrar esos resultados en el archivo JCPDS.

En la composición de  $x=0.167$  se sintetizó la nueva fase,  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , que es isoestructural a la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$ , de alta temperatura. Presenta una estructura tipo sal gema con desorden catiónico total. Sin embargo, sería conveniente realizar el refinamiento de esta fase para conocer a detalle su estructura.

Su estudio por espectroscopía electrónica indicó un ambiente de coordinación octaédrica distorsionada alrededor del ión níquel. Aún no se conoce el origen de esta distorsión.

El valor del momento magnético de esta fase es muy bajo, 0.976 MB, y puede estar relacionado con algún tipo de ordenamiento magnético entre los cationes de níquel. En este sentido se deben realizar mediciones de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para conocer que tipo de ordenamiento magnético pudiera estar ocurriendo.

Tal como se reportó por Gutiérrez *et al* la fase  $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$  fue sintetizada en la composición de  $x=0.33$  en este sistema binario.

Su espectro electrónico nos permite decir que el ión níquel se encuentra en un ambiente octaédrico regular. Este resultado corresponde al arreglo estructural de esta fase pues no contiene defectos por vacancias ni cúmulos de algún tipo, que pudieran distorsionar el ordenamiento a corto alcance. El valor de su momento magnético, 2.747 MB, corresponde a un ión níquel divalente.

Dentro del sistema  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$  se determinó una nueva línea de unión, de tipo pseudobinaria,  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , de fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{NbO}_4$ , correspondiente al mecanismo de sustitución  $2\text{Li}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{vacancia de Li}^+$ .

Se presenta el diagrama de fases preliminar de este nuevo sistema, el cual contiene una pequeña región de solución sólida del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , ( $0 < y = 0.10$ ) y una nueva fase estequiométrica.

Se sintetizó la nueva fase  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  en la composición de  $y = 0.167$ . Es una estructura derivada del tipo sal gema con una relación catión:anión inusual, de 23:24.

Se verificó su pureza al obtener imágenes por microscopía electrónica de barrido, usando electrones retrodispersados para monitorear la presencia de segundas fases.

Se obtuvo su patrón de difracción de Rayos-X característico, utilizando Silicio como estándar interno. Se desea registrar estos datos en el archivo del JCPDS muy pronto.

Aunque la determinación de su estructura esta en curso los primeros resultados de su indexación la señalan como una superestructura de celda unidad monoclinica relacionada al  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ ; su parámetro  $a = 25.8960$  es aproximadamente tres veces el valor del parámetro  $a = 8.412$  del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ , mientras que el parámetro  $c = 17.4999$  se aproxima al doble y el parámetro  $b = 8.2329$  se aproxima al parámetro del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ . El origen de la superestructura no se conoce aún pero pudiera estar relacionado con el ordenamiento de los iones Li, Ni o con la presencia de vacancias en los sitios octaédricos. En un futuro cercano se espera conocer esta estructura.

El espectro electrónico de esta fase indica que el ión níquel se encuentra en un ambiente octaédrico distorsionado. La explicación a este comportamiento aún no se ha determinado.

El valor de su momento magnético, 3.025 MB, corresponde a un ión níquel divalente.

Se presenta por vez primera el diagrama de fases del sistema  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ , el cual refleja las relaciones de compatibilidad en el subsolidus de sus componentes.

Se establecieron nueve triángulos de compatibilidad, tres líneas de compatibilidad y una pequeña región de solución sólida ternaria del  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$ .

Analizando comparativamente el comportamiento de  $\text{Li}_3\text{NbO}_4$  y  $\text{LiNbO}_3$  dentro del sistema ternario se ve que ambos forman soluciones sólidas, aunque sólo  $\text{LiNbO}_3$  forma solución sólida binaria con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Parece muy pertinente continuar esta investigación midiendo las propiedades eléctricas del  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_{14}\text{Nb}_5\text{O}_{24}$  y  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  para evaluar su actuación como electrólitos sólidos y la posibilidad de su aplicación en baterías de litio.

## Bibliografía

- 1.- A. R. West, K. M. Cruickshank, M. Paul, J. M. S. Skakle, in *Perspectives in Solid State Chemistry*, ed. K. J. Rao, Narosa Publ., 1995.
- 2.- G. C. Mather, C. Dussarrat, J. Etourneau, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 2219.
- 3.- J. Hauck, *Acta Crystallogr., Sect. A*, 1980, **36**, 228.
- 4.- M. Castellanos, A. R. West, W. B. Reid, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 1985, **41**, 1707.
- 5.- M. Castellanos, M. Chávez Martínez, A. R. West, *Z. Kristallogr.*, 1990, **190**, 161.
- 6.- J. G. Fletcher, G. C. Mather, A. R. West, M. Castellanos and M. P. Gutiérrez, *J. Mater. Chem.*, 1994, **4**, 1303.
- 7.- G. C. Mather, R. I. Smith, J. M. S. Skakle, J. G. Fletcher, M. A. Castellanos R., M. P. Gutiérrez, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1177.
- 8.- N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Singapore, 1989.
- 9.- *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol 14, 3<sup>rd</sup> edn., Wiley, USA, 1981.
- 10.- L. Smart, E. Moore, *Solid State Chemistry, an introduction*, Chapman and Hall, London, 1992.
- 11.- JCPDS tarjeta No.12-254
- 12.- *The Merck Index*, 12<sup>th</sup> edn., Merck and Co., USA, 1996.
- 13.- H. Anderson, *Inorganic Crystal Structures*, Wiley, Chichester, 1989.
- 14.- R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, 2<sup>nd</sup> edn., Wiley, USA, 1981.
- 15.- JCPDS tarjeta No. 20-804
- 16.- JCPDS tarjeta No. 30-872
- 17.- JCPDS tarjeta No. 32-711
- 18.- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81<sup>st</sup> edn., CRC Press, USA, 2000.
- 19.- JCPDS tarjeta No. 47-1049.
- 20.- JCPDS tarjeta No. 44-1159
- 21.- A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5<sup>th</sup> edn., Oxford Science Publications, Oxford, 1984.
- 22.- A. Reisman, F. Holtzberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, **80**, 6503.
- 23.- A. V. Lapitskii, P. Simanov, *Vestnik. Moskov. Univ.*, 1954, **9**, Ser. Fiz. Mat. I. Estestven, Nauk, (I), 69.
- 24.- G. Blasse, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1963, **326**, 44.
- 25.- J. C. Grenier, C. Martin, A. Durif, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, 1964, **87**, 316.
- 26.- J. C. Grenier, G. Bassi, *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, 1965, **88**, 345.
- 27.- K. Ukei, H. Suzuki, T. Shishido, t. Fukuda, *Acta crystallogr., Sect. C*, 1994, **50**, 655.
- 28.- K. Ukei, H. Suzuki, T. Shishido, t. Fukuda, T. Hibiya, *J. Alloys Comp.*, 1996, **234**, 256.
- 29.- JCPDS tarjeta No. 20-631.
- 30.- R. Garavito, M. E. Villafuerte-Castrejón, R. Valenzuela, A. R. West, *Br. Ceram. Trans. J.*, 1985, **84**, 104.
- 31.- Y. Chiang, D. Birnie III, W. D., Kingery, *Physical Ceramics*, Wiley-MIT, USA, 1997.
- 32.- M. Paul, M. Tabuchi and A. R. West, *Chem. Mater.*, 1997, **9** 3206.
- 33.- P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth*, 1968, **3**, 231.
- 34.- B. A. Scott, G. Burns, *J. American Ceramic Society*, 1972, **55**, 225.
- 35.- R. S. Roth, H. S. Parker, W. S. Brower, J. L. Waring, in *Fast Ion Transport in Solids*,

- Solid State Batteries and Devices*, ed. W. Van Gool, North Holland, 1973.
- 36.- L. O. Svaasand, M. Eriksrud, A. P. Grande, F. Mo, *J. Cryst. Growth*, 1973, **18**, 179.
  - 37.- M. Lundberg, *Acta Chem. Scand.*, 1971, **25**, 3337.
  - 38.- G. Borroni Grassi, P. Rolando, *Ann. Chimica*, 1975, **65**, 123.
  - 39.- M. Montorsi, P. Appendino, M. Vallino, *Ann. Chimica*, 1976, **66**, 233.
  - 40.- JCPDS tarjeta No. 30-757.
  - 41.- G. Blasse, *J. Solid State Chem.*, 1988, **72**, 72.
  - 42.- G. Blasse, A. Bril, *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, 1968, **57**, 187.
  - 43.- J. Hauck, *Z. Naturforsch., D: Anorg. Chem. Org. Chem.*, 1969, **24**, 1667.
  - 44.- JCPDS tarjeta No. 29-816.
  - 45.- JCPDS tarjeta No. 46-0092.
  - 46.- JCPDS tarjeta No. 46-0094.
  - 47.- JCPDS tarjeta No. 31-906
  - 48.- JCPDS tarjeta No. 32-694
  - 49.- JCPDS tarjeta No. 31-905
  - 50.- B. M. Wanklyn, F. R. Wondre, B. J. Garrard, S. H. Smith, W. Davison, *J. Mater. Sci.*, 1978, **13**, 89.
  - 51.- JCPDS tarjeta No. 46-0525
  - 52.- JCPDS tarjeta No. 46-738
  - 53.- JCPDS tarjeta No. 26-1175
  - 54.- María del Pilar Gutiérrez A., Tesis de Maestría, UNAM, 1995.
  - 55.- JCPDS tarjeta No. 45-602
  - 56.- G. C. Mather, A. R. West, *J. Solid State Chem.*, 1996, **124**, 214.
  - 57.- JCPDS tarjeta No. 47-483
  - 58.- A. R. West, *Solid State Chemistry and its Applications*, 1<sup>st</sup> edn., Wiley, Great Britain, 1984.
  - 59.- A. R. West, *Basic Solid State Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edn., Wiley, Great Britain, 1999.
  - 60.- G. Bergeron, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*, The American Ceramic Society, New York, 1984.
  - 61.- F. A. Hummel, *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*, New York 1984.
  - 62.- P. Quintana, *Cuadernos de Posgrado I, Química Inorgánica I*, Facultad de Química UNAM, México, 1981.
  - 63.- E. M. Levin, C. R. Robbins and I. F. McMardie, *Phase Diagrams for Ceramists*, American Ceramic Society 1964.
  - 64.- A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 1993, **3**, 433.
  - 65.- U. Müller, *Inorganic Structural Chemistry*, Wiley, Great Britain, 1993.
  - 66.- P. Marcus, Ph. D. Thesis, University of Aberdeen, Scotland 1996
  - 67.- C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, Oxford, Great Britain 1998.
  - 68.- María Sonia Trujillo Tovar, Tesis de Licenciatura, BUAP, 1998.
  - 69.- M. A. Castellanos. *Cuaderno de Posgrado No. 29, Química Inorgánica IV*, Facultad de Química UNAM, México, 1990.
  - 70.- J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, Harper Collins College Publishers, USA, 1993.
  - 71.- C. R. Dillard, D. E. Goldberg, *Chemistry*, 2<sup>nd</sup> ed., Macmillan Publishing Co., New York.
  - 72.- A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, Academic Press, London, 1968.

- 73.- R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, New York, 1983.
- 74.- D. Sutton, Escuela de espectroscopía II, *Electronic Spectra of Coordination Compounds*, Facultad de Química, UNAM.
- 75.- R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgánica*, 2da edición, Fondo Educativo Interamericano, 1985.
- 76.- D. A. Skoog, J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Saunders College Publishing, 4<sup>th</sup> ed., USA.
- 77.- M. Castellanos, A. R. West, *J. Mater. Sci.*, 1979, **14**, 450
- 78.- F. C. Nix, W. Shockley, *Reviews of Modern Physics*, 1938, **10**, 1.
- 79.- R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect A*, 1976, **32**, 751.
- 80.- M. A. Castellanos, A. R. West, *J. C. S. Faraday I*, 1980, **76**, 2159.
- 81.- A. R. West, *Pertanika J. Sci. & Technol.*, 1993, **1**(1), 11.
- 82.- A. D. Robertson, A. R. West, A. G. Ritchie, *Solid State Ionics*, 1997, **104**, 1.
- 83.- K. Kosuge, *Chemistry of Non-Stoichiometric Compounds*, Oxford University Press, Great Britain, 1993.
- 84.- J. R. Hellman, V. S. Stubican, *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, 459.
- 85.- STOE WinXPOW Version 1.06, STOE & Cie GmbH, 1999.
- 86.- Comunicación personal M. en C. José Guzmán y Dr. Finlay D. Morrison.
- 87.- Win-Index Version 1.2, Sigma-C GmbH, 1991.
- 88.- A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Publishers, London, 1968
- 89.- U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. Kent Dalley, *Chem. Rev.*, 1991, **91**, 137.
- 90.- M. Paul, A. L. Chadwick, A. R. West, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 1043.

# Anexo A

## Sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$

Fórmula general  $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ .

x	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas	
0.025	900	66	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$	
	1000	14	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$	
	1100	0.5 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	1150	0.5 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	1200	0.5 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	1250	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	1300	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	900→600	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$	
	1100→600	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
	0.03	900	66	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$
1000		40	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$	
1100		0.5 (Q/Hg)	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
1150		0.5	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
1200		0.5	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
1250		0.16	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
1300		0.16	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$	
900→600		168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$	
1100→600	168	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$		
0.06	900	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{fase } \alpha$	
	1100	8	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{fase } \alpha$	
	900→750	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	
0.08	950	18	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{NiO}$	
	1000	12	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{fase } \alpha$	
	1100	1 (Q/Hg)	fase $\alpha$	
	1200	0.5	fase $\alpha$	
	1100	1 (Q/Hg)	fase $\alpha$	
0.11	1000	2	fase $\alpha$	
	950	2	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{fase } \alpha$	
	850	48	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$	
	750	60	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$	
	1100→1200	0.5 (Q/Hg)	fase $\alpha$	
	1100→1300	0.5 (Q/Hg)	fase $\alpha$	
	0.14	1100	24	fase $\alpha$
		900	66	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{fase } \alpha$
900→925		2	fase $\alpha$	
750		72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	
0.167		1100	48	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
	900	66	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$	
	750	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	
	1100→1200	0.5	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$	
	1100→1300	0.5	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$	
0.20	1100	55	fase $\alpha$	
	900	1	fase $\alpha + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	
	1100→900	66	fase $\alpha + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	
	900→975	2	fase $\alpha$	
	900→750	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	

Anexo A Sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-NiO}$  (Continuación)

	750→850	40	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1200	0.5	fase $\alpha$
	1100→1300	0.16	fase $\alpha$
0.23	1100	55	fase $\alpha$
	900	66	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6 + \text{fase } \alpha$
	7500	72	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	600	96	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1000	1	fase $\alpha + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
0.3	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	900	66	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	750	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	600	96	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
0.33	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	900	66	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	750	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1150	0.5	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1200	0.16	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1250	0.16	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$
	1100→1300	0.16	fase $\alpha$
0.36	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	1100→1150	0.33	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	900	66	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
	750	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss}$
0.38	950	14	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6 + \text{NiO}$
	1050	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
"	1150	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6 + \text{fase } \alpha$
	1200	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6 + \text{fase } \alpha$
0.40	950	14	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1050	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1150	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{fase } \alpha$
	1200	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{fase } \alpha$
0.42	1000	4	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1100	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1150	0.5	fase $\alpha + \text{NiO}$
0.45	1000	4	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1100	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1150	0.16	fase $\alpha + \text{NiO}$
0.47	1000	4	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1100	0.25	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1150	0.16	fase $\alpha + \text{NiO}$
0.5	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	900	1	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	750	60	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	900→1150	0.16	$\text{NiO} + \text{fase } \alpha$
0.7	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	900	1	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
"	750	60	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	900→1150	0.16	fase $\alpha + \text{NiO}$
0.86	1100	72	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$
	1000	1	$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6\text{ss} + \text{NiO}$

## Anexo B

Sistema  $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$

Fórmula general  $\text{Li}_{3-2y}\text{Ni}_y\text{NbO}_4$ .

y	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
0.05	850	7	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{NiO}$
	950	15	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$
	1000	6	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$
0.10	850	7	$\text{Li}_3\text{NbO}_4 + \text{NiO}$
	950	15	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss}$
	1000	6	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
0.12	950	15	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
	1000	6	$\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{ss} + \text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
0.167	950	15	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
	1000	6	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
	1100	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
	950 → 1125°C	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$
	1200	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ comienza a fundir
	1300	0.16 (Q/Hg)	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , fundido

## Anexo C

### Sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$

Triángulo  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}\text{-Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-LiNbO}_3$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
65	25	10	950	12	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
			1000	8	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
			1100	1	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
			1200	1	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
62.5	25	12.5	950	15	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1050	5	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
60	30	10	950	12	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
			1000	8	$\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
			1100	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$
56.5	25	18.5	950	10	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1000	1	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
55	25	20	950	12	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1000	1	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
55	30	15	950	12	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1000	1	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
55	35	10	950	12	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1000	1	$\text{LiNbO}_3$ , $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ , $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

Triángulo  $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}\text{-NiO-LiNbO}_3$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
50	28	22	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
50	25	25	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
50	22	28	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
50	35	15	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
50	40	10	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
50	45	5	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
46	27	27	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
40	30	30	950	12	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO
			1050	1	$\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ , $\text{LiNbO}_3$ , NiO

Triángulo  $\text{LiNbO}_3\text{ ss-NiO-NiNb}_2\text{O}_6$

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol NiO	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
20	40	40	950	11	$\text{LiNbO}_3\text{ ss-NiO-NiNb}_2\text{O}_6$
			1050	1	$\text{LiNbO}_3\text{ ss-NiO-NiNb}_2\text{O}_6$
20	30	50	950	11	$\text{LiNbO}_3\text{ ss-NiO-NiNb}_2\text{O}_6$
			1050	1	$\text{LiNbO}_3\text{ ss-NiO-NiNb}_2\text{O}_6$

Triángulo  $\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ 

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol $\text{NiO}$	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
30	60	10	950	11	$\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$
			1050	1	$\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$
20	30	50	950	11	$\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$
			1050	1	$\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ - $\text{LiNb}_3\text{O}_8$

Triángulo  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ 

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol $\text{NiO}$	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
35	60	5	950	10	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$
			1050	1	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{LiNbO}_3$ -ss- $\text{LiNb}_3\text{O}_8$

Línea  $\text{LiNbO}_3$ -NiO

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol $\text{NiO}$	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
25	25	50	950	10	$\text{LiNbO}_3$ -NiO
			1050	1	$\text{LiNbO}_3$ -NiO
20	20	60	950	10	$\text{LiNbO}_3$ -NiO
			1050	1	$\text{LiNbO}_3$ -NiO

Línea  $\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$ 

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol $\text{NiO}$	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
54	23.5	22.5	950	12	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1050	2	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
24	52	24	950	12	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$
			1050	2	$\text{LiNbO}_3$ - $\text{Li}_{15}\text{Ni}_4\text{Nb}_5\text{O}_{24}$

Línea  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ 

% mol $\text{Li}_2\text{O}$	% mol $\text{Nb}_2\text{O}_5$	% mol $\text{NiO}$	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Fases identificadas
12.5	62.5	25	950	10	$\text{LiNb}_3\text{O}_8$ - $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

## Anexo D

Datos de Difracción de Rayos-X del  $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$  con estándar interno de Silicio e indexación de los primeros veinte picos.

$2\theta$	$d$	Intensidad relativa	h k l
13.419	6.5928	44.54	2 0 0
14.896	5.9422	33.21	0 2 1
17.061	5.1928	28.32	-2 2 0
21.110	4.2052	5.93	-3 1 1
21.737	4.0852	5.07	-1 1 -2
22.707	3.9128	20.73	0 2 2
24.170	3.6791	5.31	3 0 -2
25.066	3.5497	49.39	-2 4 0
25.880	3.4398	45.95	2 0 2
27.236	3.2715	25.28	-4 1 1
29.258	3.0499	21.43	2 2 -3
31.159	2.8680	15.18	3 0 2
32.897	2.7204	24.84	1 4 -3
33.631	2.6626	20.06	2 4 -3
34.647	2.5868	6.55	2 0 3
36.331	2.4708	16.36	-3 3 3
36.920	2.4326	14.52	0 5 -3
37.860	2.3744	3.41	2 6 1
38.870	2.3150	2.55	-1 5 -3
39.427	2.2836	6.20	0 1 4
39.948	2.2550	9.16	
40.904	2.2044	6.71	
42.380	2.1310	7.31	
42.879	2.1074	100.0	
43.744	2.0677	9.50	
45.614	1.9872	9.50	
47.173	1.9251	3.21	
47.696	1.9052	10.59	
48.285	1.8833	2.57	
49.051	1.8556	6.87	
51.026	1.7884	2.66	
51.530	1.7721	2.37	
52.260	1.7490	2.17	
52.688	1.7358	8.17	
53.141	1.7221	6.23	
53.894	1.6998	3.28	
55.061	1.6665	3.72	
55.445	1.6558	8.13	

Anexo D (Continuación)

$2\theta$	$d$	Intensidad relativa
56.244	1.6342	8.57
57.375	1.6046	3.49
58.504	1.5763	7.66
59.529	1.5516	9.15
60.017	1.5402	16.92
60.678	1.5250	4.79
61.763	1.5008	10.54
62.147	1.4924	38.10
63.927	1.4551	7.99
64.292	1.4477	6.19
65.018	1.4333	3.48
66.035	1.4136	5.19
68.080	1.3761	4.25
68.499	1.3687	4.89
71.214	1.3230	2.62
72.177	1.3077	3.96
94.524	1.2722	5.46
78.429	1.2184	10.74
79.878	1.1999	2.72
80.956	1.1866	3.98
84.248	1.1484	4.64
85.748	1.1321	4.21
88.051	1.1084	3.66
89.508	1.0940	4.14

Programa WIN-INDEX ITO.

Figura de merito: 2.9