



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"SINTESIS Y CARACTERIZACION DE UNA
NUEVA FASE: $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ "

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

CESAR SHIMIZU DURAN



m340351



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D.F.

2005



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 Asignado

Presidente:	Mercedes Meijuerio Morosini
Vocal:	María Asunción Castellanos Román
Secretario:	María Elena Villafuerte y Castrejón
1 ^{er} . Suplente:	Gustavo Tavizón Alvarado
2 ^o Suplente:	Marcos Flores Álamo

Sustentante



César Shimizu Durán

Asesor



María Asunción Castellanos Román

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a situar en formato electrónico o impreso el contenido de mi trabajo recepcional.
NOMBRE: César Shimizu Durán

FECHA: 25 Enero 2005

FIRMA: 

Agradecimientos

A mi Mamá y a mi Papá, éste trabajo es mas de ustedes que mío, gracias a su esfuerzo y dedicación he conseguido todo lo que soy ahora.

A mis hermanos, Ángel, Fernando, Juan, Emito, Yayoi y Vicky, parte importante de mi vida, junto con ustedes crecí disfrutando de su compañía, gracias por su apoyo.

A mis amigos de la jardinera: Oliver, Ernesto, Gregorio, Omar, Claudia, Francisco, César, Luis Antonio, Pepe, Alberto, Edgar, Cesar Alejandro, Daniela, Héctor y Erick, por estar siempre ahí.

A Rodrigo, mi gran amigo de toda la vida, gracias por tu compañía y tus consejos.

A Andrés, esperamos la resurrección de Marmota-Fu, gracias amigo.

A Carlos el "Chino", mi hermano del alma, eres como una monedita de oro, gracias por tu gran amistad.

A mi amiguito Omar, que desde niño me alegraba la vida con su presencia.

A mis amigos que no son de la jardinera: Alfredo, Ángel Daniel, Sergio 1, Sergio 2, César, Carlos Octavio, Beto, Armando, César Octavio, Omar, Martín, Jaime.

A Tania a Yolia y a Elsa, gracias por su gran amistad, apoyo y cariño incondicional.

A Cecy, gracias por el papel, el tiempo, la infinita paciencia y la gran amistad.

A Margarita, gracias por las pláticas, tus consejos y tu amistad.

A mis compañeritos del laboratorio: Francisco, Citlali, Ángel, Jesús, Mónica y Rebeca, junto con quienes el tiempo se hace más ameno.

A los que me faltan y que han sido parte importante en mi vida.

A los miembros del jurado por las aportaciones a esta versión del trabajo.

A mi maestra Mary Castellanos, gracias por la dedicación, la paciencia, el apoyo, la asesoría pero sobre todo gracias por la invaluable amistad.

A ti Maricela, gracias por tu hermosa compañía y amistad, al cariño y amor que siempre me has brindado y que hace mi vida más feliz.

A todos ustedes con mucho cariño...

**Este es mi secreto, muy sencillo: sólo se ve bien con el corazón, lo
esencial es invisible a los ojos.**

Antoine de Saint-Exupéry.

ÍNDICE

•OBJETIVOS

Objetivos 1

•INTRODUCCIÓN

Introducción 3

•FUNDAMENTOS TEÓRICOS

I.	Los Cristales	5
II.	Celda unitaria	5
III.	Estructura tipo Sal Gema (NaCl)	6
IV.	Defectos cristalinos	6
V.	Tipos de defectos en los cristales	7
VI.	Defectos intrínsecos	7
VII.	Defectos extrínsecos	7
VIII.	Concentración de defectos	8
IX.	Electrólitos sólidos	8
X.	Conducción por vacancias	8
XI.	Conducción intersticial	9
XII.	Reglas de Pauling	11
XIII.	Obtención de materiales sólidos	13
XIV.	Reacción química en estado sólido	13
	a. Condiciones de reacción	13
	b. Consideraciones estructurales	14
	c. Velocidades de reacción	15
	d. Mecanismo de reacción de Wagner	15
	e. Reactividad de sólidos, velocidades de nucleación y difusión	16

f.	Área superficial de sólidos	16
g.	Estructura superficial y reactividad	17
h.	Procedimiento experimental	18
1.	Reactivos	18
2.	Mezclado	18
3.	Material del contenedor	19
4.	Tratamiento térmico	19
5.	Análisis	20
XV.	Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos	21
a.	Índices de Miller	21
b.	Naturaleza y producción de los Rayos-X	22
c.	Ley de Bragg	23
d.	Difractómetro de polvos	23
e.	Identificación de sustancias. Archivo de patrones de difracción de Rayos-X de polvos (Powder Diffraction File, PDF)	24
f.	Principales aplicaciones de la Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos	24
XVI.	Análisis Termico Gravimétrico (ATG)	25
XVII.	Refinamiento por el Método de Rietveld	25
XVIII.	Espectroscopia de Infrarrojo (IR)	28
XIX.	Técnicas de Microscopía	29
a.	Microscopio electrónico	30
b.	Forma y tamaño de partícula, textura y detalles superficiales	31
• ANTECEDENTES		
I.	Electrolitos sólidos	33
II.	Estructura tipo Sal Gema	33
III.	Consideraciones generales	34
IV.	Compuestos de interés relacionados	35

• REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO	
Reactivos, Material y Equipo	39
• PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	
I. Diseño del experimento	41
II. Síntesis	44
a. Reactivos	44
b. Mezclado	44
c. Tratamiento térmico	45
d. Caracterización	45
• RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
I. Síntesis	48
II. Densidad	51
III. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)	57
I. Difracción de Rayos-X (DRX)	12
II. El Método de Rietveld	59
III. Infrarrojo (IR)	62
IV. Análisis químico por dispersión de energía de Rayos-X (Energy Dispersive Scattering, EDS)	65
V. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	67
VI. El nuevo óxido: $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.	68
• CONCLUSIONES	
Conclusiones	73
• APÉNDICE	
Apéndice	76
• BIBLIOGRAFÍA	
Bibliografía	90

•OBJETIVO

Síntetizar y caracterizar un nuevo óxido complejo cuaternario de fórmula $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ con posibles propiedades eléctricas.

INTRODUCCIÓN

•INTRODUCCIÓN

El óxido de $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ [1] es un buen conductor de iones Na^+ , por lo que la principal razón de la investigación de la síntesis y el estudio del hexóxido de trisodio dicalcio y niobio, $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ se debe a la suposición de que presentaría propiedades de conducción iónica y en caso de ser un electrólito se espera poder aplicarlo en baterías de estado sólido. Este compuesto no ha sido reportado previamente. Existen compuestos análogos como: $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$; M: Mg, Co, Ni; X:Nb, Ta [2] que fueron el modelo para la obtención del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$.

Actualmente el estudio de fuentes alternas de energía se ha convertido en una necesidad debido principalmente al agotamiento de las reservas del petróleo, incitando a la búsqueda cada vez más intensa de fuentes de energía ecológicamente aceptables (limpias, inertes, inactivas).

Los óxidos como el LiCoO_2 , LiNiO_2 , ó el ZrO_2 , han sido utilizados como electrólitos sólidos comerciales, otra alternativa reciente es la fabricación de celdas de combustible; sin embargo, la falta de desarrollo y maniobrabilidad la limita en su uso práctico, de ahí que se continúe la investigación de estudio de nuevos materiales y su aplicación directa.

Se realizó una extensa revisión bibliográfica en: Chemical Abstracts, Journal of Solid State Chemistry, y en el Hanawalt Search Manual, Inorganic Phases, Powder Diffraction File (PDF). Sets 1-49 [3] y [4], sin encontrarse referencia alguna del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

FUNDAMENTOS
TEÓRICOS

• FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Algunos conceptos relacionados al presente trabajo se presentan en este apartado.

I. Los Cristales

Son partículas sólidas con forma regular y caras planas y brillantes. Hooke en 1664 fue el primero en sugerir que la regularidad de su apariencia externa es un reflejo de un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un "bloque de construcción" básico que se repite una y otra vez en todas direcciones, de manera perfectamente regular. Este "bloque de construcción" se conoce como celda unitaria o celda unidad.

II. Celda unitaria

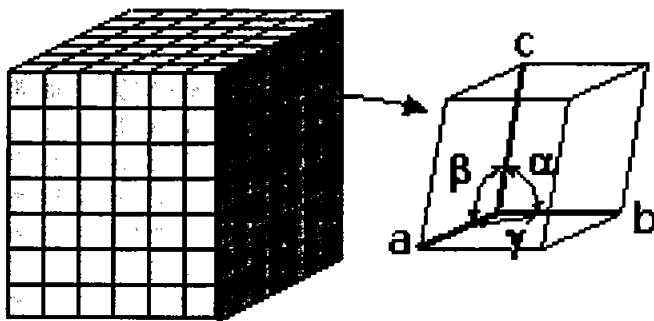


Fig. 1 Representación tridimensional de una celda unitaria y las tres distancias a , b y c así como los ángulos α , β y γ .

La celda unitaria de una red tridimensional es un paralelepípedo definido por tres distancias a , b y c , y tres ángulos α , β y γ (Fig 1). Las formas posibles de la celda unitaria están determinadas por los requisitos mínimos de simetría y se conocen como los Siete Sistemas Cristalinos. Existen cuatro tipos diferentes de celdas unitarias tridimensionales: primitiva (P),

centrada en el cuerpo (I), centrada en las caras (F) y centrada en la cara o base (A, B o C). Cuando estos cuatro tipos de red se combinan con las siete formas de celda unitaria posibles, se generan las 14 redes de Bravais permitidas. Finalmente, si se combinan todos los posibles elementos de simetría con éstas redes, se generan los 230 grupos espaciales tridimensionales que las estructuras cristalinas pueden adoptar.

III. Estructura tipo Sal Gema (NaCl)

La celda unitaria del cloruro de sodio es cúbica. Se puede considerar la estructura como un empaquetamiento cúbico compacto (ecc) de iones cloruro situados en los vértices y los iones sodio ocupando todos los huecos octaédricos, la coordinación es 6:6. La celda unitaria convencional del ordenamiento ecc es un cubo centrado en las caras (F); las capas con empaquetamiento compacto son perpendiculares a las diagonales en el cuerpo del cubo. Si se llenan todos los huecos octaédricos se obtiene una relación Na:Cl 1:1, la celda unitaria contiene cuatro unidades formulares de NaCl

(Fig. 2). Muchas estructuras pueden visualizarse como octaedros enlazados: un átomo metálico rodeado por otros seis átomos situados en los vértices de un octaedro, y estos su vez pueden unirse a través de los vértices, las aristas y las caras. La estructura del NaCl se puede describir en términos de octaedros de $[\text{NaCl}_6]$ que comparten aristas, un octaedro tiene 12 aristas, y cada una forma parte de dos octaedros en la estructura del NaCl [5].

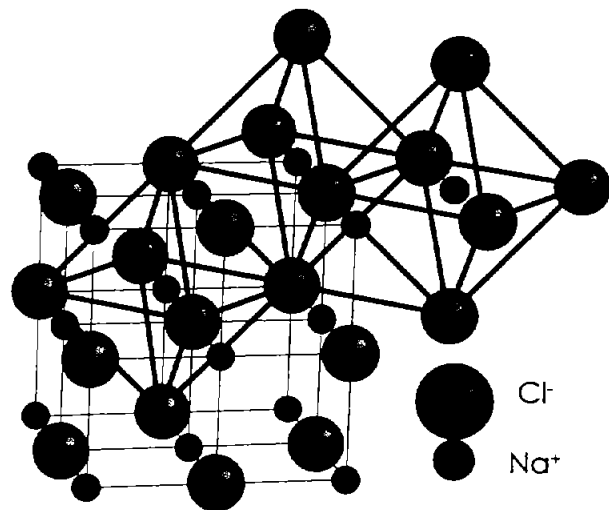


Fig. 2 Estructura tipo NaCl con los sitios octaédricos (poliedros en rojo) ocupados por el catión y los sitios tetraédricos (poliedros en azul) vacíos.

IV. Defectos cristalinos

En un cristal perfecto todos los átomos de la estructura deberían estar en sus posiciones específicas en la red, lo cual sólo sucede a una temperatura de cero absoluto, 0 K; a temperaturas mayores aparecen defectos en la estructura. Los defectos pueden ser extensos, como las dislocaciones y las fronteras de grano, cuya presencia o ausencia se refleja en la resistencia del material. También pueden ocurrir en posiciones atómicas aisladas; a éstos se les conoce como

defectos puntuales, y pueden deberse a la presencia de un átomo extraño en un sitio específico o a una vacante donde normalmente se esperaría un átomo. Los defectos puntuales suelen tener efectos significativos sobre las propiedades físicas y químicas del sólido. Los sólidos iónicos son capaces de producir electricidad por un mecanismo que se debe a la presencia de posiciones iónicas vacantes que se van desplazando dentro de la red y, éste difiere de la conductividad electrónica en donde los que se mueven son los electrones.

V. Tipos de defectos en los cristales

Se clasifican de diversas maneras, pero de modo general se aceptan dos tipos principalmente: defectos intrínsecos o estequiométricos, inherentes al cristal de que se trata sin cambiar la composición total; y defectos extrínsecos, que se crean cuando un átomo extraño se inserta dentro de la red.

VI. Defectos intrínsecos

Pertenecen a una de dos categorías: defectos **Schottky**, que consisten en vacantes en la red es el más común y consiste en una pareja de posiciones vacantes: una vacante catiónica y una aniónica, para preservar la neutralidad eléctrica. Un defecto **Frenkel**, usualmente, sólo aparece en una subred del cristal, consiste en un átomo o ión que se traslada a una posición intersticial, creando con ello una vacante. Es raro observar un defecto Frenkel aniónico, debido al tamaño del anión que es más grande, por lo que es difícil que se introduzcan en una posición intersticial pequeña de baja coordinación.

VII. Defectos extrínsecos

Se pueden generar vacantes en un cristal al doparlo con impurezas seleccionadas estratégicamente.

VIII. Concentración de defectos

Para formar un defecto se requiere energía, debido a que es un proceso endotérmico. Termodinámicamente no se espera que un sólido cristalino sea perfecto, en oposición a la expectativa "según el sentido común" de simetría y orden. A cualquier temperatura dada habrá una población de defectos en equilibrio en el cristal.

Uno de los aspectos más importantes de los defectos puntuales es que hacen posible el movimiento de átomos o iones dentro de la estructura. Si una estructura fuera perfecta sería difícil concebir cómo podría haber movimiento de los átomos, ya sea por difusión a través de la red o por conductividad iónica, que es el transporte de iones bajo la influencia de un campo eléctrico externo.

IX. Electrólitos sólidos

Existe un pequeño grupo de sólidos, llamados electrólitos sólidos, conductores iónicos rápidos o conductores superiónicos, en los cuáles en una de las posiciones un ión puede ser eliminado fácilmente a través de la red cristalina. Tales materiales presentan valores de conductividad electrónica (σ) de 10^{-3} a 10^1 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$. La conductividad iónica en electrólitos sólidos puede ser de dos tipos: por vacancias o intersticial.

X. Conducción por vacancias

Los cationes del cristal son usualmente más móviles que los aniones, entonces, los cationes se trasladan hacia sitios vacantes adyacentes produciendo asimismo una vacante, Fig. 3 a).

XI. Conducción intersticial

Existen dos mecanismos, (1) en el mecanismo intersticial directo el ión intersticial \bullet^+ salta a un sitio intersticial adyacente vacío; (2) en el mecanismo intersticial indirecto, el ión intersticial causa en uno de sus cuatro vecinos un desplazamiento de su sitio normal hacia un sitio intersticial adyacente y él mismo ocupa el sitio vacante así creado en la red, Fig. 3 b).

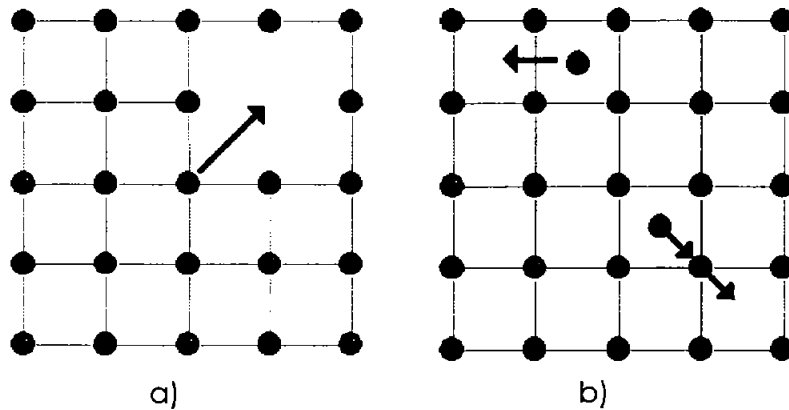


Fig. 3
Representación del modelo de
a) conductividad por vacancias
y
b) conductividad intersticial.

La corriente eléctrica en un sólido iónico es transportada por los defectos, Fig. 4. En los cristales donde la conductividad iónica se produce por el mecanismo

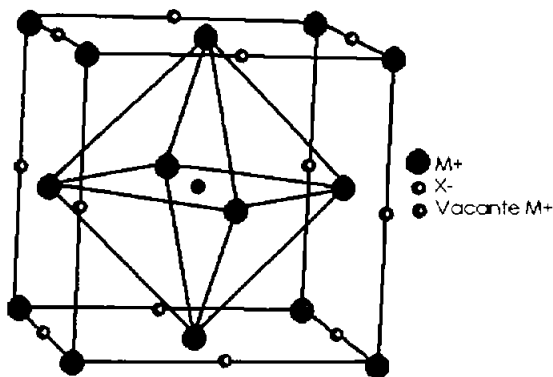


Fig. 4 Estructura tipo NaCl con el catión ocupando un sitio octaédrico, y adyacente a él un sitio vacante.

de vacantes o el intersticial, la concentración de portadores de carga n , estará estrechamente relacionada con la concentración de defectos en el cristal, n Schottky o n Frenkel. En éstos casos μ se referirá a la movilidad de éstos defectos. En una estructura del tipo MX que contiene defectos Schottky, los iones M^+ , son los que se mueven por ser más pequeños; sin embargo, aún enfrentan una gran resistencia. Las líneas discontinuas ilustran dos posibles rutas a seguir por el catión M^+ a partir del centro de la celda unitaria hacia una posición contigua vacante Fig. 5.

Fig. 5

La ruta directa marcada como 4 es poco probable pues conduce directamente al paso entre dos aniones X; los cuales en una estructura con empaquetamiento compacto como ésta van a estar muy juntos. La otra trayectoria pasa primero a través de una de las caras triangulares del octaedro (punto 1) uno de los huecos tetraédricos (punto 2), y finalmente a través de otra cara triangular (punto 3), hasta llegar al hueco octaédrico vacante.

La coordinación del ión Na^+ cambiará de $6 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 3 \rightarrow 6$ a medida que salte de una posición a otra, siendo obvio que habrá una barrera de energía, pero no será tan grande como la del camino directo donde el ión Na^+ pasa a una coordinación de dos; en general se espera que el ión siga la trayectoria de menor energía disponible.

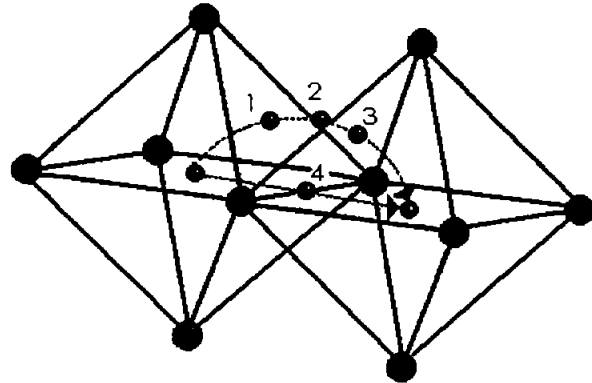


Fig. 5 Mecanismo de conductividad iónica por vacancias. Trayectoria del catión entre los aniones.

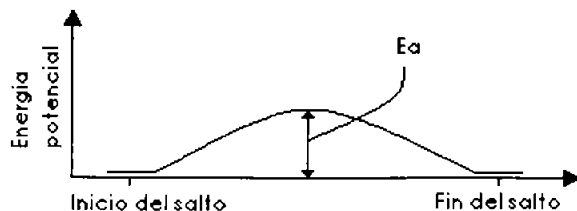


Fig. 6 Gráfica de Energía de activación en donde se muestra la energía al principio y final del salto.

Es de resaltar que la energía del ión es la misma al inicio y al final del salto, es la **energía de activación, E_a** para el salto, Fig. 6. Esto significa que la dependencia de la movilidad de los iones con respecto a la temperatura puede expresarse con una ecuación de Arrhenius:

$$\mu = \mu_0 \exp(-E_a/kT) \quad [1]$$

donde μ_0 en [1] es una constante de proporcionalidad conocida como factor preexponencial y depende de varios factores: el número de veces por segundo que el ión intenta el movimiento, ν , llamado frecuencia de intentos de salto (ésta es una frecuencia de vibración de la red, del orden de 10^{12} - 10^{13} Hz); la distancia que el ión se desplaza y la magnitud del campo externo. Si éste último es pequeño (≈ 300 V cm^{-1}) se introducirá una dependencia de la temperatura de $1/T$ dentro del factor preexponencial. Si se combina ésta información con la ecuación de la conductividad iónica, se tiene una expresión para la variación de la conductividad iónica con la temperatura:

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-E_a/T) \quad [2]$$

El término σ_0 en [2] contiene n y Ze , así como la información de la frecuencia y distancia del salto; ésta ecuación explica el hecho de que la conductividad iónica aumente con la temperatura [5].

XII. Reglas de Pauling

Dice que todo cristal estable, con su arquitectura interna ordenada, atestigua de la intervención de ciertos principios universales que determinan la estructura de la materia en Estado Sólido, principios que fueron enunciados por Pauling en 1929, bajo la forma de 5 reglas [6]:

- Regla 1: Alrededor de cada catión se forma un poliedro coordinado de aniones, estando determinada la distancia catión anión por la suma de los radios y el número de coordinación del catión por la relación de los radios

- Regla 2: Principio de la valencia electrostática. En una estructura de coordinación estable la fuerza total de los enlaces de valencia que ligan un anión con todos los cationes próximos es igual a la carga del anión. La intensidad de un enlace electrostático puede definirse por el cociente entre la carga (z) de valencia del ión y su número de coordinación (n) expresado en valores absolutos.

El número resultante, llamado valencia electrostática (v.e.), es la medida de la fuerza de cualquiera de los enlaces que desde sus vecinos más próximos llegan al ión coordinador. La regla de valencia electrostática es muy útil en la naturaleza poliédrica de las estructuras cristalinas. En una estructura estable la suma de las valencias electrostáticas de los poliedros de coordinación equilibra exactamente la carga sobre el anión que es compartida entre los poliedros de coordinación.

- Regla 3: La existencia de aristas, y especialmente de caras comunes a dos poliedros de aniones en una estructura coordinada, disminuye la estabilidad del cristal. Este efecto es importante para cationes de valencia alta y pequeño número de coordinación y es especialmente importante cuando la relación de radios se aproxima al límite inferior de estabilidad del poliedro.

- Regla 4: En un cristal que contiene diferentes cationes, los de valencia elevada y número de coordinación bajo tienden a no compartir los elementos del poliedro con los otros cationes, y cuando lo hacen las aristas compartidas se contraen (para aumentar la carga negativa entre los cationes), y los cationes se desplazan de sus centros poliédricos, alejándose de la arista (o cara) compartida para disminuir la repulsión catión-catión.

- Regla 5: Principio de Parsimonia. El número de clases esencialmente diferentes de constituyentes de un cristal tiende a ser pequeño, pues característicamente existen pocos tipos de contraste entre las posiciones de los cationes y aniones. Así, en los cristales de composición muy compleja, un cierto número de iones diferentes pueden ocupar la misma posición en la estructura. Estos iones deben ser considerados como un solo constituyente.

XIII. Obtención de materiales sólidos

Existen diversos métodos para la preparación de sólidos, el más adecuado depende hasta cierto punto de la forma del producto deseado. El sólido cristalino puede tomar la forma de: a) un monocristal puro y libre de defectos, b) un monocristal cuya estructura ha sido modificada por la creación de defectos, c) un polvo (un gran número de pequeños cristales), d) una pieza sólida policristalina, en la cual un gran número de cristales están presentes en diversas orientaciones, o e) una película delgada. Además, existe una importante clase de materiales no cristalinos, amorfos o vítreos.

XIV. Reacción química en estado sólido

Probablemente el método más utilizado para la preparación de sólidos policristalinos (povos) es la Reacción Química en Estado Sólido, a partir de una mezcla de los materiales sólidos iniciales. En estas reacciones, tanto los factores termodinámicos como los cinéticos son importantes: la termodinámica dice si una reacción en particular debe o no ocurrir al considerar los cambios en la energía libre de Gibbs que están implicados; la cinética determina la velocidad en la cual la reacción ocurre. Otro factor que influye se refiere a la especificidad de la reacción.

a. Condiciones de reacción

En la práctica, la reacción entre dos sólidos es extremadamente lenta a temperaturas normales, por lo que es necesario elevar la temperatura durante un determinado tiempo para que la reacción pueda suceder en un grado significativo.

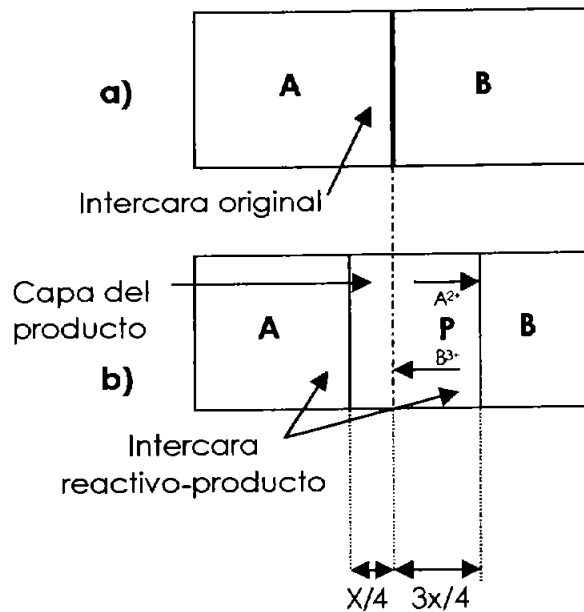


Fig. 7 Etapas de nucleación durante la Reacción Química En Estado Sólido.

b. Consideraciones estructurales

El cristal a sintetizar debe presentar similitudes y diferencias de sus predecesores. Para comprender la dificultad de la Reacción en Estado Sólido, podemos imaginar dos cristales, que mantienen contacto al compartir una de sus caras, después del tratamiento térmico apropiado, los cristales

reaccionan parcialmente para dar una capa del producto en la intercara Fig. 7. La primera etapa, es la formación de un núcleo del producto, esta nucleación es difícil debido a: a) las considerables diferencias entre los reactivos y el producto y b) por la gran cantidad de reorganizaciones estructurales que están involucradas, entre otras, hay enlaces que tienen que romperse y volverse a formar, y átomos que tienen que migrar distancias considerables (en escala atómica). Solo a altas temperaturas los iones disponen de la suficiente energía térmica para ocasionalmente saltar de sus sitios normales y difundirse a través del cristal.

Aunque la nucleación es un proceso difícil, la siguiente etapa puede serlo aún más, ya que involucra el crecimiento de la capa del producto. Para que la reacción pueda llevarse más lejos y la capa del producto sea más gruesa, los iones de los reactivos durante la difusión deben pasar a través de la capa existente del producto a las nuevas intercara de reacción. En esta etapa hay dos intercara de reacción: una entre un reactivo y el producto y otra entre el mismo producto y el otro reactivo. El paso limitante en esta etapa es la difusión de los iones de los reactivos a y a través de las intercara. Ya que la velocidad de difusión es lenta, hasta en altas temperaturas. La reacción remota ocurre solo

lentamente y a medida que la capa del producto se va engrosando la velocidad decrece.

c. Velocidades de reacción

La interdifusión de iones a través de la capa del producto es el paso que controla la etapa. En el caso simple de una difusión a través de una red bidimensional, la difusión está gobernada según una ley de velocidad parabólica de la forma:

$$dx/dt = k \cdot x^{-1} \quad \{3\}$$

ó

$$x = (k' t)^{1/2} \quad \{4\}$$

donde x es la cantidad de reacción (igual al grosor del crecimiento de la capa del producto) t es el tiempo y k , k' son constantes de velocidad. Es decir, la velocidad de formación del producto es ideal, para la ecuación 3, para medidas del grosor, x , de la capa del producto como una función del tiempo. La reacción ocurre mucho más rápido al incrementarse la temperatura, como es de esperarse. La energía de activación para la reacción puede obtenerse a partir una gráfica de Arrhenius de $\log k'$ vs T^{-1} .

d. Mecanismo de reacción de Wagner

Consiste en la difusión de los iones de los reactivos a través de la capa del producto seguida de una reacción en las dos intercaras reactivo-producto, manteniendo el equilibrio en las cargas de los iones que están difundiendo, por ejemplo, tres iones A^{2+} difunden a la interfase por cada dos iones B^{3+} .

Los factores más importantes que influyen en la velocidad de reacción son:
a) el área de contacto entre los sólidos que reaccionan y sus áreas superficiales,

b) la velocidad de nucleación de la fase producto y c) la velocidad de difusión de los iones a través de varias fases, especialmente a través de la fase producto.

e. Reactividad de sólidos, velocidades de nucleación y difusión

La formación de un producto involucra: la nucleación y el subsecuente crecimiento del producto.

La nucleación es facilitada si hay una semejanza estructural entre el producto y uno o ambos de los reactivos porque esto reduce la cantidad de reorganizaciones estructurales que son necesarias para que la nucleación ocurra.

En el proceso de orientación en la nucleación las dos fases no sólo deben tener un arreglo estructural semejante a la interfase, sino también las dimensiones de las dos estructuras y sus separaciones interatómicas deben ser similares. Si las dos estructuras tienen distancias interatómicas muy diferentes no podrán corresponder a una gran área de contacto. Se ha estimado que la diferencia en los parámetros de red interfacial de cerca del 15% entre el núcleo y substrato es lo más que puede ser tolerado para que la reacción pueda ocurrir.

f. Área superficial de sólidos

El área superficial da una cantidad de variación enorme del sólido, dependiendo si esta en forma de un polvo fino, un polvo grueso o un monocristal, el área superficial depende del tamaño de la partícula. El área superficial de cualquier sólido aumenta enormemente con el decremento del tamaño de la partícula. En la forma de un monocristal, unos pocos gramos del sólido tienen un área superficial aproximadamente igual al área de un timbre postal; en la forma de un polvo finamente dividido, el área superficial es equivalente al área de una pista de cien metros.

El área superficial de los sólidos que reaccionan tiene una enorme influencia en la velocidad de reacción, ya que el área total de contacto entre los

granos de los sólidos que reaccionan depende aproximadamente del área de la superficie de los granos.

Aunque sea teóricamente factible, en ciertos casos, todas las superficies de los sólidos que reaccionan deben estar en contacto íntimo, esto es poco probable que suceda en la práctica, por lo general, el área de contacto es bastante menor que el área de la superficie total. El área de contacto se puede incrementar ligeramente presionando el polvo al formar una pastilla, pero hasta en presiones relativamente altas las pastillas son usualmente porosas y los contactos en el cristal no son máximos; típicamente, las pastillas presionadas en frío son de un 20 a un 40% porosas. Un incremento mayor en el área de contacto y la reducción de la porosidad en la pastilla puede alcanzarse al comprimir la pastilla a altas temperaturas llevando a las partículas a encajar juntas, pero el proceso de densificación es lento y requiere de muchas horas.

g. Estructura superficial y reactividad

La facilidad de nucleación del producto depende además de la estructura superficial real de la fase que reacciona. Sin embargo, puede mostrarse que en la mayoría de los cristales la estructura no es la misma sobre la superficie completa del cristal. Ya que superficies diferentes tienen estructuras diferentes, su reactividad difiere también significativamente. Pruebas de que esto es así provienen de la morfología de los cristales. Un ejemplo bien conocido es el caso del NaCl cristalizado a partir de una solución acuosa, la morfología normal es como de cubos presentando las caras $\{100\}$, pero si se añade urea, a la solución los cristales que se forman son octaédricos en los cuales se tienen caras $\{111\}$. La urea aparentemente no se incorpora en los cristales pero debe actuar para influir en la reactividad de varias superficies. Una regla general en el crecimiento del cristal y su morfología es que aquellas superficies que son las más prominentes en el cristal son las que crecen más despacio. Además, diferentes partes en la superficie de un cristal tienen diferentes estructuras y por lo tanto diferentes

reactividades. La reactividad de los sólidos también depende en gran medida de la presencia de defectos cristalinos.

h. Procedimiento experimental

1. Reactivos

Para las síntesis en estado sólido por el Método Tradicional Cerámico los materiales de partida son evidentemente, los respectivos óxidos de los elementos. Éstos deben ser secados previamente antes de ser pesados, especialmente los óxidos que son muy higroscópicos, con un calentamiento a altas temperaturas (que oscilan entre los 200 y 800°C) durante unas pocas horas. Alternativamente y probablemente mejor es el uso de los carbonatos, que pueden utilizarse como la fuente de los respectivos óxidos ya que son menos higroscópicos y tienen una temperatura alta de descomposición (entre los 600 y 900°C) no es necesario realizar la descomposición del carbonato como un paso separado antes de mezclar con el otro reactivo porque es mejor realizarlo in situ.

2. Mezclado

Después de que los reactivos han sido pesados en las cantidades requeridas, se mezclan con la ayuda de un mortero de ágata y un pistilo (para cantidades pequeñas $\leq 20\text{g}$). El ágata es preferible a, por ejemplo, la porcelana ya que es más duro, es poco probable que contamine la muestra por ser muy liso, no tiene poros en la superficie, y es fácil de limpiar. Se ayuda a homogeneizar la mezcla enormemente añadiendo suficiente líquido orgánico volátil, como la acetona o el alcohol, para formar una pasta. Durante la molienda y mezclado el líquido orgánico se volatiliza, que después de 10 ó 15 minutos se evapora completamente. Si se adiciona mucho líquido los sólidos pueden arremolinarse en él, puede ocurrir una sedimentación que inhiba el proceso de mezclado, requiriéndose de mucho más tiempo de mezclado antes de que el líquido se evapore.

3. Material del contenedor

En las reacciones a altas temperaturas, es conveniente elegir un material para el contenedor, que sea químicamente inerte a los reactivos bajo las condiciones de calentamiento utilizadas. El platino y el oro son recomendables aunque son caros. El platino es mejor, tiene un alto punto de fusión 1700°C, con respecto al oro, 1063°C, y es mucho más duro. Las aleaciones de Au-Pd algunas veces son utilizadas por ser más duras que el oro puro. Los contenedores pueden ser crisoles o navecillas hechos de hojas de metal. Los crisoles pueden ser reutilizados muchas veces mientras que las navecillas de hojas de metal son delgadas y frágiles y tienen un tiempo de vida muy limitado. Para reacciones a bajas temperaturas se pueden usar otros metales como el níquel, por debajo de los 600-700°C. También se pueden utilizar materiales inorgánicos refractarios, como los crisoles de Al_2O_3 , ZrO_2 estabilizado y SiO_2 . Los crisoles de Pt son propensos al ataque a altas temperaturas, sobretodo por óxidos alcalinos.

4. Tratamiento térmico

El calentamiento depende en gran medida de la forma y la reactividad de los reactivos. Si los óxidos son inertes, son materiales refractarios y probablemente no reaccionen juntos en un grado significativo a una temperatura por debajo de los 1200-1300°C, entonces la mezcla de reactivos puede ser colocada directamente en un horno a 1400-1600°C. Si uno o más de los reactivos es una oxisal, por ejemplo CaCO_3 , la primera etapa de la reacción es una descomposición de la oxisal y la mezcla debe ser calentada primero a una temperatura apropiada durante unas pocas horas para que su descomposición ocurra de una manera controlada. Si esta etapa es omitida, la descomposición puede ocurrir vigorosamente y ocasionar que la muestra espume o se tire fuera del contenedor. El Na_2CO_3 es un claro ejemplo de esto si es calentado al principio por encima de los 700°C. La reacción para dar el producto final requiere de muchas horas o días, dependiendo de la temperatura de reacción. La reacción se facilita por el enfriamiento y molienda de la mezcla periódicamente. Esto es porque durante el calentamiento, ocurren el sinterizado y el crecimiento de grano

de los reactivos y la fase producto además de la reacción principal, provocando una reducción del área superficial de la mezcla. El efecto de la molienda es mantener una gran área superficial así como de producir superficies frescas de contacto.

La velocidad de reacción también puede ser acelerada por la compresión de las muestras antes del calentamiento, así se incrementa el área de contacto entre los granos. Existen problemas adicionales a altas temperaturas, especialmente la volatilización de uno a más de los componentes de la mezcla de reacción. Los óxidos alcalinos volatilizan a altas temperaturas, no es posible dar reglas sobre temperaturas seguras debajo de las cuales la volatilización no ocurra, ya que el índice de volatilización depende de la composición. Cuando se mezcla con otros componentes, el índice de evaporación puede ser reducido en gran medida [7].

Es necesario el cuidado en el control de la temperatura o de la atmósfera, si los componentes tienen estados de oxidación variables y cierto estado de oxidación es deseado en la fase de producto.

5. Análisis

Los productos de la reacción de estado sólido se encuentran usualmente en forma de polvo, un sinterizado o una pieza policristalina. Monocristales de gran tamaño no se obtienen por este método, aunque sí es posible obtener cristales de aproximadamente 0.1 mm de tamaño o mayores.

XV. Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos

La técnica principal para el análisis del producto es la Difracción de Rayos-X por el método de polvos, que nos indica cuales fases cristalinas están presentes. Cada material cristalino presenta un patrón de Rayos-X característico el cuál sirve como una "huella digital" para su identificación. Este método nos sirve para verificar si la reacción está completa, por lo tanto, nos muestra si los reactivos originales han desaparecido, si hay productos no deseados en la reacción o intermediarios aun no formados.

El método de Difracción de Rayos-X de polvos nos permite conocer la composición de fases cristalinas existentes en la muestra; pero no da un análisis químico elemental completo del producto, si hay dudas sobre su composición química, entonces se requiere de técnicas analíticas adicionales como Fluorescencia de Rayos-X o Análisis de Absorción Atómica para determinar la composición química total.

a. Índices de Miller

Si en una red cúbica se hace referencia a los ejes de coordenadas x , y , z cuando son intersectados por un plano, es posible definir ese plano a través de sus intersecciones con los ejes. Un plano paralelo a uno de los ejes tiene su intersección en el infinito; para evitar la introducción del concepto de "infinito" y sus dificultades en el cálculo, se utilizan los recíprocos de las intersecciones, se eliminan fracciones y los números enteros resultantes son conocidos como "Índices de Miller" y se representan con los símbolos (hkl) , que sirven para establecer la localización y orientación de un plano. Es posible considerar al cristal como la repetición de planos reticulares paralelos, a una misma distancia interplanar d ; esta repetición es conocida como familia de planos (hkl) y es en éstas familias donde tiene lugar el fenómeno de la Difracción de Rayos-X.

b. Naturaleza y producción de los Rayos-X

Los Rayos-X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. También se originan mediante las transiciones electrónicas en los orbitales más internos de los átomos. De acuerdo a la longitud de onda, los Rayos-X se pueden clasificar en el intervalo de aproximadamente 10^{-5} a 100 \AA aunque para fines experimentales de 0.5 a 2.5 \AA es suficiente. El dispositivo común para generar la radiación x se le conoce como tubo de Rayos-X, que consta de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, al cuál también se le llama anticátodo o blanco y los más utilizados están hechos de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno. Los Rayos-X se generan en el punto de impacto de los electrones con el ánodo y son irradiados en todas direcciones.

Durante el impacto se producen dos tipos de espectros de Rayos-X: continuo y característico. En el espectro continuo la intensidad varía de manera continua con la longitud de onda y de forma análoga para cualquier metal del ánodo; posee un límite bien definido en el extremo de longitudes de onda mínimas de acuerdo con el voltaje aplicado. El espectro característico está formado esencialmente por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta. Se origina en el re-arreglo de los electrones del metal del ánodo, cuando uno de sus electrones, de las orbitas más internas ha sido expulsado. En el espectro característico de un elemento existen las líneas de las series K, L, M, etc. de acuerdo con las transiciones previstas por las Reglas de Selección; por ejemplo, la línea $K\alpha$, se debe a una transferencia de un electrón del nivel L al nivel K. El espectro se presenta después de un voltaje determinado y superpuesto al espectro continuo. En la mayoría de los experimentos de difracción se utilizan las líneas de emisión $K\alpha$ del elemento del ánodo. Para aislar la línea $K\alpha$ se usan filtros. Con un tubo de rayos-x con anticátodo de cobre, el elemento filtrante será una laminilla de níquel, la cual producirá el efecto de atenuar considerablemente el

espectro continuo y las líneas $K\beta$ del cobre permitiendo sólo el paso de las $K\alpha$, lo cual se debe a la atenuación que sufre un haz de Rayos-X al atravesar la materia.

c. Ley de Bragg

En la Ley de Bragg, se representa a los cristales contruidos por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes donde al incidir un haz monocromático de Rayos-X, ocurre el proceso de la difracción, el cual se representa muy apropiadamente por uno de "reflexión".

Los Rayos-X penetran bajo la superficie del cristal y los rayos "reflejados" de la familia de planos atómicos sucesivos, pueden estar o no en fase. La condición para lograr un máximo de intensidad reflejada es que la contribución de los planos sucesivos debe estar en fase. Si el espaciamiento interplanar se denomina d esta condición se expresa por:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \Theta \quad \{5\}$$

ecuación conocida como Ley de Bragg {5}, donde n =número entero, d =distancia interplanar, Θ =ángulo de Bragg y λ = longitud de onda de los Rayos-X incidentes.

d. Difractómetro de polvos

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

La radiación difractada recibida en el contador se transforma a pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de Intensidad vs. Ángulo de difracción, a la que se le denomina difractograma. El haz de radiación emitido por la fuente del tubo de Rayos-X, pasa a través de unas placas paralelas, una rejilla de divergencia e irradia la superficie plana del espécimen. Todos los rayos difractados en el ángulo de Bragg, por los cristalitas con la orientación adecuada, convergen en la rejilla receptora, en el conjunto de placas paralelas, en la rejilla de dispersión y en el detector.

e. Identificación de sustancias. Archivo de patrones de difracción de Rayos-X de polvos (Powder Diffraction File, PDF)

Este archivo es una colección de patrones de Difracción de Rayos-X producidos por polvos de fases puras. Estos patrones se presentan en formas de tablas de listados de distancias interplanares (d) y las intensidades relativas (I/I_0) características del compuesto; casi siempre se incluyen los Índices de Miller, parámetros de la celda unitaria, propiedades físicas y la referencia bibliográfica.

f. Principales aplicaciones de la Difracción de Rayos-X por el Método de Polvos

Identificación de sustancias cristalinas puras o en mezclas, determinación cuantitativa de fases cristalinas en mezcla, determinación de parámetros de celda unitaria, estudio de soluciones sólidas, determinación de diagramas de fases, estudio de transformaciones de fases a altas temperaturas, estudio de fases a bajas temperaturas, estimación de texturas, determinación del coeficiente de expansión térmico, medidas de tamaño de "cristalito", estudios a altas presiones, estudios de orden-desorden, determinación de estructura cristalina [8].

XVI. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

El análisis térmico puede ser definido como la medición de las propiedades físicas y químicas en función de la temperatura. En la práctica, sin embargo, el análisis térmico es usado sólo sobre ciertas propiedades específicas, como la entalpía, el calor específico, determinación de masa y el coeficiente de expansión térmico. Los usos del análisis térmico en el estado sólido pueden ser muchos y muy variados e incluyen el estudio de reacciones en estado sólido, la descomposición térmica, y las transiciones de fase, para obtener diagramas de fase.

El análisis térmico gravimétrico es una técnica para medir el cambio en el peso de una sustancia en función de la temperatura o el tiempo, los resultados usualmente aparecen como un registro continuo. La muestra pesada consiste de unos cuantos miligramos. Se calienta en una proporción constante en el intervalo de 1 a 20°C/min, y tiene un peso constante W_i , hasta que empieza a descomponer a una temperatura T_i . Bajo esas condiciones de calentamiento dinámico, la descomposición tiene lugar en un intervalo de temperaturas de T_i a T_f , entonces se observa una segunda meseta de peso constante encima de T_f el cuál corresponde al peso del residuo W_f . Los pesos W_i , W_f y la diferencia en peso Δw son las propiedades fundamentales de la muestra y pueden ser usados para los cálculos cuantitativos de los cambios composicionales. En contraste, las temperaturas T_i y T_f dependen de variables tales como la velocidad de calentamiento, la naturaleza del sólido, el tamaño de partícula, y la atmósfera en que se encuentre la muestra [9].

XVII. Refinamiento por el Método de Rietveld

Un refinamiento de Rietveld comienza por el planteamiento de una estructura modelo para la fase cristalina a investigar y la simulación en una computadora del patrón de difracción (punto a punto) que este material

produce en un experimento de difracción policristalina. Cuando se ha comprobado que el patrón modelado se parece cualitativamente al experimental, se desarrolla un cuidadoso proceso de variaciones sistemáticas en las características de la muestra y del experimento, se calculan los efectos de éstas variaciones sobre el patrón calculado de difracción y se va ajustando este proceso hasta lograr que el patrón simulado se parezca lo máximo posible al experimental. Se entiende que la estructura ha sido *refinada* cuando se ha llegado a un modelo que da lugar a un patrón calculado que satisface un criterio de convergencia por mínimos cuadrados con el patrón experimental.

La forma de modelar el patrón punto a punto a partir de una estructura ideal es la siguiente:

El conocimiento del grupo espacial y los parámetros reticulares conduce a generar la colección de picos que conforman el patrón. Por aplicación de la ley de Bragg, se obtiene de manera sistemática la lista de posiciones $2\theta_k$ de los picos posibles. Las intensidades integrales de todos los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos. Con ésta información, se selecciona una fórmula $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. Luego presentamos los modelos de forma de picos más empleados, los dos más sencillos son las campanas de Gauss y de Lorentz (la curva gaussiana crece algo más verticalmente que la lorentziana). La intensidad y_{ci} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta_i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado:

$$y_{ci} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad \{6\}$$

Las variables en {6} significan lo siguiente: s es un factor de escala; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_k es el factor de estructura (incluye los factores de temperatura de los diferentes átomos); $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de forma de los picos, centrada en el ángulo de Bragg $2\theta_k$; P_k describe la textura; A es el factor de absorción (constante en la geometría de

Bragg-Brentano) y finalmente y_{bi} es la intensidad del fondo en la posición $2\theta_i$. Naturalmente, la contribución del pico con máximo en $2\theta_k$ sólo es apreciable en posiciones cercanas a éste máximo.

La ecuación {6} resume la dependencia del patrón de difracción respecto de un número elevado de parámetros. El factor de estructura está determinado por las posiciones y los factores de dispersión de todos los átomos de la celda elemental, la función de forma de los picos depende del espectro energético del haz incidente, de la perfección y forma de los cristallitos y de un número de parámetros instrumentales. La idea general del refinamiento por mínimos cuadrados es como sigue, se calcula el residuo S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad \{7\}$$

En ésta expresión {7} y_i son las intensidades experimentales del patrón de difracción y w_i son los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente se adopta el criterio $w_i = 1/y_i$.

La cantidad S_y es una complicada función de todos los parámetros que dan lugar al patrón y_{ci} . El problema es encontrar los valores óptimos de todos éstos parámetros, de manera que S_y adopte el mínimo valor posible.

Para la minimización de S_y se requiere resolver un sistema de ecuaciones normales, lo que se hace mediante la inversión de una matriz normal de m por m elementos, donde m es el número de elementos a refinar. La función residuo no es lineal. Llegar a la respuesta real del problema de refinamiento depende fuertemente de que el modelo inicial esté suficientemente cerca de la solución para que los algoritmos conduzcan al mínimo global de S_y y no a un falso mínimo [10].

XVIII. Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

El espectro de infrarrojo surge a partir de los diferentes modos de vibración y rotación de una molécula. El espectro rotatorio puro de moléculas generalmente ocurre a longitudes de onda muy grandes. El infrarrojo corresponde a una longitud de onda (λ) de 1×10^{-3} a 7.8×10^{-7} m, por comodidad se subdivide en: infrarrojo lejano λ de 1×10^{-3} a 3×10^{-5} m, infrarrojo medio λ 3×10^{-5} a 3×10^{-6} m y el infrarrojo cercano λ de 3×10^{-6} a 7.8×10^{-7} m [11]. A longitudes de onda por debajo de 2.5×10^{-5} m la radiación tiene la suficiente energía para causar cambios en los estados vibracionales y rotatorios de la molécula, los cuales ocurren durante la absorción de la radiación.

Manipulación de muestras. Los materiales sólidos pueden ser manipulados de diversas maneras, una de las más usadas es la de la pastilla de bromuro de potasio, en la cual unos pocos miligramos del sólido son mezclados con aproximadamente 1 g de KBr, KCl o KI y posteriormente sometidos a una alta presión, para obtener un disco claro y casi transparente que entonces puede ser colocado en el haz infrarrojo [12].

Las absorciones en iones poliatómicos puede involucrar uno de los siguientes tipos de movimientos: (1) vibraciones internas, (2) oscilaciones torsionales de moléculas de agua en la muestra, y (3) vibraciones de la red. Las vibraciones internas de un ión poliatómico son esencialmente un efecto molecular. Algunas de estas vibraciones darán lugar a frecuencias características de los iones. La absorción de agua de vapor atmosférico es debido a transiciones rotatorias. En sólidos que contienen agua de cristalización las rotaciones se hacen más o menos dificultadas y son usualmente referidas como oscilaciones torsionales. Las bandas debidas al agua frecuentemente causan diversas complicaciones. Las vibraciones de red involucran movimientos rotacionales o traslacionales entre moléculas o iones en el estado cristalino y ocurren por encima de 300 cm^{-1} en compuestos inorgánicos. Ellos pueden aparecer encima de 300 como la suma y tonos de diferencia con frecuencias de vibración interna. Mas

específicamente, las vibraciones de red son movimientos traslacionales limitadas entre moléculas en una celda unitaria y las rotaciones intentadas de una molécula limitada en la red cristalina [13].

XIX. Técnicas de Microscopía

La observación de un sólido policristalino bajo el microscopio es necesaria cuando sus aplicaciones impliquen conocer el tamaño de grano, la forma, la distribución de tamaños, etc.

Distintas clases de microscopios están disponibles y pueden dividirse en dos grandes grupos: ópticos y electrónicos. Con los microscopios ópticos, las partículas menores a unos cuantos micrómetros de diámetro ($1\mu\text{m} = 10^4 \text{ \AA} = 10^{-3} \text{ mm}$) pueden observarse bajo una gran ampliación. El límite inferior se alcanza

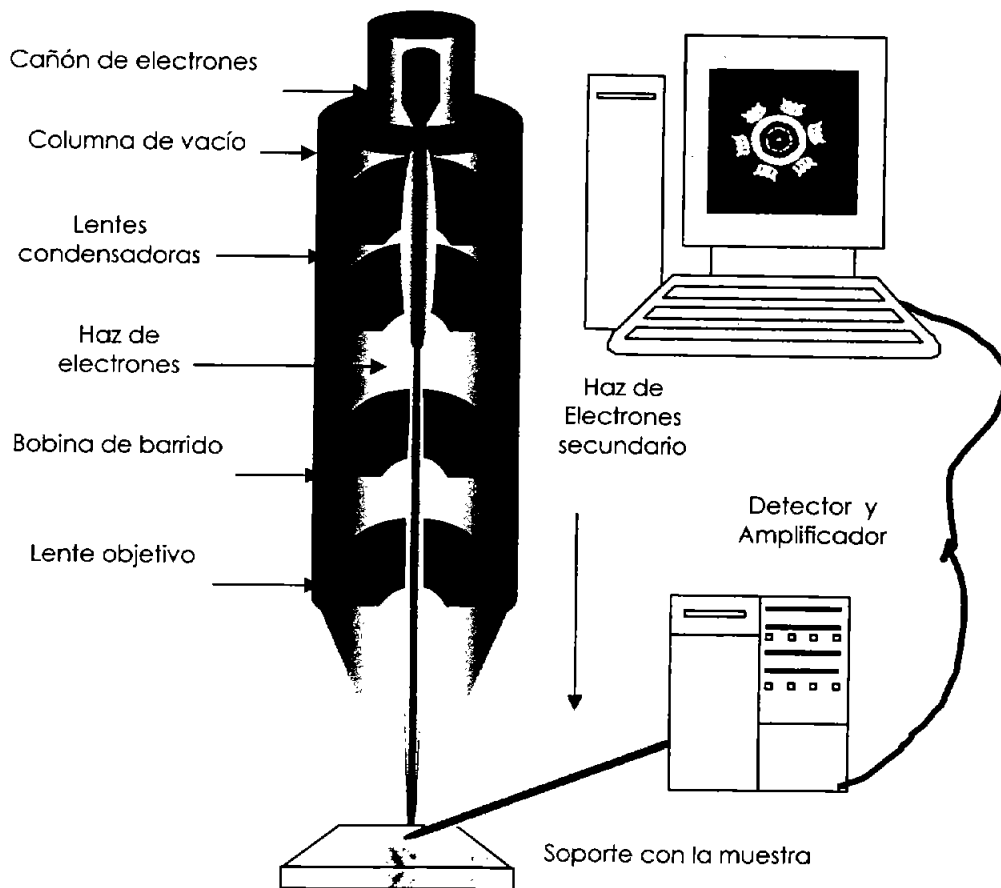


Fig. 8 Esquema de un Microscopio Electrónico

cuando el tamaño de partícula se acerca a la longitud de onda de luz visible, 0.4 a 0.7 μm . Para partículas de tamaño submicroscópico es esencial el uso del microscopio electrónico. Con ésta técnica es posible generar una imagen con rasgos de unos cuantos angstroms. Ambos microscopios, óptico y electrónico utilizan dos tipos de arreglos instrumentales en las cuales la muestra puede ser vista en transmisión (en donde el haz de luz o de electrones atraviesa la muestra) o en reflexión (el haz de luz o electrones es reflejado de la superficie de la muestra).

Es una técnica extremadamente versátil capaz de proveer información estructural con un amplio intervalo de amplificación. La microscopía electrónica de barrido (MEB) complementa a la microscopía óptica con los estudios de textura, topografía, y rasgos superficiales de los polvos o las piezas sólidas; los rasgos hasta en unas decenas de micrómetros en el tamaño pueden ser vistos, y debido a la profundidad del foco de los instrumentos del MEB, las imágenes obtenidas tienen una definición de calidad tridimensional.

a. Microscopio electrónico

Los microscopios electrónicos se diseñan en arreglo de reflexión o de transmisión. Para el análisis en transmisión, los especímenes son muy delgados de $\sim 2000\text{Å}$. Esto es porque los electrones interactúan fuertemente con la materia y son completamente absorbidos por partículas gruesas. La preparación de la muestra puede resultar difícil, especialmente si no es posible preparar hojas delgadas de metal. Se han usado técnicas de adelgazamiento como bombardeo de iones, pero no siempre resultan satisfactorios, especialmente con materiales cerámicos policristalinos. Existe el peligro de que el bombardeo de iones pueda conducir a la modificación estructural del sólido o que las diferentes partes del material pueden ser grabadas preferencialmente con el rayo de iones. Una posible solución es el uso de instrumentos de alto voltaje por ejemplo de 1 MV, entonces se pueden usar muestras más gruesas ya que el rayo es más penetrante. Además, la cantidad de fondo dispersado se reduce y se puede

obtener una alta resolución. Alternativamente, si el sólido a examinar puede ser compactado en un polvo fino entonces algunas de las partículas menores resultantes deberían ser lo bastante delgadas para ser vistas en transmisión.

Con los instrumentos de reflexión, el grosor de la muestra no es un problema y no se requieren de métodos especiales en la preparación de la muestra, algunas veces solo es necesario cubrirla con una capa delgada de metal, especialmente si la muestra es un conductor eléctrico pobre, para prevenir el desarrollo de carga sobre la superficie de la muestra. El principal instrumento de reflexión es el microscopio electrónico de barrido (MEB) que cubre el intervalo de amplificación entre el límite de baja resolución de la microscopía óptica ($\sim 1 \mu\text{m}$) y el límite superior práctico de trabajo del microscopio electrónico de transmisión (TEM) ($\sim 0.1 \mu\text{m}$), aunque, es factible que el MEB pueda usarse en el estudio de la estructura sobre un intervalo mucho más amplio $\sim 10^{-2}$ a $\sim 10^2 \mu\text{m}$. Algunos instrumentos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen la misma característica de valor adicional de proveer un análisis elemental de la composición de la muestra. Mediante un barrido de longitudes de onda (dispersión de longitud de onda, DL) o de energía (energía dispersiva, ED) de los Rayos-X característicos emitidos es posible identificar los elementos presentes. Con un procedimiento adecuado de calibración, se puede hacer un análisis químico cuantitativo elemental. Sólo elementos más pesado que el sodio (e incluyéndolo) pueden ser determinados, elementos mas ligeros no dan espectros de Rayos-X significativos. Este análisis se realiza en un dispositivo llamado análisis por dispersión de energía (Energy Dispersive Scattering, EDS) [14].

b. Forma y tamaño de partícula, textura y detalles superficiales

La microscopía electrónica, especialmente MEB, es valiosa para la inspección de materiales bajo una gran amplificación y provee información de tamaños de partículas y formas, los resultados complementan aquellos obtenidos por la microscopía óptica proporcionando la información submicroscópica de las partículas.

ANTECEDENTES

• ANTECEDENTES

I. Electrólitos sólidos

Son óxidos complejos con altas conductividades iónicas, de cationes o aniones pero por lo regular no de ambos, y con conductividad eléctrica insignificante. Ellos son el equivalente en el estado sólido a las sales fundidas o los electrólitos fuertes líquidos. A los electrolitos sólidos, para los cuales el número de transporte iónico es la unidad, hay una familia de materiales que exhiben conductividades, iónica y electrónica, éstos se conocen de diversas maneras: conductores mixtos, materiales de intercalación o electrodos de solución sólida [14].

II. Estructura tipo Sal de Roca

Los tipos de estructuras formadas cuando dos o más cationes ocupan los sitios del sodio en la celda unitaria del NaCl de una manera no-estadística son revisadas con referencia al arreglo de los cationes en las capas de empaquetamiento cerrado octaédrico y el arreglo del cation en la subcelda de NaCl. La estructura tipo NaCl o sal Gema es una de las más comunes y las estructuras adoptadas mejor conocidas por compuestos de composición AX. El catión A, es a menudo o un metal alcalino, un alcalinotérreo o un catión de la serie de transición y X es comúnmente un óxido, un sulfuro o un haluro. Los cationes son coordinados octaédricamente por los aniones, como los son los aniones por los cationes, en términos de una descripción de la estructura poliedral, ambos juegos de contra-iones están distribuidos en la red tridimensional de un octaedro compartiendo la arista. La estructura tipo sal de gema es la única desplegando la coordinación del octaedro regular para cationes y aniones [15].

III. Consideraciones generales

El tamaño de los aniones o cationes ponen un límite superior y más bajo en su ambiente de coordinación y, por lo tanto, en el tipo de estructura que se adopta. El tamaño de los iones que son apropiados para una estructura en particular puede, en una primera aproximación ser determinado por la geometría y expresado por las reglas de proporción de radios. La estructura del NaCl se forma a menudo cuando pequeños cationes ocupan las vacancias octaédricas entre las capas de aniones de un empaquetamiento cúbico compacto. De la misma manera, pequeños aniones pueden ocupar los huecos octaédricos en un arreglo catiónico de empaquetamiento compacto. Cuando los contra-iones son de tamaño similar, se puede formar la estructura de NaCl o CsCl. Si los aniones (o



Fig. 9 Patrones de ordenamiento catiónico adoptados entre capas de empaquetamiento compacto de oxígeno en fases de sal de roca AsBO_6 . Los cationes A se muestran como esferas verdes y los cationes B como esferas azules.

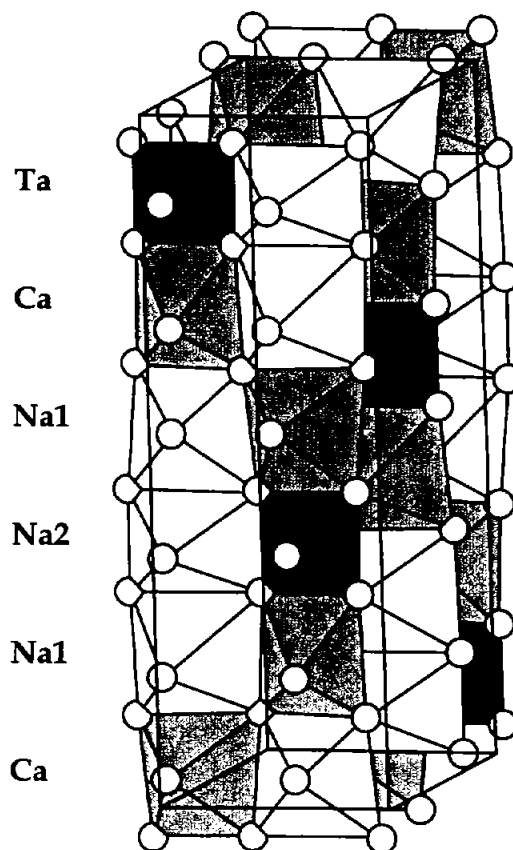


Fig. 10 Estructura del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ que muestra los octaedros de los cationes con oxígeno.

los cationes) no es posible empaquetarlos de manera compacta, entonces la estructura es a veces finalmente una estructura eutéctica. Muchas fases de sal de gema, como el BaO y SrO, son eutécticas en la naturaleza. En general, si se supone a los átomos como esferas incompresibles, la estructura del NaCl es la más favorable para una composición AX con radio del catión r_A y el radio del anión r_X , limitada por la relación $0.42 \leq r_A/r_X \leq 0.72$. Si $r_A/r_X = 0.42$, las capas del anión se empaquetan más compacto pero para grandes valores, la estructura formada es eutéctica si los aniones no están en contacto. La relación anterior se aplica igualmente bien a la proporción inversa, r_X/r_A , en el que los cationes forman un empaquetamiento compacto más íntimo para $r_X/r_A = 0.42$. Sin embargo, aunque la regla de proporción de radios proporciona las pautas útiles como una primera aproximación, la noción de que los radios son fijos es ahora ampliamente descartada. Diferente, pero en si mismo consistente, las tablas de radios iónicos son disponibles y muestran, por ejemplo, que el radio de un ión dado varía con el número de coordinación [14].

IV. Compuestos de interés relacionados

El óxido complejo $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ presenta una superestructura de sal de Gema en la cuál los tres cationes están completamente ordenados Fig. 9, o como el Li_5ReO_6 . Esta estructura es isoestructural a la estructura del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ Fig. 10, a pesar de las diferencias en el tamaño de radios de Li/Na y de Ni/Ca. El estudio del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ parte del conocimiento de un compuesto isoestructural, el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ del cual se sabe presenta propiedades de conducción iónica. Éste compuesto a su vez, fue sintetizado a partir de una serie de compuestos análogos del tipo $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ (donde $M = \text{Mg, Co, Ni}$; $X = \text{Nb, Ta}$), pero a diferencia del anterior, éstos no presentan conducción iónica, sin embargo todos presentan estructura derivada de la estructura tipo sal de Gema.

La síntesis del óxido $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ se realizó por el Método Tradicional Cerámico en Estado Sólido, utilizando los siguientes reactivos: óxido de tántalo (Ta_2O_5), carbonato de sodio (Na_2CO_3), y carbonato de calcio (CaCO_3). La

síntesis se realizó a una temperatura de 1273 K (1000°C). Es de resaltar que para ésta síntesis se utilizó un exceso de carbonato de sodio, ya que se reporta la cantidad de reactivos en la relación de 6:3:1 para los átomos de Na:Ca:Ta respectivamente [1], aunque no hacen la aclaración de que hay una pérdida de Na durante la reacción.

Datos cristalográficos del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$:

Grupo espacial: Ortorrómbico Fddd (70)

$M_r = 426.08$

$a = 6.5948 (17) \text{ \AA}$

$b = 9.493 (3) \text{ \AA}$

$c = 19.640 (5) \text{ \AA}$

$V = 1229.5 (6) \text{ \AA}^3$

$Z = 8$

$D_x = 4.604 \text{ Mg/m}^3$

Se tiene conocimiento de otro compuesto de fórmula $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ con dos grupos espaciales diferentes y que también presentan propiedades de conductividad iónica [16] y [17]:

Datos cristalográficos del $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$:

Grupo espacial: Ortorrómbico Immm (71)

$M_r = 705.78$

$a = 3.885 (3) \text{ \AA}$

$b = 3.884 (3) \text{ \AA}$

$c = 36.15 (3) \text{ \AA}$

$V = 545.5(7) \text{ \AA}^3$

$Z = 2$

$D_x = 4.297 \text{ Mg/m}^3$

Grupo espacial: Ortorrómbico Bb2₁m (36 Cmc2₁)

$M_r = 705.75$

$a = 5.474 (3) \text{ \AA}$

$$b = 5.510 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 36.150 (10) \text{ \AA}$$

$$V = 1090.3(9) \text{ \AA}^3$$

$$Z = 4$$

$$D_x = 4.299 \text{ Mg/m}^3$$

Los monocristales de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ con el grupo espacial $Immm$ y $Bb2_1m$ fueron crecidos por la técnica de flujo, partiendo de los polvos de Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , CaCO_3 y Nb_2O_5 y calentados en un crisol de platino a 1100°C por 10 horas y enfriados a 5°C por hora. Estos dos polimorfos presentan propiedades de conducción iónica.

REACTIVOS, MATERIAL
Y EQUIPO

• **REACTIVOS, MATERIAL Y EQUIPO**

Los reactivos, material y equipo utilizados en este trabajo se enlistan a continuación en la siguiente tabla:

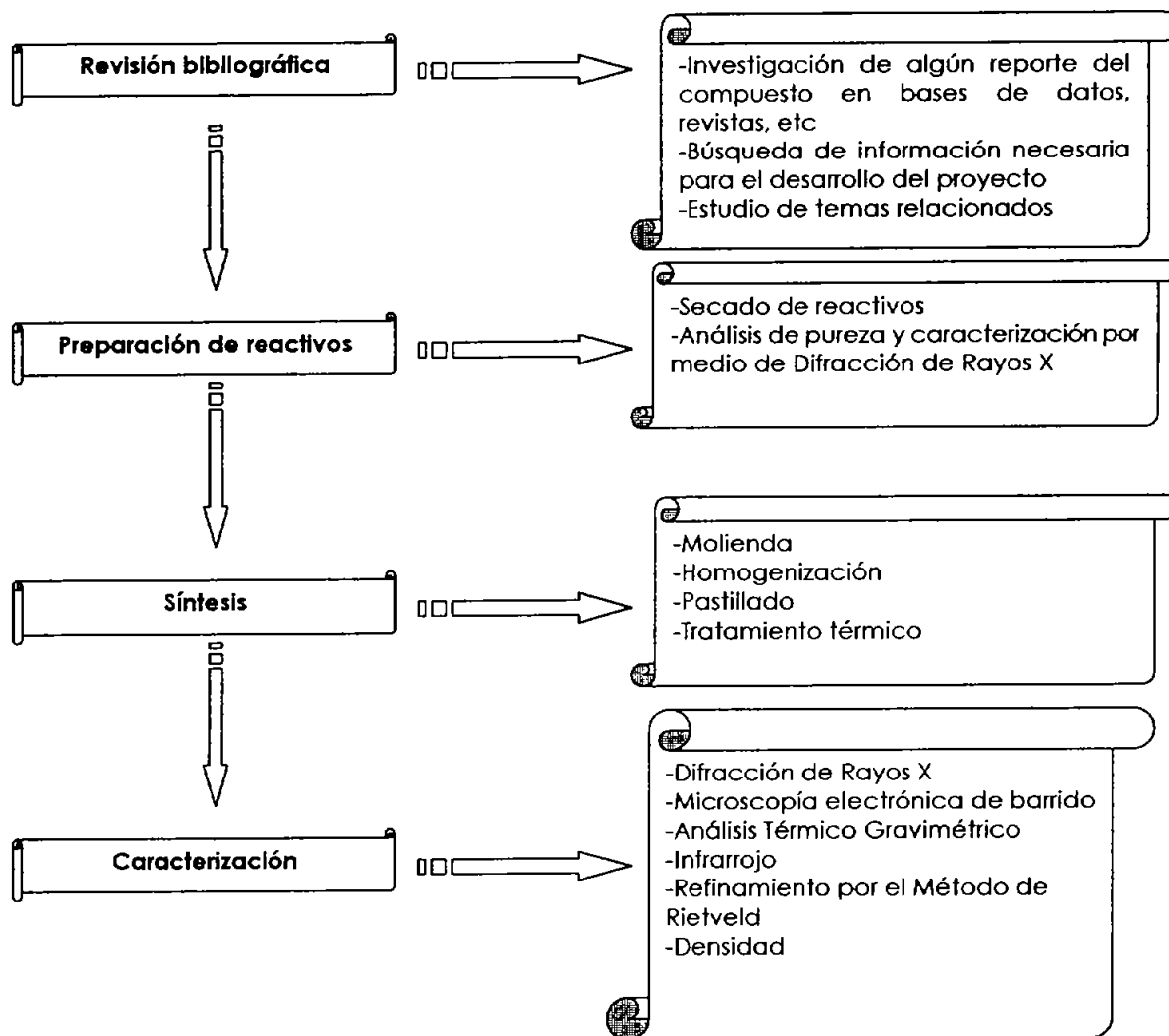
Tabla 1 Reactivos, Material y Equipo.

Reactivos
Nb ₂ O ₅ . Aldrich, 99.9% pureza
Na ₂ CO ₃ anhidro. Baker, 99.9% pureza
CaCO ₃ . Merck, 99.9% pureza
Material
Crisol de alúmina
Mortero de Ágata con pistilo
Espátula
Pinzas para crisol
Guantes de asbesto
Piseta
Lámina de oro
Pastilladora
Desecador
Equipo
Prensa OSYMA
Balanza analítica digital OERTLING NA164
Mufia LINDBERG
Horno LINDBERG
Microscopio de Barrido: LEICA, Stereoscan 440; Sonda Pentafet Link Oxford
Microscopio de Transmisión: JEOL, JEM-1200EX
Infrarrojo: PERKIN ELMER 1605
Difracción de Rayos X: SIEMENS D5000
Análisis Termico Gravimétrico: Equipo TA Instruments, 1660 DTA, DSC 2910 Modulated DSC.

PROCEDIMIENTO
EXPERIMENTAL

• **PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

En el siguiente diagrama de flujo se resume el procedimiento del proyecto:



I. Diseño del experimento

De la búsqueda en diversas bases de datos de alguna referencia de la síntesis del óxido $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ se encontró que no se ha reportado. Sabiendo que no se tiene conocimiento del compuesto se recopila la información necesaria para llevar a cabo su síntesis. Con los valores de los datos cristalográficos del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ se generó una estructura y un patrón de difracción teórico para el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$. (Fig. 11 y 12)

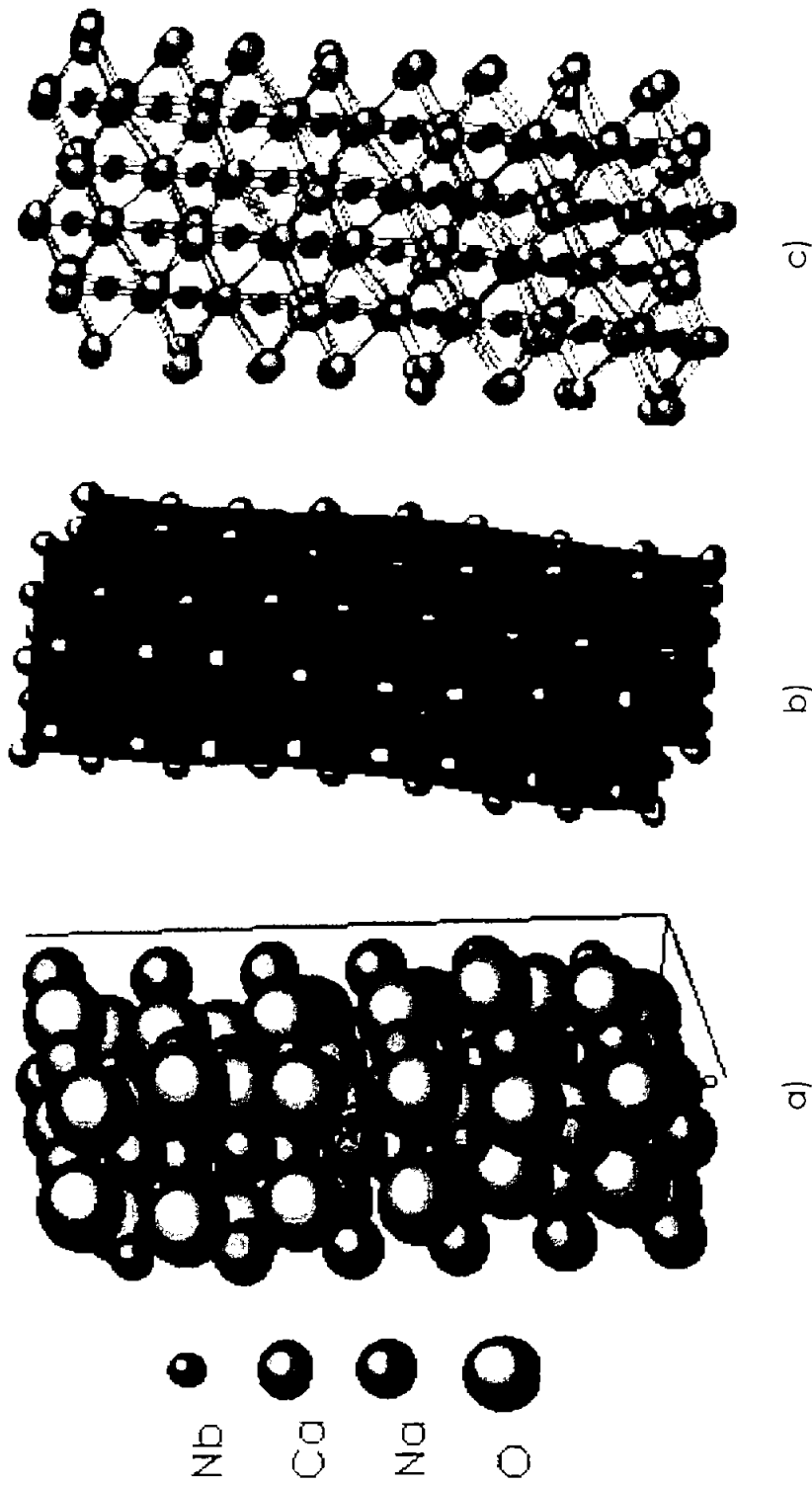


Fig. 11 Estructura teórica del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ representada en forma de a) esferas, b) poliedros y c) esferas y barras.

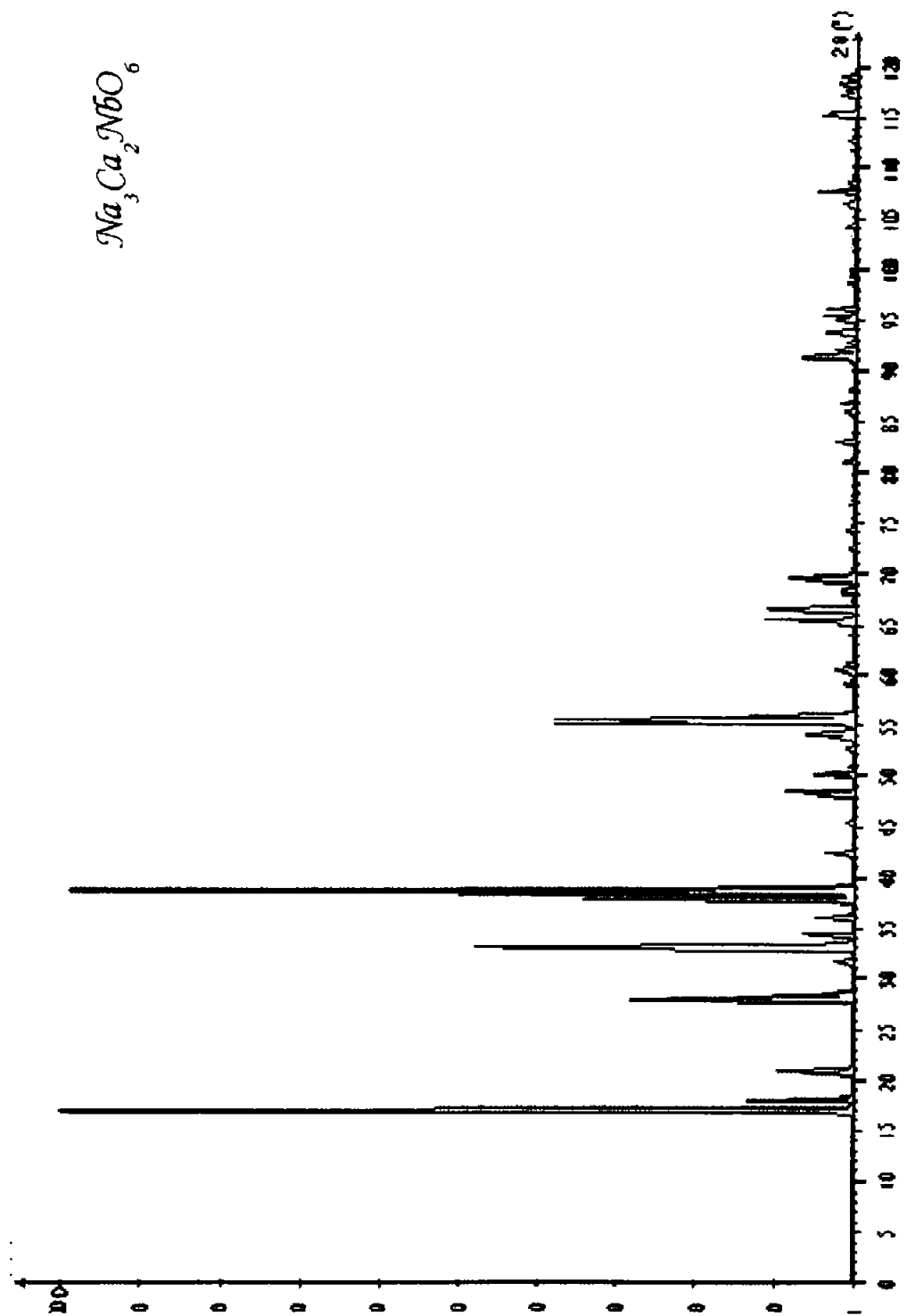


Fig. 12 Patrón de difracción De Rayos-X Teórico para el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

II. Síntesis

Consideremos la reacción de Na_2CO_3 con CaCO_3 y Nb_2O_5 en una proporción molar de 3:2:1 para obtener $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

a. Reactivos

Para sintetizar el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ se utilizaron los siguientes reactivos: Óxido de Niobio (Nb_2O_5) Aldrich (99.9% pureza), Carbonato de sodio (Na_2CO_3) anhidro Baker (99.9% pureza), Carbonato de calcio (CaCO_3) Merck (99.9% pureza). Los reactivos fueron sometidos a un tratamiento térmico (200°C durante 2 horas) para eliminar el agua que pudieran contener. Posteriormente fueron analizados mediante Difracción de Rayos-X de polvos para determinar su identidad y su pureza (A1).

Una vez analizados y preparados para la síntesis cada uno de los reactivos se hacen los cálculos para pesar las cantidades de reactivos necesarias para la reacción de acuerdo a la siguiente estequiometría:

Tabla 2 Reacción

Reacción	$3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4 \text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6 + 7 \text{CO}_2$				
Peso Molecular	105.9880	100.0880	265.8070	338.0800	44.0090
Mol	3×10^{-2}	4×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	7×10^{-2}
Peso (g)	3.1796	4.0035	2.6580	6.7606	3.0806

b. Mezclado

Cuidadosamente pesados, los reactivos se mezclan en un mortero de ágata adicionando un poco de acetona como vehículo para facilitar la homogenización. Se permite evaporar completamente la acetona antes de colocar el polvo dentro de un crisol de alúmina para llevar a cabo el tratamiento térmico.

c. Tratamiento térmico

Las condiciones óptimas encontradas son : una descarbonatación realizada en varias etapas, 700°C 24 horas, 730°C 24 horas, 760°C 24 horas, 790°C 24 horas. La muestra ya descarbonatada se saca del horno, se muele en el mortero de ágata y se comprime el polvo para formar una pastilla con la ayuda de un dado y una prensa a una presión de aproximadamente 1200 lb ft/in² o 85 kg f/cm². Se coloca la muestra sobre una lámina de oro y ésta a su vez dentro de un crisol de alúmina, y se lleva a una temperatura de 820°C durante 48 horas.

d. Caracterización

Los métodos y sus respectivos equipos utilizados para analizar el producto son los siguientes:

Análisis Térmico Gravimétrico (TGA). Equipo TA Instruments, 1660 DTA, DSC 2910 Modulated DSC.

Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos. Equipo SIEMENS D5000. con monocromador de grafito la medición del generador de rayos x fueron de 20 mA y 40 kV. El rango 2θ de medición registrado fue de 10 a 120° en modo de barrido por etapas 0.02° por segundo, $k\alpha$ de Cu ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)

Análisis por microscopia electrónica de barrido (MEB) se utilizo un equipo de marca LEICA modelo Stereoscan 440, y una sonda acoplada Pentafet Link Oxford. Condiciones de trabajo: wd=25, V=2000kV, corriente=1000pA.

El microscopio electrónico de transmisión (MET) utilizado es de marca JEOL, modelo JEM-1200 EX. Las condiciones de trabajo fueron: voltaje=120 kV, corriente=70-80mA.

El equipo utilizado para el análisis de Infrarrojo (IR) es de marca PERKIN ELMER, modelo 1605. El espectro de infrarrojo (IR) fue medido en un rango de 400 a 4000 cm^{-1} , usando pastillas de KBr hechas a partir de una mezcla con la muestra del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, el grosor de la pastilla varía entre 0.5 y 0.6 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

• RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis del nuevo óxido $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ resultó ser un poco complicada, y amerita explicarla detalladamente.

I. Síntesis

La cantidad de producto obtenida y las condiciones óptimas de reacción encontradas experimentalmente son:

Tabla 3 Cantidad de reactivos y productos

Reacción	$3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4 \text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6 + 7 \text{CO}_2$				
Peso inicial(g)	3.1298	3.9408	2.6163	---	---
Peso final (g)	---	---	---	6.1396	3.5435

Condiciones de reacción:

Descarbonatación: 700°C 24hrs, 730°C 24hrs, 760°C 24 hrs y 790°C 24hrs.

Reacción: 820°C 48hrs.

Observaciones: sólido policristalino de color blanco.

Peso total inicial: 9.6831 g

Peso total final: 6.1396 g

Peso perdido: 3.5435 g

El peso total final corresponde al 63.3804% en peso del producto, un 5.3164% menos de lo esperado.

Una de las características a resaltar durante la investigación, fue el hecho de que la síntesis del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ es afectada por la presencia de más de una fase cristalina del Nb_2O_5 . El reactivo comercial utilizado inicialmente era una mezcla de dos fases, una ortorrómbica con grupo espacial Pbam (55) y PDF#30-873, y otra fase de la cual solo se conoce el PDF#32-711, sin embargo no se tienen los datos cristalográficos. De éste reactivo se obtenía un producto que al ser

analizado por DRX mostraba un patrón de una gran cantidad de picos de difracción de las cuales ninguna correspondía al patrón de $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ Fig 12. Posteriormente, se utilizó un reactivo que sólo contuviera una fase, la ortorrómbica mejorando sustancialmente la reacción, obteniéndose un patrón de difracción con menos picos, y muy parecido al predicho.

Se encontró en la literatura que los reactivos más comúnmente utilizados y los más baratos en la química del Niobio son los es el óxido de Niobio (V), Nb_2O_5 , el cual es muy poco reactivo, los óxidos de Niobio hidratados se obtienen como precipitados blancos con una cantidad de agua indeterminada $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, llamados ácidos nióbicos, que son más reactivos que el anhídrido Nb_2O_5 , y se disuelven en soluciones acuosas de NaOH, ácido oxálico, ácido tartárico y otros. Una considerable cantidad de investigaciones ha sido dedicada a la síntesis de una gran variedad de óxidos de Niobio, usando los métodos cerámicos convencionales y otros procedimientos químicos. Los óxidos de Niobio (V) siempre son los reactivos utilizados para síntesis a altas temperaturas. El óxido de Nb_2O_5 tienen una cristalografía muy complicada y presenta diversos polimorfos. Se ha encontrado que los sólidos usados comercialmente son una mezcla de formas donde los principales componentes han sido identificados por Difracción de Rayos-X como una fase ortorrómbica a baja temperatura y una fase M. La reactividad de las diferentes formas no es la misma, por lo que las reacciones no son completas y varían con las condiciones experimentales. (los compuestos obtenidos con Nb_2O_5 sin reaccionar con KOH son muy similares) presentan bandas en IR cerca de 827,710 y 513 cm^{-1} con varios picos débiles y pobremente resueltos en la zona de mayor longitud de onda. La insolubilidad de las diferentes formas del pentóxido de niobio en ácidos y bases acuosos comunes han sido reconocidos a lo largo de muchos años como la característica común de éstos compuestos [18].

La descarbonatación se realizó en varias etapas debido a que no se puede eliminar el CO_2 a una temperatura muy alta, existiendo la posibilidad de que se revierta, por ello se aumenta la temperatura gradualmente hasta que se

elimine la mayor cantidad de CO₂ posible, siendo las mejores condiciones de descarbonatación las ya mencionadas en el procedimiento experimental en la sección del tratamiento térmico. El uso de la lámina de oro es importante durante la síntesis, no es atacada por el producto como sucedió con una lámina de platino, un crisol y una navecilla de alúmina.

La síntesis mostró ser favorable con la descarbonatación ya mencionada y una temperatura de reacción de 820°C. Desde 1000°C se intentó la obtención del nuevo óxido Na₃Ca₂NbO₆, disminuyendo gradualmente hasta encontrar las condiciones óptimas.

Una pérdida de peso adicional a la esperada aparecía cuando la temperatura de síntesis era mayor a los 820°C, e incluso a esa temperatura, si el tiempo de calentamiento era mayor a las 48 horas. Esta pérdida se encontró al pesar la muestra después de la síntesis, en las condiciones ya descritas y se comprobó en el análisis químico elemental, en donde al calcular la cantidad de Sodio esta resultó ser menor a la esperada, e inclusive también la cantidad de Calcio está por debajo de lo deseado, de acuerdo a lo calculado, la estequiometría encontrada es Na_{2.36}Ca_{1.85}NbO₆.

Se puede explicar esa disminución de peso inesperada a la pérdida de sodio en forma de óxido, probablemente porque el tamaño del catión Ca²⁺, considerablemente mayor al del Na⁺, impide el acomodo de éste último, facilitando así su escape al no encontrar su lugar en la red cristalina. Se ha encontrado que el Na⁺ forma compuestos no estequiométricos debido a que escapa de la mezcla durante el calentamiento a altas temperaturas, lo cuál tiene una gran repercusión en la estructura y las propiedades del compuesto. En algunos casos es difícil controlar la cantidad del Na⁺ presente en el compuesto durante las síntesis con técnicas convencionales, lo cual resulta en una gran deficiencia del Na⁺ como resultado, lo cuál se comprueba en un estudio realizado para la síntesis de Na_xCoO₂ [19]. La temperatura de descomposición

para el Na₂O es de 1132°C [20], que se puede abatir al estar mezclado con otros compuestos.

II. Densidad

La densidad teórica se calcula de la siguiente manera:

$$D=(PM)(Z)/(V)(N)$$

Átomos por celda unitaria del Na₃Ca₂NbO₆:

Na ⁺	3	24
Ca ²⁺	2	16
Nb ⁵⁺	1	8
O ²⁻	6	48
Total		96

$$PM=338.08 \text{ g/mol}$$

$$Z= 8$$

$$V= 1226.916\text{Å}^3$$

$$N= 1.0622 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}$$

$$D=(338)(8)(1.66)/1226.916=3.6593 \text{ g/cm}^3$$

La densidad del Na₃Ca₂NbO₆ experimentalmente se determinó con un picnómetro marca Unadjusted de 10 ml. Se peso el picnómetro vacío, perfectamente limpio y seco. Después se pesó el picnómetro con CCl₄ (Merck 212480N) en este caso el picnómetro se lleno hasta el comienzo del esmeril y colocando el tapón hasta que el CCl₄ cubra el canal del capilar del tapón cuidando que no se sobrepase. Posteriormente la muestra perfectamente molida se pesa junto con el picnómetro, para finalmente, introducir el picnómetro con la muestra y el CCl₄ en un desecador al vacío durante 12 horas para extraer las burbujas de aire que pudiese contener para poder pesarlo por ultima vez. Cada

uno de estos pasos se realizó 5 veces para poder obtener un promedio y minimizar el error experimental. Con los datos obtenidos se determinó la densidad experimental con la ayuda de las siguientes relaciones:

$$\text{Peso del picnómetro vacío} = X_v$$

$$\text{Peso del picnómetro mas muestra} = X_{pm}$$

$$\text{Peso del picnómetro mas CCl}_4 = X_{pCCl_4}$$

$$\text{Peso del picnómetro mas muestra mas CCl}_4 = X_{pmCCl_4}$$

$$\text{Masa de la muestra } M = X_{pm} - X_v$$

Tabla 4 Peso del picnómetro, muestra y CCl₄.

	X_v	X_{pm}	X_{pCCl_4}	X_{pmCCl_4}
1	14.1079	14.4717	30.1772	30.3612
2	14.1077	14.4721	30.1838	30.3594
3	14.1078	14.4718	30.1826	30.3660
4	14.1077	14.4720	30.1816	30.3757
5	14.1079	14.4719	30.1810	30.3643
Promedio x:	14.1078	14.4719	30.1812	30.3653
Desviación estándar	0.0001	0.00015811	0.0024956	0.00634957

$$M = 14.4719 - 14.1078 = 0.3641$$

$$V_1 = X_{pCCl_4} / \rho_{CCl_4}$$

$$30.1812 / 1.584 = 19.0537$$

$$V_2 = X_{pmCCl_4} - M / \rho_{CCl_4}$$

$$30.3653 - 0.3641 / 1.584 = 18.9401$$

$$\rho_{exp} = M / V_1 - V_2 = \text{masa muestra} / \text{volumen muestra}$$

$$\rho_{\text{exp}} = 0.3641 / (19.0537 - 18.9401) = 3.2065$$

Como se puede apreciar, la densidad calculada teóricamente (3.6593 g/cm³) difiere de la densidad experimental (3.2065 g/cm³) en un valor de 0.4528, que corresponde a una diferencia de 12.3740%, lo cual se atribuye a la pérdida de sodio durante la reacción a 820°C y a que siempre quedan burbujas de aire en los granos de la muestra mientras se mide la densidad con el CCl₄.

I. Análisis Térmico Gravimétrico (ATG)

Partiendo de la mezcla ideal, se calcularon las cantidades de $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ que se deben de obtener y de la pérdida de CO_2 después del tratamiento térmico para la descarbonatación y la reacción, las cuáles serán comparadas con las obtenidas del ATG (G.1):

Tabla 5

Reacción	$3 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 4 \text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6 + 7 \text{CO}_2$				
Peso Molecular	105.9880	100.0880	265.8070	338.0800	44.0090
Mol	3×10^{-2}	4×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-2}	7×10^{-2}
Peso (g)	3.1796	4.0035	2.6580	6.7606	3.0806
Porcentaje	32.3090	40.6810	27.0089	68.6969	31.3030

El porcentaje de pérdida de peso en relación al producto y subproductos con respecto a los reactivos que se pierden es el siguiente:

Tabla 6

	H_2O	CO	CO_2	Na_2O
Peso molecular(g/mol)	18.0159	28.0100	44.0098	61.9790
Porcentaje	1.8290	2.8461	4.4719	6.2978

De acuerdo Análisis Térmico Gravimétrico, se tienen las siguientes pérdidas a las respectivas temperaturas:

Tabla 7

Temperatura (°C)	Porcentaje en peso	Peso (mg)
<119	100	0.226220
119	95.62	0.216311
460	93.49	0.211493
718	72.03	0.162946

791	68.19	0.154259
846	66.38	0.150164

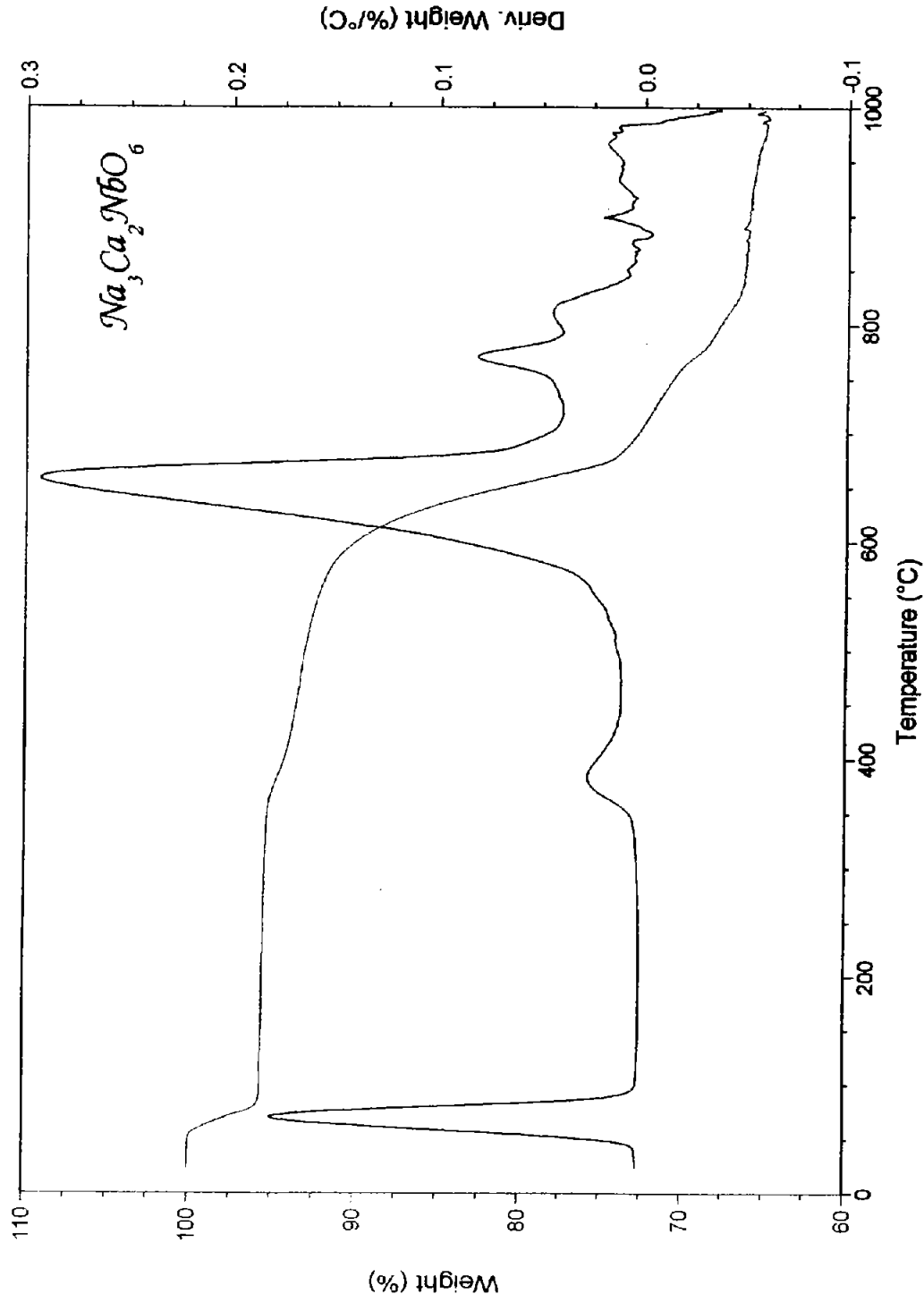
De acuerdo a los cálculos previos, las dos primeras pérdidas en peso corresponden al H₂O de hidratación que se pudo haber adquirido durante el proceso de síntesis. La pérdida de peso a 718 y 791°C corresponden al CO y CO₂ respectivamente y son exactamente el valor esperado según los cálculos previos. Una vez descartado el peso perdido debido al H₂O, se obtiene un peso de 0.145858 mg que corresponde exactamente al 68.9661% en peso, que es el porcentaje en peso ideal calculado para la obtención del Na₃Ca₂NbO₆.

Tabla 8

Temperatura (°C)	Porcentaje en peso	Peso (mg)
<119	100	0.211493
718	68.9661	0.145858
791	31.3038	0.066205

La pérdida a 846°C es adicional a lo esperado y corresponde al Na en forma de Na₂O que se escapa durante el tratamiento térmico.

En la gráfica del ATG se puede apreciar que a una temperatura de aproximadamente 820°C comienza la pérdida del Na₂O.



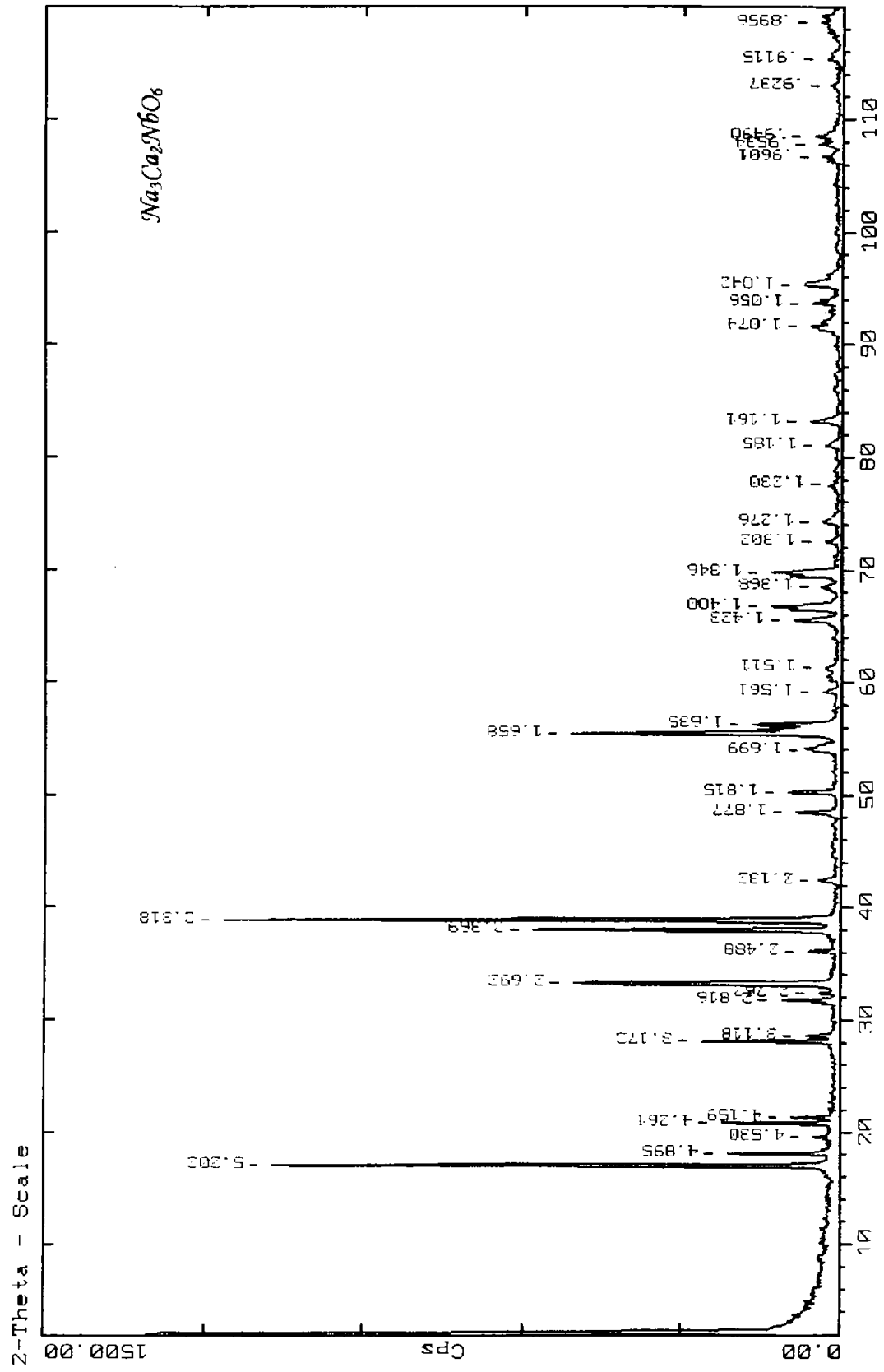
G. 1 Gráfica Análisis Térmico Gravimétrico del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

II. Difracción de Rayos-X (DRX)

El patrón de difracción teórico generado a partir de los datos cristalográficos del óxido $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$ fue la guía de la reacción, al comparar el difractograma del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ con el teórico, se sabía si la reacción estaba completa, o aún estaban presentes los reactivos e incluso si se formaban compuestos adicionales produciendo una impureza. La semejanza de ambos patrones de difracción fue la pauta a seguir para decidir que la reacción estaba completa.

Con el análisis de Rayos X (G. 2) comprobamos que la estructura del nuevo óxido pertenece a un sistema cristalino ortorrómbico, y el grupo espacial es Fddd (70), tal como se esperaba. Ésta es una estructura tipo sal de gema en donde los cationes ocupan el centro de un octaedro con oxígenos ocupando los vértices.

El patrón de difracción experimental muestra picos muy pequeños, aproximadamente cuatro, los cuáles se consideran como una impureza producida por una fase con estequiometría diferente al $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ que se produce durante la reacción, ésta fase se genera probablemente por la pérdida de sodio a una temperatura mayor de 820°C , la cuál parece ser el límite de transición de fases. Al ser los picos de ésta impureza muy pequeños se considera que no está presente en gran cantidad por lo cual el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ es la fase predominante siendo el difractograma experimental representativo del compuesto.



G. 2 Patrón de Difracción de Rayos-X experimental

III. El Método de Rietveld

El patrón de difracción de Rayos X se ajustó con ayuda del método de Rietveld, con el programa FullProf, el cuál permite modelar patrones teóricos y refinar estructuras a partir de datos experimentales. Los parámetros que se refinaron son el cero del goniómetro, el factor de escala, los coeficientes de fondo, los parámetros de red, las coordenadas cristalográficas, las ocupaciones de los átomos, y los factores de temperatura. Como resultado del refinamiento se obtiene lo siguiente:

Factores de fiabilidad para los puntos con contribuciones de Bragg para el patrón de difracción del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$:

Rp: 11.0 Rwp: 13.6 Rexp: 9.32 Chi2: 2.13
 Dev: 2.345 Chi2 global: 2.64 Bragg R-factor: 4.21
 Rf-factor: 3.52 Vol: 1226.916(0.018) Å³

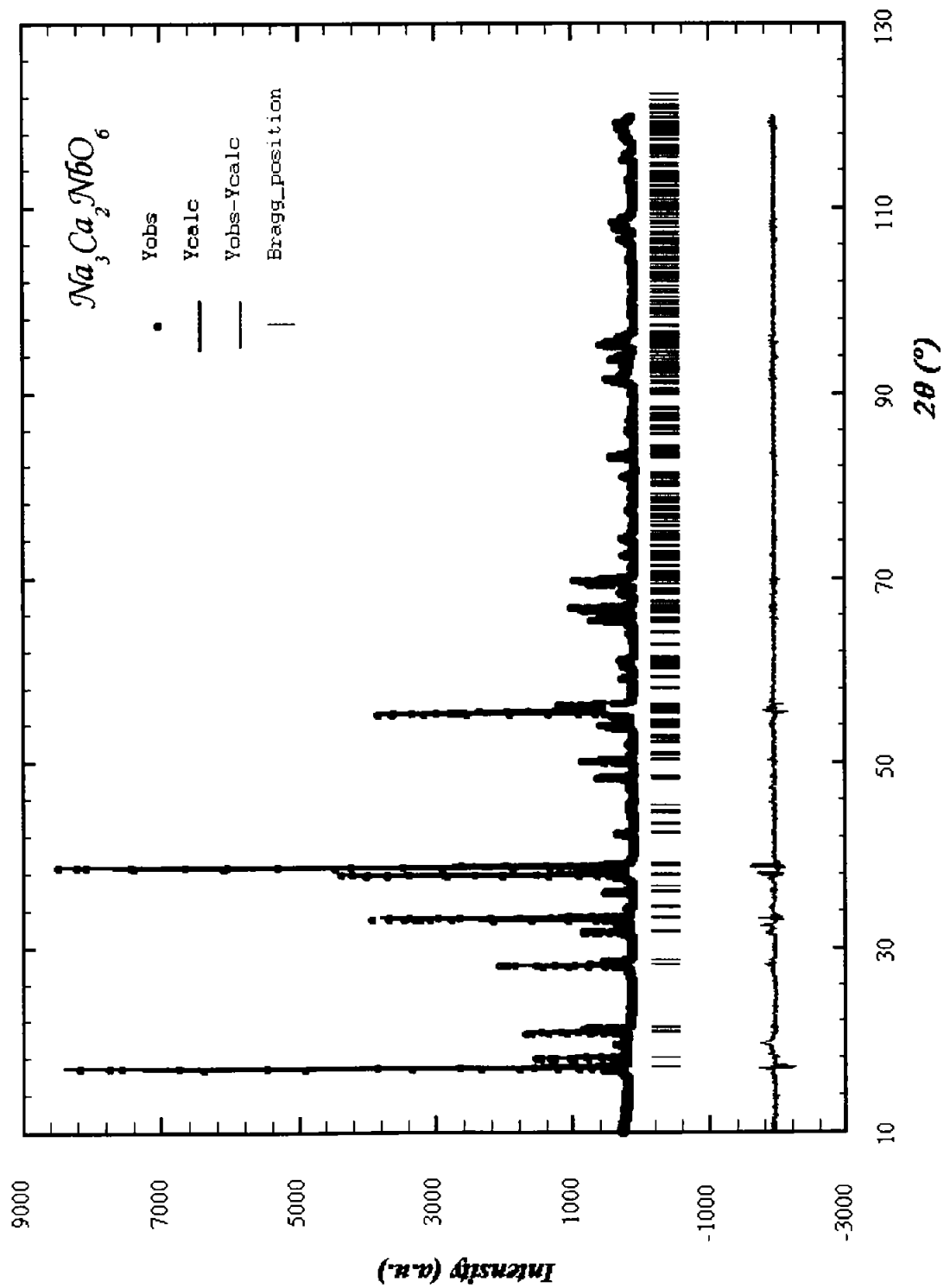
Tabla 9

Grupo Espacial F d d d					
Átomo	X	Y	Z	Ocupación	Parámetros de red
Na1	0.12500	0.12500	0.46252	0.50000	a= 6.58876 Å
Na2	0.12500	0.12500	0.62500	0.23863	b= 9.48673 Å
Ca	0.12500	0.12500	0.29415	0.47034	c= 19.62879 Å
Nb	0.12500	0.12500	0.12500	0.24317	$\alpha=90^\circ$
O1	0.34182	0.12927	0.05160	0.87386	$\beta=90^\circ$
O2	0.12500	0.33884	0.12500	0.43539	$\gamma=90^\circ$

De los datos obtenidos del patrón de difracción experimental del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, se realizó un estudio estructural por el método de Rietveld por medio del programa FullProf, de él se confirmó el sistema cristalino, el grupo espacial, y tanto las posiciones atómicas como la ocupación de cada elemento.

De acuerdo al análisis por Rietveld y comparando los valores obtenidos del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ con respecto al $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{TaO}_6$, se aprecia una pequeña disminución en los parámetros de red del orden de 2.6 \AA^3 aproximadamente, por consecuencia, el volumen de la celda también disminuye de 1229.5 a 1226.9 \AA^3 .

El valor de los factores R obtenidos del refinamiento, R_p del "patrón": 11.0; R_{wp} del "patrón pesado": 13.6; R_B de "Bragg": 4.21; R_F del "factor de estructura": 3.52, son los indicadores de validez global del refinamiento, los resultados de estos "factores de desajuste" se encuentran dentro del rango de un buen refinamiento, por lo tanto son aceptables. R_{wp} es el indicador más representativo desde el punto de vista matemático, ya que su numerador es el residuo S_y , de donde provienen las intensidades experimentales del patrón de difracción, y que se minimiza en el proceso de ajuste numérico.



G. 3 Refinamiento del Patrón de Difracción de Rayos-X

IV. Infrarrojo (IR)

El $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, esta formado por octaedros de NaO_6 , CaO_6 y NbO_6 , que comparten las aristas, es de resaltar que los octaedros de coordinación exhiben grandes distorsiones, resultado de las variaciones en la distancia de enlace Nb-O, Na-O, Ca-O.

Las bandas asociadas a los compuestos con Nb^{5+} se encuentran entre 620-680 cm^{-1} , que es la banda asociada a la formación del octaedro de NbO_6 . De acuerdo a los datos de IR reportados en la literatura, el octaedro de NbO_6 presenta bandas de absorción alrededor de los 700 y 610-620 cm^{-1} . Se han asignado las señales se 700 y 620 cm^{-1} a la vibración de los vértices compartidos del octaedro de NbO_6 , y dos bandas adicionales alrededor de 850 y 500 cm^{-1} atribuidas a las aristas compartidas [21].

Las bandas de frecuencia en el intervalo de 700-970 pueden estar relacionadas con las frecuencias de oscilación de los poliedros de NbO_6 , ya que se asignan así en óxidos de niobio puros; es difícil asignar todas las frecuencias a oscilaciones de enlaces particulares en estas estructuras tan complejas. Por lo que las frecuencias en el espectro de vibración son asignadas solo aproximadamente.

En el espectro de IR del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ (G. 4) se tienen las siguientes señales: a 3643, 3312, 1666, 1644, 1452, 1410, 1073, 866, 829, 685, 665, 522, 476 y 418 cm^{-1} . De éste conjunto de bandas, únicamente se analizaron aquellas que han sido registradas en la literatura.

Debido a que en este compuestos los octaedros están formados además del Nb^{5+} , de cationes Na^+ y Ca^{2+} , es de esperar que los picos característicos para el octaedro del NbO_6 aparezcan desplazados. La banda característica que nos indica la presencia del octaedro de NbO_6 para éste compuesto es la de 685 cm^{-1} . Se asume que las señales de 866 y 522 cm^{-1} corresponden a los octaedros de NbO_6 que comparten las aristas. En las muestras de niobio la acidez de Lewis a

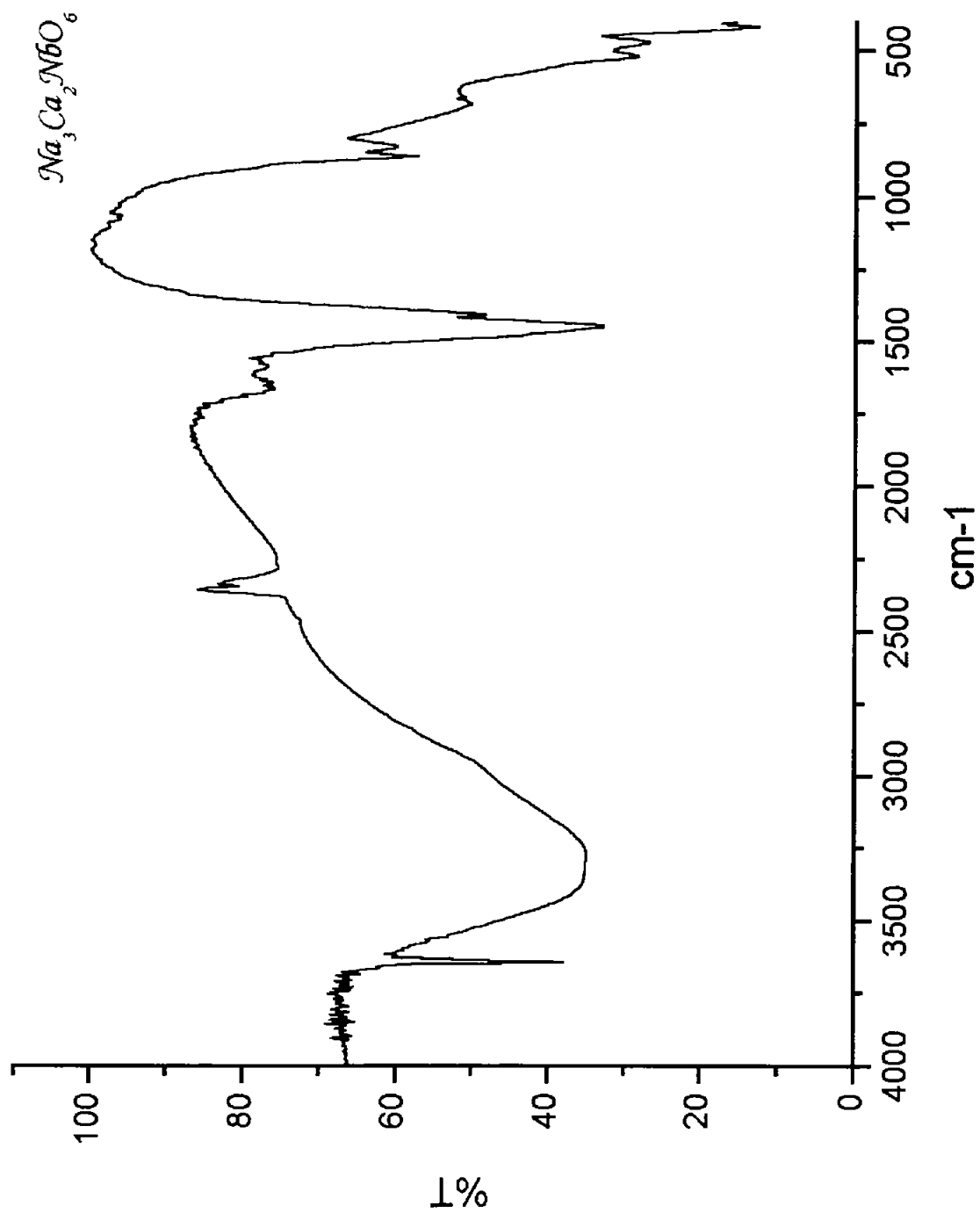
sido atribuida a la presencia de una superficie expuesta coordinadamente insaturada de sitios Nb^{5+} en el óxido de niobio.

Las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Lewis aparecen típicamente en $1610\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$. La señal en el espectro de $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ correspondiente a 1452 cm^{-1} se debe a los sitios ácidos de Lewis formados por el Nb^{5+} [22].

Con respecto al Ca^{2+} y al Na^+ se ha encontrado que presentan bandas en el Infrarrojo a $1459, 873, 711$ y 320 cm^{-1} para el Ca^{2+} y en el caso del Na^+ se tienen las siguientes señales: $857, 705, 692,$ y 605 cm^{-1} [13].

Como se puede apreciar, tanto las señales del Nb^{5+} como las del Na^+ y el Ca^{2+} se encuentran aproximadamente en la misma región a $1452, 866$ y 685 cm^{-1} , en el espectro de IR del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, por lo que es difícil asignar una banda a cada uno de los elementos, sin embargo, al estar presentes las bandas características del Na^+ y el Ca^{2+} podemos afirmar que corresponden a estos elementos.

Se tienen los espectros de IR de cada uno de los reactivos (A.3), de los cuales se puede observar que las bandas características entre ellos, aunque diferentes, aparecen en una región muy cercana, aun así, es apreciable la diferencia con respecto al $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

G. 4 espectro de Infrarrojo del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

V. Análisis químico por dispersión de energía de Rayos-X (Energy Dispersive Scattering, EDS)

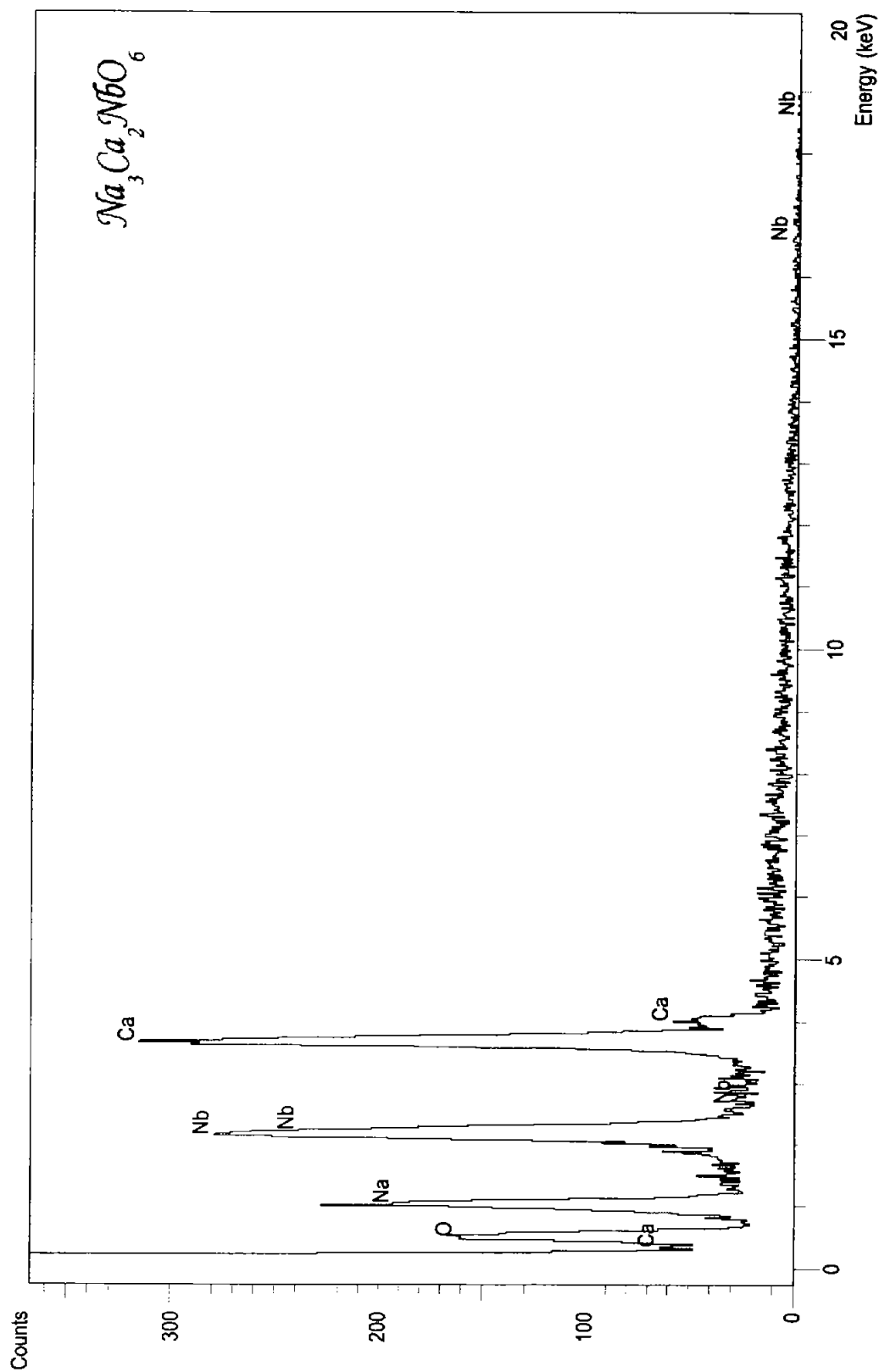
Por éste método, encontramos el tipo de átomos y las cantidades respectivas al final de la síntesis, los cuales son:

Tabla 10 Resultados del EDS

Átomo	% elemental	%atómico	mol	Estequiometría
Na	24.81	45.58	1.07916	2.36964
Ca	33.78	35.60	0.84281	1.85066
Nb	41.40	18.82	0.45541	1.00000

Formula molecular según el análisis EDS: $\text{Na}_{2.36}\text{Ca}_{1.85}\text{NbO}_6$

Éste análisis muestra que únicamente se tienen los elementos sodio, calcio y niobio (G. 5), siendo de los cationes el Nb^{5+} el que se encuentra en mayor porcentaje elemental, seguido del Ca^{2+} y por último el Na^+ , para dar una estequiometría final $\text{Na}_{2.36}\text{Ca}_{1.85}\text{NbO}_6$, no se encontró ningún otro elemento por lo cuál se puede decir que la muestra es pura. Los resultados obtenidos por el análisis elemental concuerdan con lo observado al pesar la muestra, se observa una pérdida de peso después de la reacción en la proporción atómica ya mencionada, según los cálculos, que es menor a la esperada.



G. 5 Análisis Químico Elemental del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

VI. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

El análisis de microscopía electrónica se realizó en una porción de una muestra en polvo obtenida a 820°C. Las imágenes que se presentan a continuación corresponden al estudio realizado a diferentes ampliificaciones:

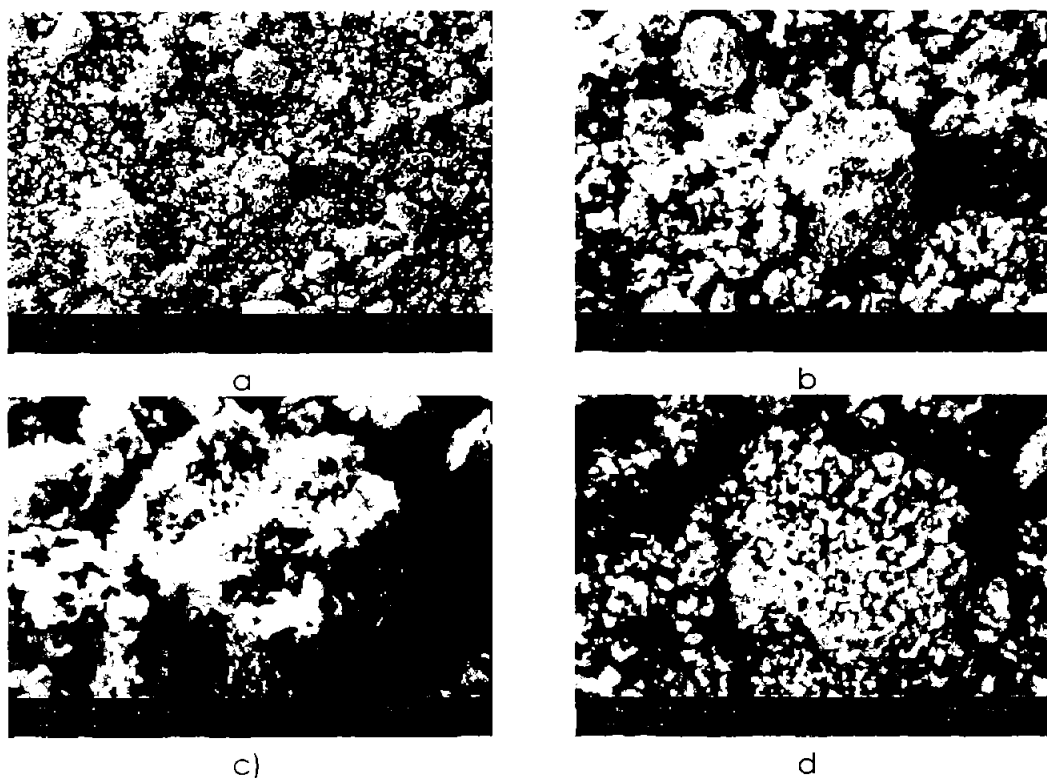


Fig. 12 Imágenes de Microscopía de Barrido del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$. Amplificación a) 1000X, b) 2500X, c) 5000X y d) 5000X.

Se observan partículas granulares (1000x) en aglomerados formados por partículas muy finas de forma irregular. Es una fase homogénea ya que se aprecia un contraste uniforme. En las imágenes a), b) y c) se observa un aglomerado con una amplificación de 1000X, 2500X y 5000X el tamaño es de 63 μm en todos los casos. En a) se aprecian aglomerados de 12.5, 25, 31, 19, 50 y 63 μm , tenemos una gran distribución de tamaños. En b) observamos aglomerados desde 5.2 μm hasta el de 63 μm . Y en c) y d) tenemos el aglomerado de 63 μm . En d) se puede apreciar el tamaño y la forma de partícula que es de aproximadamente 1.25 μm .

VII. El nuevo óxido: $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$.

El siguiente apartado es un análisis final de la estructura del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ haciendo referencia a todos los resultados y análisis previamente presentados.

Como lo indican las reglas de Pauling para el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ presentadas en el apartado de antecedentes tenemos:

Regla 1: de acuerdo a los resultados obtenidos por DRX, IR, y el refinamiento por el método de Rietveld, se encontró que efectivamente los cationes en el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ se encuentran en el centro de un octaedro con los aniones en los vértices.

Regla 2: en el caso del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, el Na^+ está rodeado por 6 O^{2-} posee una fuerza de $1/6$, el Ca^{2+} también está rodeado de 6 O^{2-} de la misma manera que el Nb^{5+} , cuyas fuerza de enlace es de $2/6$ y $5/6$ respectivamente, para dar $4/6$. En total tenemos $3(1/6) \text{Na}^+ + 2(2/6) \text{Ca}^{2+} + 1(5/6) \text{Nb}^{5+} = 12/6 = 2$. Para satisfacer la carga 2^- sobre un oxígeno compartido este debe pertenecer a un octaedro Na^+ , otro de Ca^{2+} y uno Nb^{5+} : $1/6 + 2/6 + 5/6 = 4/6$, en total se tienen $3(1/6) \text{Na}^+ + 2(2/6) \text{Ca}^{2+} + 1(5/6) \text{Nb}^{5+} = 12/6 = 2$ cargas negativas para satisfacer las cargas positivas de los cationes.

Regla 3: en la estructura del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, los octaedros comparten las aristas, Los radios utilizados fueron tomados de las tablas de R. D. Shannon y C. T. Prewitt [23], la razón de radios para los cationes son:

Tabla 11 Razón de Radios

Catión	Radio (r en pm)	Razón de radios (r_c/r_a)
Na^+	116	0.9206
Ca^{2+}	114	0.9047
Nb^{5+}	78	0.6190

De acuerdo a las razones de radios y numero de coordinación teóricos calculados para predecir la geometría sabemos que:

Tabla 12 Posible Geometría con respecto a la razón de radios

Numero de coordinación	Geometría	Razón limitante de radios
4	Tetraédrica	<0.414
6	Octaédrica	0.414;0.732
8	Cúbica	0.732;1.00
12	Dodecaédrica	>1.00

La relación de radios limitante para el Na^+ y el Ca^{2+} no se encuentra dentro del intervalo predicho, de acuerdo a esta relación de radios ambos cationes deberían tener una geometría cúbica. El Nb^{5+} sin ningún problema puede presentar una geometría octaédrica. De acuerdo a esta regla se esperaría una disminución en la estabilidad del cristal.

Regla 4: esta regla predice la distorsión de lo poliedros con diferentes tipos de cationes haciendo referencia también al número de coordinación y a la valencia. En el caso del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, se tienen cationes de valencia pequeña como el Na^+ y el Ca^{2+} y valencia elevada como el Nb^{5+} , todos con el mismo número de coordinación. Tal como dice la regla los octaedros presentan distorsiones en el $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ debido a que las aristas compartidas se contraen para aumentar la carga negativa entre los cationes de valencia elevada como el Nb^{5+} para disminuir la repulsión con los cationes de Na^+ y Ca^{2+} .

Las distancias entre el catión con cada uno de sus aniones se presentan a continuación:

Tabla 13 Distancias de enlace

Catión	Anión	Número de aniones	Distancia de enlace (Å)
Nb ⁵⁺	O ²⁻	2	2.0127
	O ²⁻	2	2.1099
	O ²⁻	2	2.1101
Ca ²⁺	O ²⁻	2	2.3165
	O ²⁻	1	1.8058
	O ²⁻	1	1.8059
	O ²⁻	1	2.4322
	O ²⁻	1	2.4324
Na ⁺	O ²⁻	2	2.4410
	O ²⁻	2	2.4412
	O ²⁻	2	2.7365

Como se esperaba la distorsión es ocasionada por el Nb⁵⁺ cuyo octaedro comparte la arista con los octaedros del Ca²⁺ cuyas distancias de enlace catión-anión en una de las aristas han disminuido moviéndose el catión de su centro octaédrico para disminuir las repulsiones catión-catión como predice Pauling. Lo cual se observa en la estructura del Na₃Ca₂NbO₆ Fig. 11.

Regla 5: para la última regla de Pauling, las posiciones de los cationes y los aniones ya han sido descritas a lo largo de todo el texto, en la estructura del Na₃Ca₂NbO₆ los cationes ocupan los sitios octaédricos y los aniones se encuentran en los vértices del octaedro, estos comparten las aristas y sólo se tienen octaedros en la estructura.

Finalmente, se pueden resumir las características del nuevo óxido como se muestra a continuación :

Nombre: **Hexóxido de trisodio dicalcio y niobio**
 Fórmula molecular: **Na₃Ca₂NbO₆**
 Peso molecular: **338.030 g/mol**
 Densidad : **3.2065 g/cm³**
 Volumen: **1226.916 Å³**
 Z: **8**

Tabla 11 Datos cristalográficos:

Grupo Espacial F d d d					
Átomo	X	Y	Z	Ocupación	Parámetros de red
Na1	0.12500	0.12500	0.46252	0.50000	a=6.58876 Å
Na2	0.12500	0.12500	0.62500	0.23863	b= 9.48673 Å
Ca	0.12500	0.12500	0.29415	0.47034	c= 19.62879 Å
Nb	0.12500	0.12500	0.12500	0.24317	α=90°
O1	0.34182	0.12927	0.05160	0.87386	β=90°
O2	0.12500	0.33884	0.12500	0.43539	γ=90°

Tabla 12 Índices de Miller, distancias e intensidades del Na₃Ca₂NbO₆

h	k	l	2θ _{obs.} (°)	d _{obs.} (Å)	I/I ₀ ^a
2	0	6	38.759	2.321322	100.00
1	1	1	16.981	5.216932	91.299
2	4	6	55.915	1.658938	54.915
0	4	0	37.904	2.371673	52.642
0	2	6	33.239	2.693061	34.908

^a Intensidad relativa de las reflexiones.

CONCLUSIONES

•CONCLUSIONES

Se logró la síntesis de un nuevo óxido de fórmula $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, cuya apariencia es de un polvo cristalino de color blanco

Se establecieron las condiciones de síntesis más favorables para la obtención del $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$: Descarbonatación 700-790°C, Reacción 820°C.

Por medio del Análisis Térmico Gravimétrico se comprobaron las temperaturas de descarbonatación y reacción adecuadas para la síntesis del nuevo óxido $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$, así como la cantidad de producto calculado teóricamente.

Se comprobó la pérdida de Na_2O a una temperatura superior a los 820°C, por lo que la fórmula a esa temperatura y mayores sería $\text{Na}_{2,36}\text{Ca}_{1,85}\text{NbO}_6$.

El difractograma de Rayos-X experimental, en general concuerda muy bien con el difractograma calculado.

Los valores obtenidos de los criterios representativos del refinamiento de Rietveld significan que se obtuvo un buen refinamiento. Por lo que quedaron determinadas las posiciones atómicas de cada ión. Los parámetros de red calculados en la celda unitaria ortorrómbica de $\text{Na}_3\text{Ca}_2\text{NbO}_6$ son: $a=6.58876$, $b=9.48673$ y $c=19.62879 \text{ \AA}$

Gracias al infrarrojo es posible confirmar la existencia de los octaedros de coordinación que forma el NbO_6 , al identificar sus señales características en el espectro que están en las regiones de 522, 685, 866 y 1452 cm^{-1} .

La microscopía de barrido muestra aglomerados formados por partículas de 1.25 μm de composición uniforme. El análisis elemental por EDS, permitió establecer la relación estequiométrica de los átomos en el compuesto, que fue de $\text{Na}_{2.36}\text{Ca}_{1.85}\text{NbO}_6$, para una muestra a una temperatura mayor a 820°C . No se encontró la presencia de ningún otro elemento.

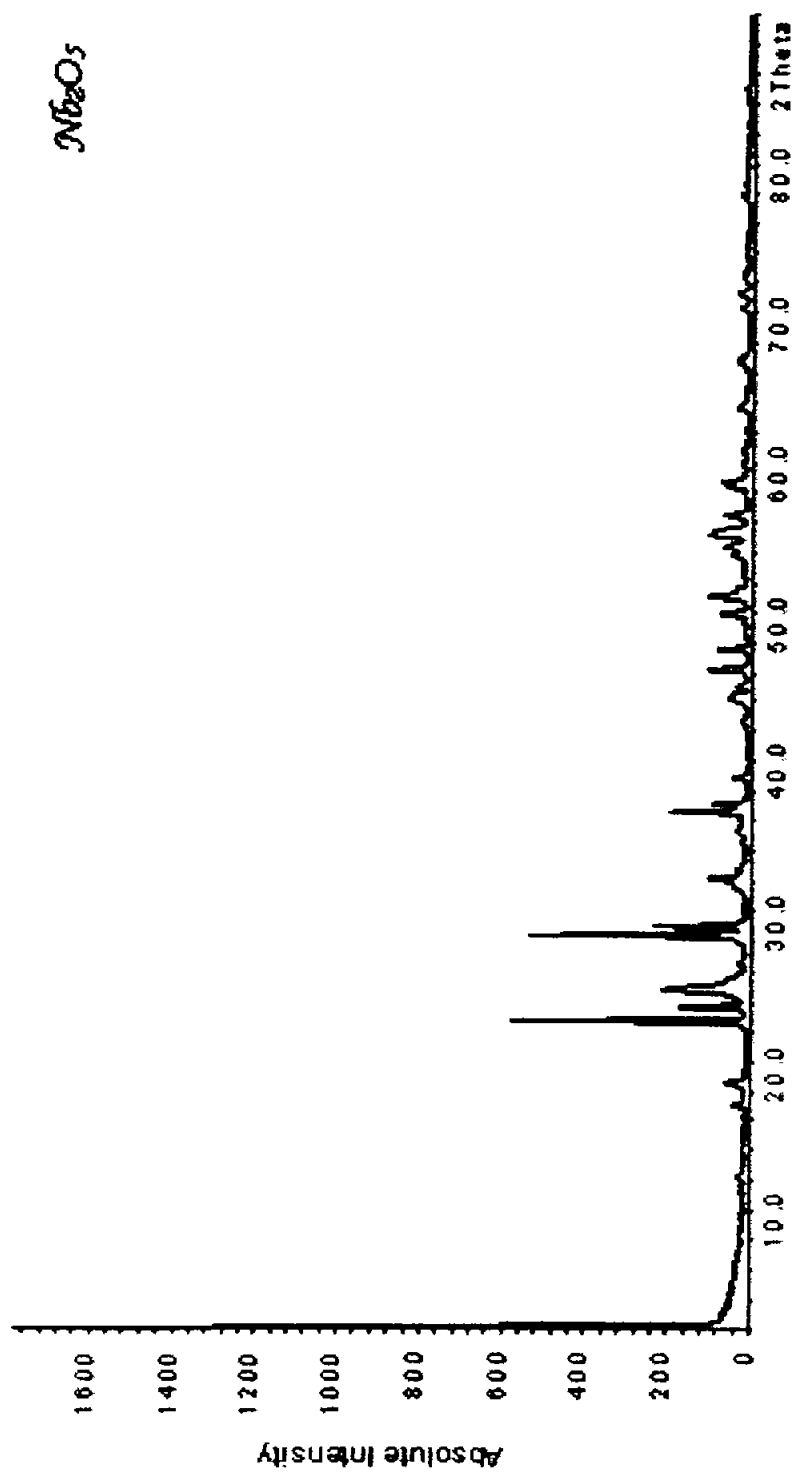
Perspectivas

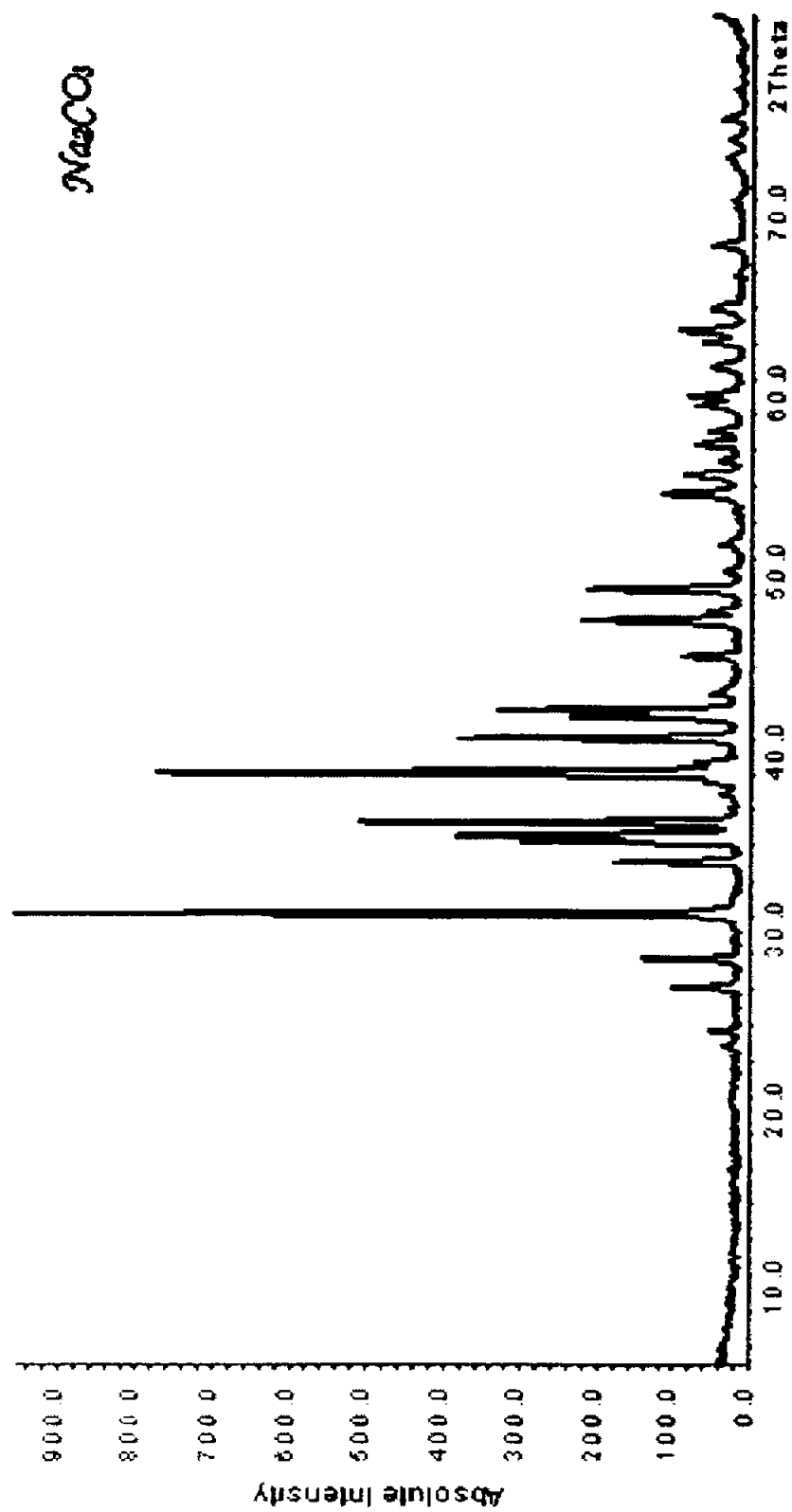
La medición de las propiedades eléctricas, como la conducción iónica, así como otras propiedades físicas se encuentran actualmente en desarrollo.

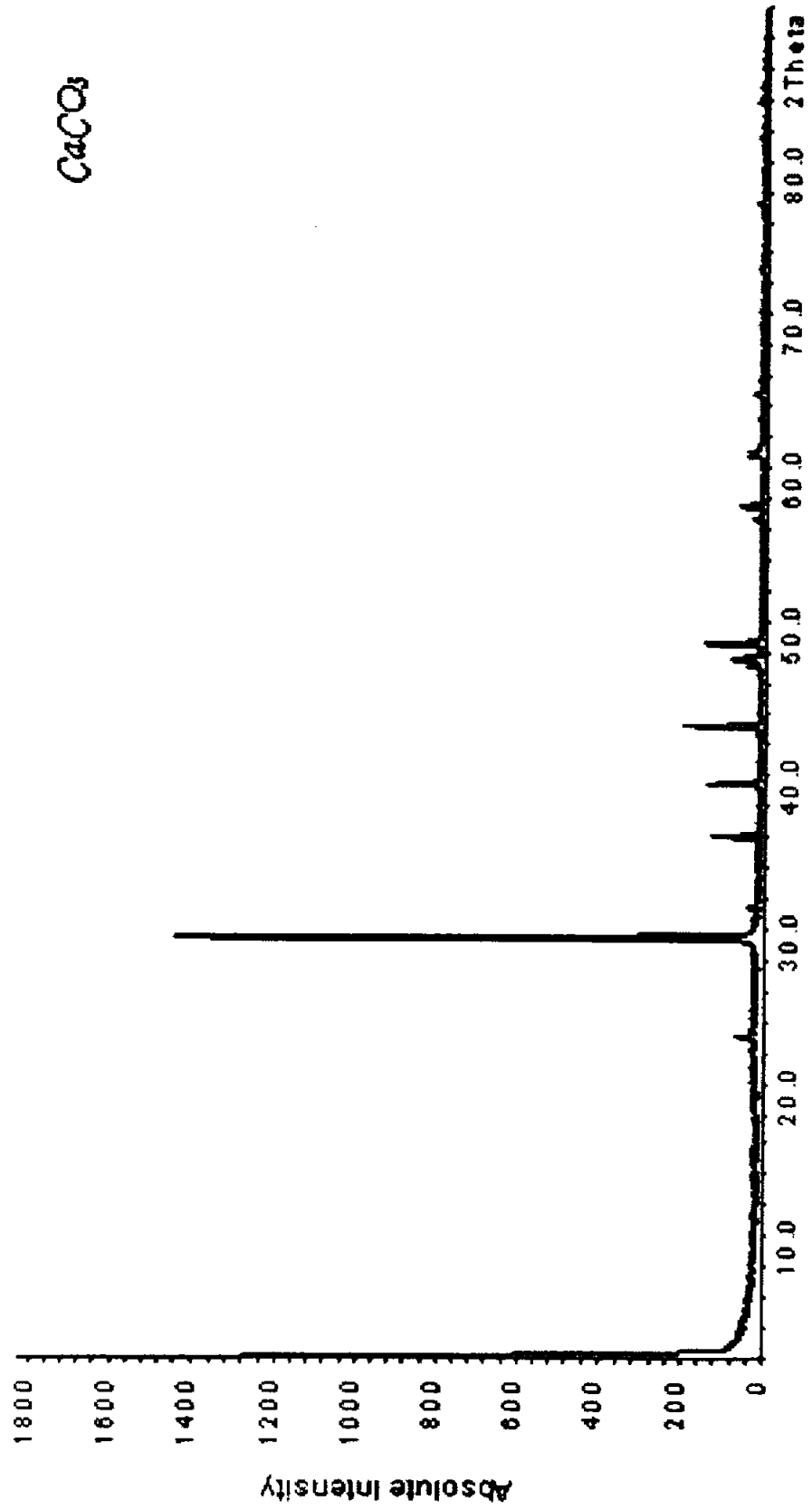
APÉNDICE

• APÉNDICE

A1. Patrones de Difracción de Rayos-X de los reactivos







A2. Archivos PDF de los reactivos

					Wavelength= 1.5405										
05-0596					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l	
CaCO3															
Calcium Carbonate					3.86	12	0	1	2	.9636	4	0	4	8	
					3.036	100	1	0	4	.9562	<1	0	2	16	
					2.845	3	0	0	8	.9429	2	4	1	0	
Calcite, syn					2.496	14	1	1	0	.9376	2	2	2	12	
					2.285	18	1	1	3						
Rad.: CuKα1: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:					2.095	18	2	0	2						
Cut off: Int: Diffract. Ucor.: 2.00					1.927	5	0	2	4						
Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, II, 51 (1953)					1.913	17	0	1	8						
					1.875	17	1	1	6						
					1.626	4	2	1	1						
					1.604	8	1	2	2						
Sys.: Rhombohedral S.G.: R3c (167)					1.587	2	1	0	10						
a: 4.989 b: c: 17.062 A: C: 3.4199					1.525	5	2	1	4						
α: β: γ: Z: 6 mp:					1.518	4	2	0	8						
Ref: Ibid.					1.510	3	1	1	9						
					1.473	2	1	2	5						
					1.440	6	3	0	0						
					1.422	3	0	0	12						
Dx: 2.711 Dm: 2.710 SS/FOM: F30 = 57(0.0159, 33)					1.398	1	2	1	7						
					1.339	2	0	2	10						
					1.297	2	1	2	8						
cc: 1.487 ref: 1.859 cr: Sign: - ZV:					1.284	1	3	0	6						
Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142					1.247	1	2	2	0						
					1.235	2	1	1	12						
					1.188	<1	3	1	2						
					1.179	3	2	1	10						
					1.172	<1	0	1	14						
					1.163	3	1	3	4						
					1.142	1	2	2	6						
					1.124	<1	1	2	11						
					1.061	1	2	0	14						
					1.047	3	4	0	4						
					1.044	4	3	1	8						
					1.035	2	1	0	16						
					1.023	<1	2	1	13						
					1.011	2	3	0	12						
					.9895	<1	3	2	1						
					.9846	1	2	3	2						
					.9782	1	[1	3	10						
					.9767	3	1	2	14						
					.9655	2	3	2	4						
Color: Colorless															
Pattern taken at 26 C. Sample from Mallinckrodt Chemical Works. CAS #: 13397-26-7. Spectroscopic analysis: <0.1% Sr; <0.01% Ba; <0.001% Al, B, Ca, Cu, K, Mg, Na, Si, Sn; <0.0001% Ag, Cr, Fe, Li, Mn. Other form: aragonite. Pattern reviewed by Parks, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1992). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Calcite SuperGroup, calcite Group. PSC: hR10. See ICSD 16710, 20179, 28827, 18164, 18166 and 18166 (PDF 72-1214 and 72-1837); ICSD 73446 (PDF 81-2027); ICSD 79673 (PDF 83-677); ICSD 79674 (PDF 83-678). Optical data reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142. Structural reference: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., II, 142. Mwt: 100.09. Volume[CD]: 367.78.															

19-1130					Wavelength= 1.54056									
Na ₂ CO ₃					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Sodium Carbonate					5.92	4	0	0	1	2.246	4	2	2	0
					4.49	2	1	1	0	2.193	40	4	0	1
					3.90	4	2	0	1	2.182*	8			
					3.77	6	1	1	1	2.174	65	2	2	1
Rad.: CuKα1: 1.54056 Filter: Mono d-sp: Guinier 114.6					3.42	16	1	1	1	2.150*	2			
Cut off: 50.0 Int.: Film Wcor.:					3.23	20	2	0	1	2.131*	8			
Ref: Technisch Physische Dienst, Delft, Netherlands, ICDD Grant-in-Aid, (1967)					2.962	90	0	0	2	2.119	4	3	1	2
					2.932*	4				2.111*	2			
					2.885*	2				2.090*	2			
					2.711	20	2	0	2	2.061*	2			
					2.706*	18				2.034	18	2	2	1
Sys.: Monoclinic S.G.: C _{2h} (12)					2.620	60	0	2	0	2.024*	2			
a: 8.907 b: 5.239 c: 6.043 A: 1.7001 C: 1.1535					2.596	45	1	1	2	1.997*	<2			
α: β: 101.3 γ: Z: 4 mp:					2.586*	10				1.959*	10			
Ref: ibid.					2.545	100	3	1	0	1.950	35	4	0	2
					2.512*	2				1.937*	2			
					2.499	2	3	1	1	1.929	8	4	0	1
					2.454*	4				1.891*	<2			
Dx: 2.546 Dm: 2.509 SS/FOM: F ₃₀ = 60(0.0122, 41)					2.437*	4				1.884	35	2	2	2
					2.396	8	0	2	1	1.879	<2	1	1	3
					2.365	95	1	1	2	1.848*	4			
					2.367*	20				1.795*	8			
CAS #: 497-19-8. Brouns-Visser-de Wolff, Acta Crystallogr., 17 814 (1964). Space group C ₂ (5), Cm (8).					2.331*	8				1.784	2	3	1	2
PSC: mC24. *Superstructure reflections (author). Mwt: 105.99.					2.309*	2				1.740*	2			
Volume[CD]: 276.52.					2.254	50	2	0	2	1.721*	2			

d(A)	Int	h	k	l
1.713	4	1	3	0
1.709	18	2	2	2
1.698*	2			
1.686*	4			
1.682	4	4	2	1
1.678	16	4	2	0
1.657	8	5	1	0
1.647*	2			
1.633	10	4	0	3
1.626*	2			
1.612	8	4	0	2
1.582*	2			
1.577	8	0	2	3
1.564	10	4	2	2
1.553	2	4	2	1
1.538*	2			
1.529*	8			
1.524	8	5	1	1
1.498	8	3	3	0
1.496	4	2	0	4
1.488	2	3	3	1
1.481	10	0	0	4
1.479*	<2			
1.467*	<2			
1.464*	2			
1.458	4	1	3	2
1.456	8	6	0	0
1.451	2	1	1	4
1.439*	2			
1.428*	<2			
1.418*	2			
1.406	<2	5	1	3
1.396	<2	3	3	2
1.387	8	3	1	4

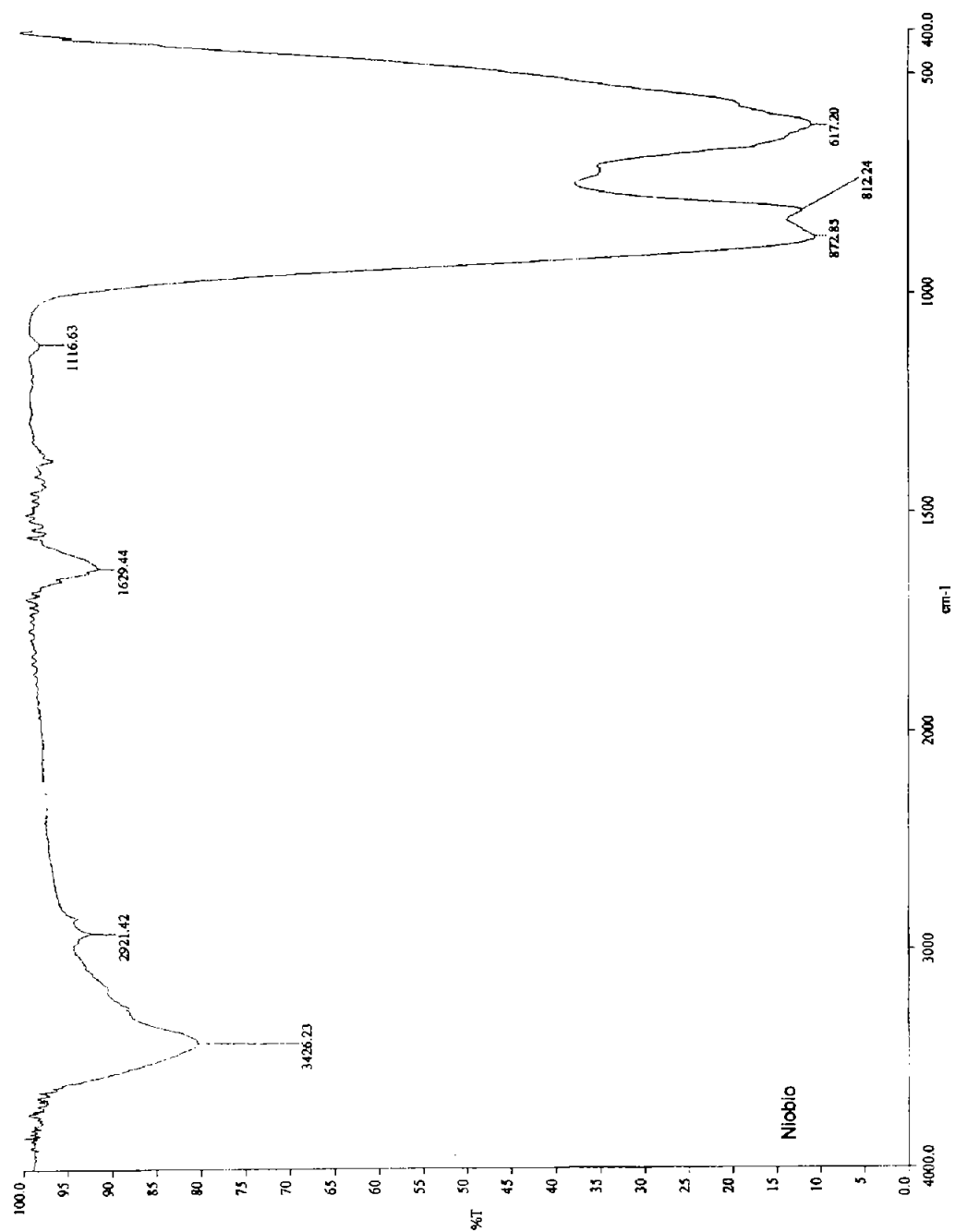
30-0873					Wavelength= 1.5418					C				
Nb2O5					d(A)	Int	h	k	l	d(A)	Int	h	k	l
Niobium Oxide					5.213	8	1	3	0	1.792	8	3	3	1
					4.863	2	0	8	0	1.784	2	1	14	1
					3.93	85	0	0	1	1.671	2	3	7	1
					3.48	2	0	4	1	1.666	25	1	8	2
Red.: CuKα λ: 1.5418 Filter:					3.14	100	1	8	0	1.658	10	2	0	2
d-sp: Calculated					3.09	40	2	0	0	1.654	13	0	16	1
Cut off: Int: Calculated I/cor.:					3.070	3	2	1	0	1.646	2	2	15	0
Ref: Tamura, S. et al., Z. Anorg. Allg. Chem., 410, 313 (1974)					2.728	4	2	5	0	1.631	17	3	8	1
					2.606	3	2	6	0	1.570	12	2	16	0
					2.453	50	1	8	1	1.518	2	2	15	1
					2.428	19	2	0	1	1.517	2	3	13	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbam (55)					2.121	2	2	10	0	1.492	3	4	6	0
a: 6.175 b: 29.175 c: 3.930 A: 0.2117 C: 0.1347					2.109	6	1	13	0	1.471	2	4	6	0
α: β: γ: Z: 10 mp:					2.038	2	3	2	0	1.464	2	3	14	0
Ref: Ibd.					2.014	9	3	3	0	1.458	10	2	16	1
					2.012	2	2	11	0	1.438	2	1	13	2
					1.975	3	1	14	0	1.437	2	4	0	1
					1.965	25	0	0	2	1.415	2	3	13	1
Dx: [4.980] Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 40(.0069, 109)					1.866	2	2	10	1	1.406	3	2	11	2
					1.858	5	1	13	1	1.395	2	3	4	2
					1.848	3	3	7	0	1.372	2	3	14	1
Peak height intensity. Powder data calculated from single					1.823	17	0	16	0	1.337	8	4	8	1
crystal data. Nb2 O5 type. PSC: oP70. Plus 7 reflections to					1.809	2	3	2	1	1.324	11	3	8	2
1.011. Volume[CD]: 708.01.					1.793	25	3	8	0	1.227	7	3	12	2

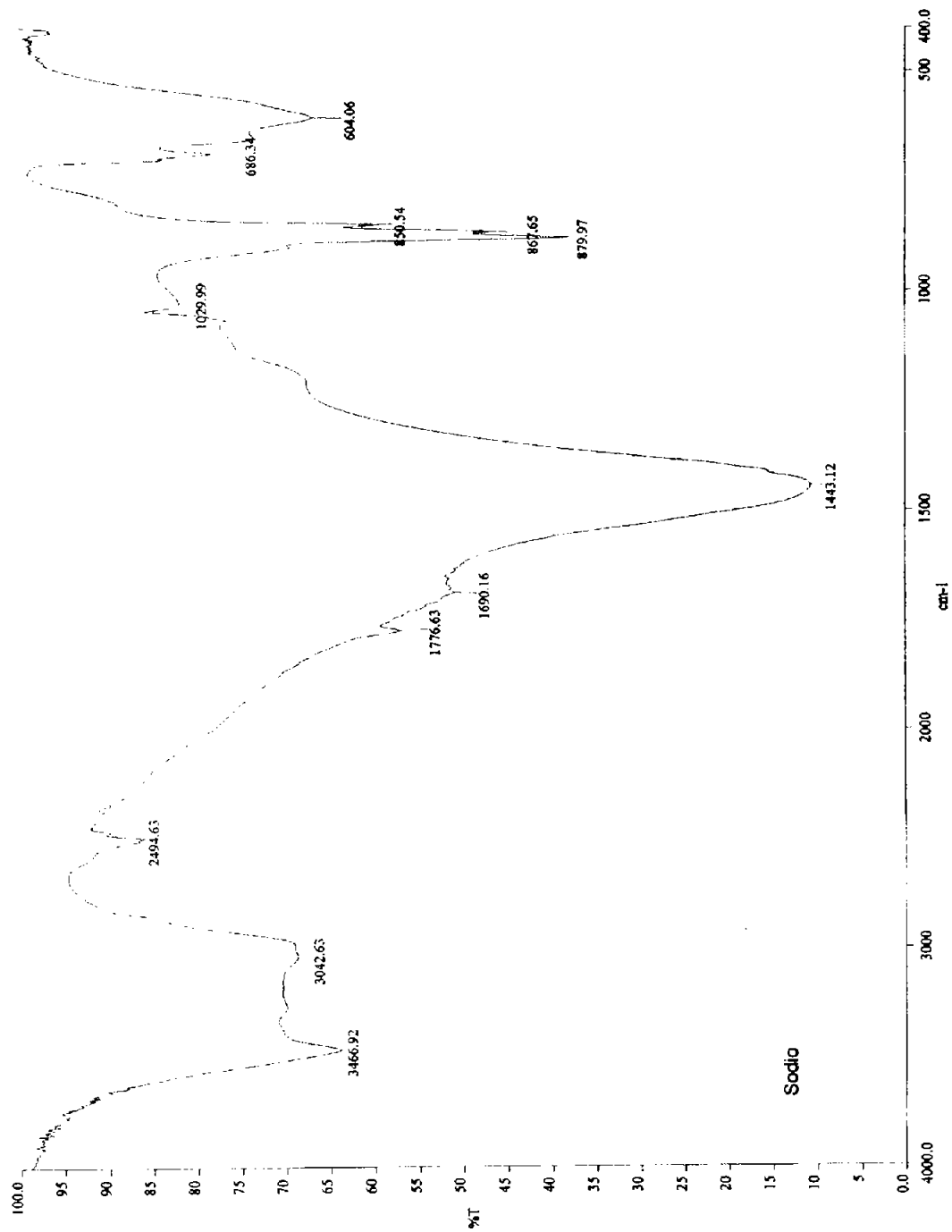
d(A) Int h k l
1.214 2 4 0 2

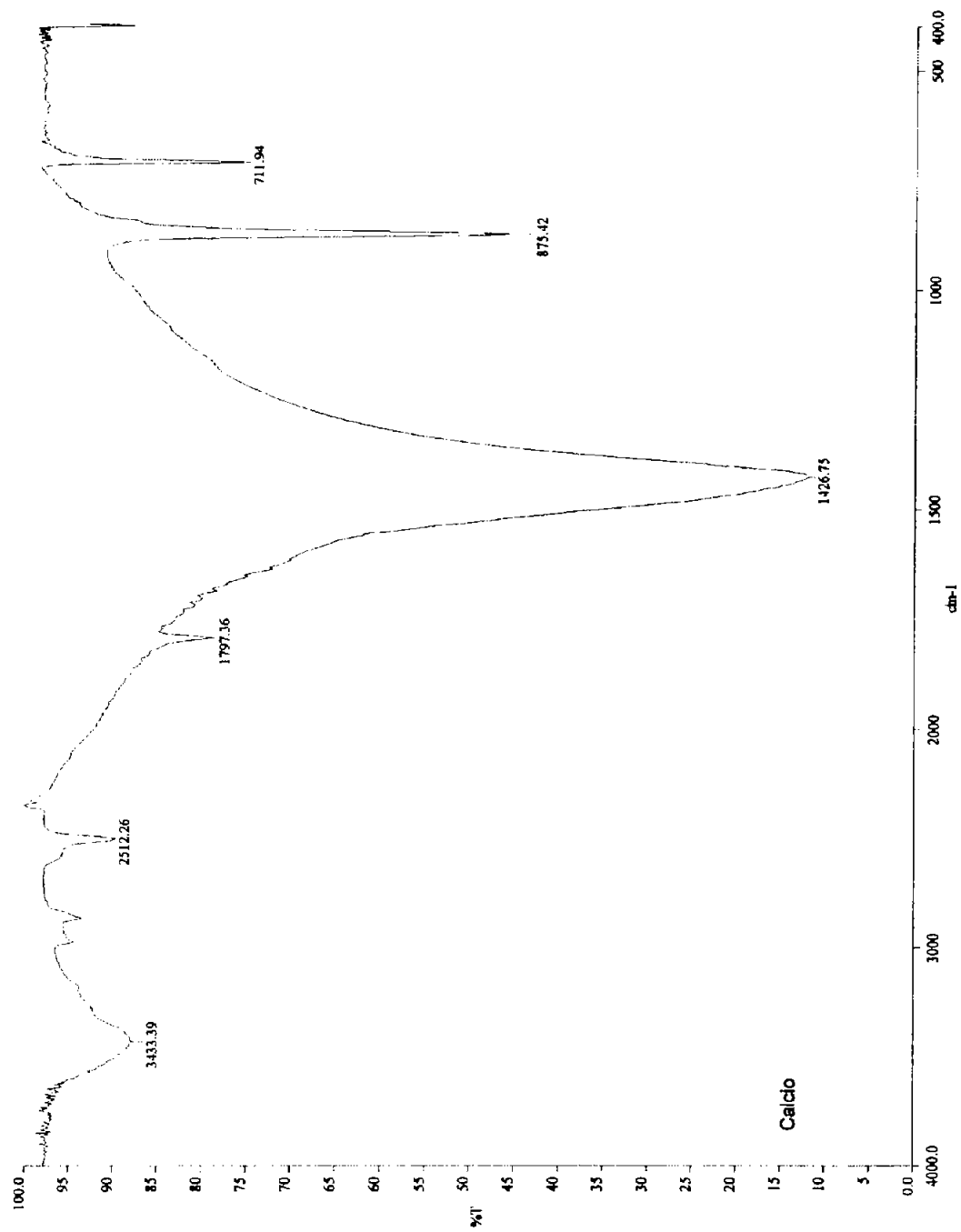
Tabla A1. Índices de Miller y distancias interplanares

h	k	l	1/d ²	d ²	d
1	1	1	0.03674257	27.2163842	5.21693245
0	0	4	0.04152724	24.0805813	4.90719688
0	2	2	0.05482754	18.2390099	4.27071538
1	1	3	0.05750619	17.3894317	4.17006376
1	1	5	0.09903343	10.0976005	3.17767218
2	0	2	0.10252457	9.7537599	3.12310101
1	3	1	0.12563403	7.95962683	2.82128106
2	2	0	0.13658849	7.32126137	2.70578295
0	2	6	0.13788201	7.2525777	2.69306103
1	3	3	0.14639765	6.83071079	2.61356285
2	2	2	0.14697029	6.80409605	2.60846623
1	1	7	0.16132428	6.1986948	2.48971781
0	0	8	0.16610895	6.02014531	2.45359844
0	4	0	0.17778291	5.6248375	2.37167399
2	2	4	0.17811572	5.61432752	2.36945722
2	0	6	0.18557904	5.38853958	2.32132281
1	3	5	0.18792489	5.32127502	2.3067889
0	4	4	0.21931015	4.55975247	2.13535769
3	1	1	0.22102809	4.52431188	2.12704299
2	2	6	0.23002477	4.34735793	2.08503188
3	1	3	0.24179171	4.13579117	2.03366447
1	1	9	0.24437876	4.09200869	2.0228714
1	3	7	0.25021574	3.99655112	1.99913759
2	4	2	0.28030748	3.56751094	1.88878557
3	1	5	0.28331894	3.52959104	1.87872059
2	2	8	0.30269743	3.30362895	1.81758877
1	5	1	0.30341694	3.29579484	1.81543241
0	2	10	0.30399096	3.28957152	1.8137176
3	3	1	0.30991954	3.22664388	1.79628614

A3. Espectros de Infrarrojo de los reactivos







A4. Propiedades físicas y químicas de los reactivos

Ficha Técnica [24]

Propiedades físicas y químicas

Fórmula molecular: CaCO_3

Peso Fórmula: 100.08

Estado Físico: Polvo cristalino

Aspecto: blanco

Olor: inodoro

Presión de Vapor: Insignificante.

Punto de ebullición: No disponible.

Punto de fusión: 825°C (descompone a CaO)

Densidad: 2.93 g/cm^3

Punto de inflamación: 825°C

Temperatura de Descomposición: 825°C

Solubilidad en el agua: ligeramente soluble en el agua

Efectos potenciales a la salud

Ojos: puede causar irritación a los ojos, higroscópico.

Piel: puede causar irritación de la piel

Ingestión: la ingestión de cantidades grandes puede causar la irritación gastrointestinal.

Inhalación: bajo riesgo para manejo habitual Industrial.

Crónico: no disponible.

Primeros Auxilios

Ojos: los ojos enrojecidos se lavan con agua en abundancia durante al menos 15 minutos, levantando los párpados superiores e inferiores ocasionalmente. Acudir al médico.

Piel: la piel enrojecida se lava con abundante agua y jabón durante al menos 15 minutos, quitando ropa contaminada y zapatos.

Ingestión: inducir el vómito, acudir al médico.

Inhalación: quitarse de la exposición e inhalar aire fresco inmediatamente. Si no respira, dar respiración artificial. Si la respiración es difícil, dar oxígeno. Acudir al médico si la tos u otros síntomas aparecen.

Manipulación y almacenaje.

Manejo: evite respirar el polvo, el vapor, la niebla, o el gas. Evite el contacto con la piel y ojos.

Almacenaje: almacenar en un lugar fresco y seco. Almacenar en un contenedor bien cerrado.

Estabilidad y reactividad

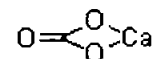
Estabilidad Química: estable bajo temperaturas normales y presiones.

Condiciones a evitar: materiales incompatibles.

Incompatibilidades con otros materiales: Ácidos, aluminio, flúor, sales de amonio.

Productos de descomposición de riesgo: Monóxido de carbono, dióxido de carbono, óxido de calcio.

Riesgo de polimerización: No ocurrirá.



Ficha Técnica [24]

Propiedades físicas y químicas

Fórmula molecular: Na_2CO_3

Peso Fórmula: 105.98

Estado Físico: Polvo cristalino fino

Aspecto: blanco

Olor: inodoro

Presión de Vapor: no disponible.

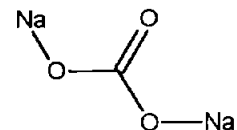
Punto de ebullición: 1600°C.

Punto de fusión: 851°C

Densidad: 2.5320 g/cm³

Temperatura de Descomposición: no disponible

Solubilidad en el agua: 22 g /100 ml de agua



Efectos potenciales a la salud

Ojos: el contacto con los ojos puede causar irritación severa, y posibles quemaduras a los ojos, higroscópico.

Piel: el contacto con la piel puede causar irritación y posibles quemaduras si la piel está mojada o húmeda.

Ingestión: la ingestión puede causar la irritación gastrointestinal. Puede causar náuseas y vómitos.

Inhalación: Puede causar la irritación de las vías respiratorias con dolor al quemar en la nariz y garganta; produce tos asmática, dificultad de respirar y edema pulmonar.

Crónico: no disponible.

Primeros Auxilios

Ojos: los ojos se enrojecen inmediatamente, se lavan con agua en abundancia durante al menos 15 minutos, levantando los párpados superiores e inferiores ocasionalmente. Acudir al médico.

Piel: la piel enrojecida se lava con abundante agua y jabón durante al menos 15 minutos, quitando ropa contaminada y zapatos. Acudir al médico

Ingestión: No induzca vómitos. Si la víctima está consciente y despierta, dé 2-4 tazas de la leche o agua. Nunca dé nada por la boca a una persona inconsciente. Acudir al médico.

Inhalación: quitarse de la exposición e inhalar aire fresco inmediatamente. Si no respira, dar respiración artificial. Si la respiración es difícil, dar oxígeno. Acudir al médico si la tos u otros síntomas aparecen.

Manipulación y almacenaje.

Manejo: No respire el polvo, el vapor, la niebla, o el gas. No poner entre los ojos, sobre la piel, o sobre la ropa. Use sólo con una capucha de humo química.

Almacenaje: almacenar en un lugar fresco y seco. Almacenar en un contenedor bien cerrado.

Estabilidad y reactividad

Estabilidad Química: estable.

Condiciones a evitar: Materiales incompatibles, exposición al aire húmedo o agua, temperaturas por encima de 300°C.

Incompatibilidades con otros materiales: Ácidos fuertes, aluminio, flúor, ácido sulfúrico, zinc, hidrógeno, peróxidos, litio, pentóxido de fósforo, 2,4,6-trinitrotolueno, 2, - 4-dinitrotolueno.

Productos de descomposición de riesgo: Monóxido de carbono, dióxido de carbono, los vapores tóxicos de óxido de sodio.

Riesgo de polimerización: No ocurrirá.

Ficha Técnica [24]

Propiedades físicas y químicas

Fórmula molecular: Nb_2O_5

Peso Fórmula: 265.80

Estado Físico: Polvo

Aspecto: blanco a blanco apagado

Olor: No disponible

Presión de Vapor: No disponible.

Punto de ebullición: No disponible.

Punto de fusión: 1520°C

Densidad: 4.47 g/cm³

Temperatura de Descomposición: No disponible

Solubilidad en el agua: insoluble en el agua

Efectos potenciales a la salud

Las propiedades toxicológicas de este material no han sido investigadas. Debe emplearse apropiadamente durante los procedimientos para prevenir ocasiones de contacto directo con la piel u ojos y prevenir inhalación.

Primeros Auxilios

Ojos: los ojos enrojecidos se lavan con agua en abundancia durante al menos 15 minutos, levantando los párpados superiores e inferiores ocasionalmente. Acudir al médico.

Piel: la piel enrojecida se lava con abundante agua y jabón durante al menos 15 minutos, quitando ropa contaminada y zapatos.

Ingestión: No induzca vómitos. Si se esta consciente y despierto, aclare la boca, beber 2-4 tazas de leche o agua. Acudir al médico.

Inhalación: quitarse de la exposición e inhalar aire fresco inmediatamente. Si no respira, dar respiración artificial. Si la respiración es difícil, dar oxígeno. Acudir al médico si la tos u otros síntomas aparecen.

Manipulación y almacenaje.

Manejo: Lávese a fondo después del manejo. Quite la ropa contaminada y lávese antes de la reutilización. Evite el contacto con ojos, piel, y la ropa. Evite la ingestión y la inhalación..

Almacenaje: almacenar en un lugar fresco y seco. Almacenar en un contenedor bien cerrado cuando no esté en uso.

Estabilidad y reactividad

Estabilidad Química: estable bajo temperaturas normales y presiones.

Condiciones a evitar: materiales incompatibles.

Incompatibilidades con otros materiales: agentes fuertemente oxidantes.

Productos de descomposición de riesgo: vapores y gases tóxicos e irritantes.

Riesgo de polimerización: No ha sido reportada.

BIBLIOGRAFÍA

• BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hisanori Yamane, Hiroki Takahashi, Takashi Kajiwara, Masahiko Shimada. (2000). Acta Cryst. C56, 1177-1178.
- [2] Fletcher J.G., Mather G.C., West A.R., Castellanos M., Gutierrez M.P. (1994) J.
- [3] Powder Diffraction File (PDF). Hanawalt Search Manual, Inorganic Phases, Sets 1-49. International Centre for Diffraction Data. USA.
- [4] Powder Diffraction File (PDF). Alphabetical Indexes, Inorganic Phases, Sets 1-49. International Centre for Diffraction Data. USA. Mater. Chem. 4, 1303-1305
- [5] Química del Estado Sólido, Una Introducción. Lesley Smart, Elaine Moore. Addison Wesley Iberoamericana. Londres, Inglaterra. 1992.
- [6] Manual de Mineralogía. C. Klein, C. S. Hurlbut Jr., Editorial Reverté, S. A. 4ª Edición. España 1996.
- [7] Solid State Chemistry and its Applications. Anthony R., West. John Wiley and Sons, 1984.
- [8] Difracción de rayos X: método de polvos. M. A. Castellanos Román. Química Inorgánica IV. Cuadernos de Posgrado 29.
- [9] Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. G. R. Heal, P.G. Laye. Great Britain 2002.
- [10] Introducción al Método de Rietveld. Luis Fuentes C. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A. C., 2004.
- [11] Estructura Atómica un Enfoque Químico. D. Cruz-Garriz, J. A. Chomizo, A. Garriz. Addison-Wesley Iberoamericana. E.U.A. 1991.
- [12] Instrumental Methods of Analysis. Hobart H. Willard, Lynne L. Merrit Jr., John A. Dean. D. Van Nostrand Company, INC. 1981.
- [13] Infrared Spectra and Characteristic Frecuencias $\sim 700\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Freeman F. Bentley, Lee D. Smithson and Adele L. Rozek. Interscience Publishers, Jhom Wiley and Sons. New York.
- [14] A. R. West. Solid Electrolytes. (1989) Phys. Chem . 93. 1235-1241.
- [15] Gleen C. Mather, Christian Dussart, Jean Etourneau, A. R. West. J. Mater. Chem., 2000, 10, 2219-2230.

- [16] Koji Chiba, Nobuo Ishizawa, Yoshiterua Nagai, Shuji Oishi. (1998). *Solid State Ionics*. 108, 179-183.
- [17] Koji Chiba, Nobuo Ishizawa, Shuji Oishi. (1999). *Acta Cryst. C*55, 1041-1044.
- [18] I.C.M.S. Santos, L.H. Loureiro, M.F.P. Silvia, Ana M.V. Cavaleiro. (2002). *Polyhedron*. 21, 2009-2015.
- [19] Teruki Motohashi, Maarit Karppinen, Hisao Yamauchi. (2002). *Proceedings of 2002 MRS Fall Meeting, Dec. 2-6, 2002, Boston, Massachusetts, USA. To be Publisher*
- [20] *Handbook of Chemistry and Physics*. David R. Lide. 80TH Edition. CRC PRESS LLC. 1999-2000.
- [21] Masahiro Tatsumisago, Akira Hamada, Tsutomu Minami, Masami Tanaka. (1983). *Journal of Non-Crystalline Solids*. 56, 423-428.
- [22] L. Cedeño, D. Hernández, T. Klimova, J. Ramírez. (2003) *Applied Catálisis A: General*. 241, 39-50.
- [23] *Química Inorgánica, Principios de Estructura y Reactividad*. J. E. Huheey. Editorial Harla. México 1981.
- [24] *Langee´s Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill. 40TH Edition. 1992.