



Universidad Nacional Autónoma  
De México

---

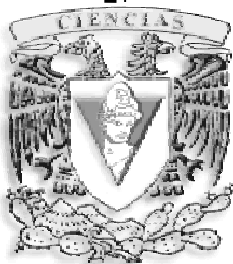
Estudio teórico de la cristalinidad del  
metazirconato de litio  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y del metazirconato  
de sodio  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , así como de sus soluciones  
sólidas  
 $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$  y  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
F Í S I C O  
P R E S E N T A :  
Carlos Argáez García

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Heriberto Pfeiffer Perea



2008



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.

Este trabajo de tesis se realizó en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Heriberto Pfeiffer Perea. Así mismo, se realizó dentro del proyecto PAPIIT IN103506.

Agradezco la beca otorgada a mi persona por el Instituto de Investigaciones en Materiales para la realización de este trabajo de tesis.

A mi primer maestro y guía: mi padre  
A mi madre, quien como el artesano al barro, me forjó  
A mis hermanos, con quienes aprendí a discrepar y concordar  
A mis abuelos, cuyas cuentos e historias me hacen pensar e imaginar  
A mis innumerables amigos, de quienes aprendí el valor de la confianza  
A mi tierra, donde nacieron mis hermanos en sangre y alma; porque es mi tierra la que siempre pienso,  
mi principal motivo, cuna de la gran cultura que heredé, de lo que soy, y porque a ella, la tierra del  
Mayab, dedico todos mis pensamientos.

## Agradecimientos

Agradezco a mis padres quienes siempre dan todo por mí y por mi educación. A mi padre, quien me enseñó todo cuanto sabe. A mi madre, a quién le debo todas aquellas aptitudes y habilidades que poseo y que están en planos distintos al de lo académico.

A mi hermano Alejandro, mi buen amigo, tu ayuda fue vital para terminar esta tesis. Tu capacidad y tenacidad para superarte a ti mismo son mi mayor fuente de inspiración.

A Nelly y Josefina porque siempre me han apoyado en cuanto he emprendido.

A mamá Nelly, quien siempre estuvo a mi lado contándome vivencias y experiencias maravillosas. Porque siempre creyó en mí y quien me ayudó a escoger el gran destino en el próximo gran viaje.

Al gran porteño y gran amigo, Damián Pablo, por hacer mi estancia en esta ciudad y en la facultad tan amena, valiosa e inolvidable. Porque de no haber sido por ti, mi buen amigo, jamás hubiera terminado mi carrera. No sabes hasta que grado me sirvió estudiar contigo.

A mi hermano y amigo Luis, por todos los grandes conciertos que tocamos y por todos aquellos de los que después disfruté. Porque es más fácil sobrevivir lejos de casa teniendo como amigo a alguien que habla el mismo idioma que hablo yo y que tiene la misma añoranza que tengo yo.

A mi amiga Daniela Mariyet, no sabes hasta que grado me sirvió tu ayuda. ¡¡¡¡Gracias por ser tan paciente conmigo!!!!

Son muchas personas con quienes he pasado momentos inolvidables y quienes siempre me hicieron sentir bien. Pero nombrarlos sería suficiente para agotar hasta la paciencia de un anacoreta, sin embargo los primeros en los que pienso son Juanito, Valeria, Ana Paula, Carlitos, *DzulPixan*, Carolina (por todas esas tardes de mate), Toño, *Ukrania*, el buen Boris, Cesar, Raúl, Marisol, mi paisano *Lic* y todos los chicos del laboratorio quienes hicieron mi estancia en el Instituto de Investigaciones en Materiales más fácil, agradable y amena.

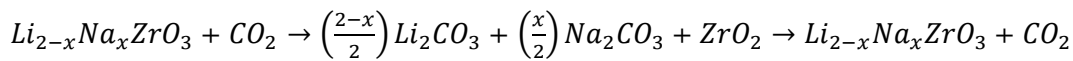
Agradezco a los sinodales, Dr. Luis Fernando Magaña, Dr. Luis Gottdiener, Dr. Lauro Bucio y Dr. Pedro Bosch por todos los comentarios que enriquecieron a mi trabajo y lo hicieron mejor. A mi asesor de tesis el Dr. Heriberto Pfeiffer por toda su paciencia. Se que no soy un alumno fácil.

A la Facultad de Ciencias, que me brindó a los mejores profesores y la mejor educación que pude recibir. Y por último agradezco a mi amada universidad, la UNAM, porque soy parte de esta noble institución que ha puesto su sello en mi frente.

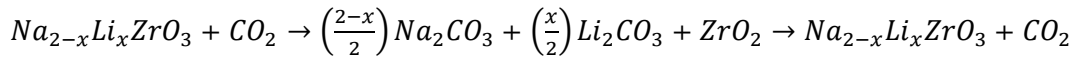
## RESUMEN

Mediante simulaciones computacionales se estudiaron las estructuras cristalinas de los materiales  $Li_2ZrO_3$  y  $Na_2ZrO_3$  así como de sus soluciones sólidas  $Li_{2-x}Na_xZrO_3$  con  $0 \leq x \leq 0.2$  y  $Na_{2-x}Li_xZrO_3$  con  $0 \leq x \leq 0.6$ . Estos estudios comprenden las simulaciones de baños térmicos en ensambles NPT durante un tiempo fijo, en temperaturas que se encuentran en el rango de 50 a 1200K. Diversas técnicas de estudio fueron simuladas Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM), Función de Distribución Radial (FDR) y Difracción de Rayos X (DRX), así como diferentes mediciones de energía.

Todo lo anterior con el propósito de comprender los mecanismos que favorecen las siguientes reacciones químicas,



y



Las cuales permiten la captura de  $CO_2$ .

Debido a la mayor movilidad de los átomos alcalinos presentes en los materiales dopados en comparación con la movilidad que presentan los átomos alcalinos en los materiales bases, se predice que las soluciones sólidas son mejores absorbentes de  $CO_2$ .

Los análisis con DRX predicen que los materiales conservarán su estructura cristalina aún en temperaturas de 1200K.

Las FDR refuerzan la idea de una mayor movilidad de los átomos alcalinos en función de la temperatura, según lo predice la DCM, y a su vez proponen una explicación para la formación de  $ZrO_2$ .

De la misma manera, se predice que los materiales  $Na_{2-x}Li_xZrO_3$  con  $0 \leq x \leq 0.6$  serán mejores absorbentes de  $CO_2$  que aquellos en base Li debido a un acomodo que favorece más la difusión de los átomos alcalinos. Esto es, están dispuestos en planos.

Así, mediante simulaciones computacionales se presenta una posible explicación a los mecanismos de reacción para absorber  $CO_2$  de estos materiales.

# Índice General

I.	Introducción	1
II.	Metodología	8
II.1	Paquete computacional	8
II.1.1	Forcite	8
II.1.2	El baróstado de Berendsen y el control de la presión	9
II.3.3	Termostato	10
II.2	Técnicas de análisis simuladas	11
II.2.1	Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM)	11
II.2.2	Ley de Bragg	12
II.2.3	Función de distribución Radial (FDR)	14
II.3	Modelo computacional de los materiales estudiados	16
III.	$Li_2ZrO_3$ y sus soluciones sólidas	23
III.1	$Li_2ZrO_3$	23
III.1.1	DCM para el material base	23
III.1.2	FDR para el material base	24
III.1.3	DRX para el material base	31
III.2	$Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3$	32
III.2.1	DCM para la primera solución sólida	32
III.2.2	FDR para la primera solución sólida	33
III.2.3	DRX para la primera solución sólida	41
III.3	$Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3$	42
III.3.1	DCM para la segunda solución sólida	42
III.3.2	FDR para la segunda solución sólida	43
III.3.3	DRX para la segunda solución sólida	45
III.4	Análisis y discusión	46
III.4.1	DCM para el material base y sus dos soluciones sólidas	46
III.4.2	FDR para el material base y sus dos soluciones sólidas	49

III.4.3	DRX para el material base y sus dos soluciones sólidas	53
III.4.4	Tendencias para el material base y sus dos soluciones sólidas	53
IV.	$Na_2ZrO_3$ y sus soluciones sólidas	58
IV.1	$Na_2ZrO_3$	58
IV.1.1	DCM para el material base	58
IV.1.2	FDR para el material base	59
IV.1.3	DRX para el material base	62
IV.2	$Na_{1.9}Li_{0.1}ZrO_3$	63
IV.2.1	DCM para la segunda solución sólida	63
IV.2.2	FDR para la segunda solución sólida	64
IV.2.3	DRX para la segunda solución sólida	69
IV.3	$Na_{1.8}Li_{0.2}ZrO_3$	70
IV.3.1	DCM para la segunda solución sólida	70
IV.3.2	FDR para la segunda solución sólida	71
IV.4	$Na_{1.7}Li_{0.3}ZrO_3$	70
IV.4.1	DCM para la tercera solución sólida	72
IV.4.2	FDR para la tercera solución sólida	73
IV.5	$Na_{1.6}Li_{0.4}ZrO_3$	74
IV.5.1	DCM para la cuarta solución sólida	74
IV.5.2	FDR para la cuarta solución sólida	75
IV.6	$Na_{1.5}Li_{0.5}ZrO_3$	76
IV.6.1	DCM para la quinta solución sólida	76
IV.6.2	FDR para la quinta solución sólida	77
IV.7	$Na_{1.4}Li_{0.6}ZrO_3$	78
IV.7.1	DCM para la sexta solución sólida	78
IV.7.2	FDR para la sexta solución sólida	79
IV.8	Análisis y discusión	80
IV.8.1	DCM para el material base y sus seis soluciones sólidas	80
IV.8.2	FDR para el material base y sus seis soluciones sólidas	82
IV.8.3	DRX para el material base y sus seis soluciones sólidas	84
IV.9	Tendencias	86
V.	Comparación	89
V.1	DCM para todos los materiales	89



v.2	FDR para todos los materiales	91
V.3	Diferencias estructurales en los materiales base	93
V.4	Tendencias para todos los materiales	96
VI.	Conclusiones	98
VII.	Bibliografía	100

# Capítulo I

## Introducción

A lo largo de su historia la humanidad ha pasado por diversas etapas que han generado, de alguna forma, evolución, desarrollo, cambios culturales y patrones de comportamiento socioculturales que identifican a las diversas sociedades. Desde la aparición del hombre en la Tierra, unos 25,000 años atrás [1], éste se ha enfrentado a su medio y lo ha tenido que entender o intentar entender para poder adaptarse a él y sacarle provecho a lo que le rodea. De este intento, observando las estrellas, las lluvias, el día y la noche, etc., el hombre notó patrones periódicos en el comportamiento de su medio que le permitieron generar asentamientos estables y dejar de forma radical la migración constante para adoptar el sedentarismo como forma de vida, generando así técnicas para la agricultura, la pesca, la caza y el comercio.

También, a lo largo de la historia, muchos ejemplos de pueblos que fueron capaces de medir con precisión algunos ciclos naturales y prever comportamientos y patrones periódicos; tal es el caso de los Egipcios que entendieron que cuando la estrella Sirio aparecía en el horizonte, las lluvias estaban por venir y con ellas el desbordamiento del Nilo [2]. Caso similar ocurrió con los Mayas en la península de Yucatán, donde gran parte de la región carece de ríos, por lo que es necesario conocer los ciclos de lluvias y sequías, por lo que tenían astrónomos que aprendieron a predecir las épocas en las que las lluvias estaban venideras o salientes para indicar el momento justo de plantar, cazar y cosechar. Así muchos pueblos han aprendido a medir el tiempo y a predecir la conducta de la naturaleza para que, en la mayoría de los casos, emplear estos conocimientos con fines precisos a las necesidades humanas.

Todo esto, a lo largo de los siglos ha generado conocimiento y, entre guerra y guerra, imperio e imperio o las simples vivencias cotidianas los hombres han ido perfeccionando habilidades que permiten almacenar y transmitir el conocimiento, en un principio de modo empírico, en el mejor de los casos científico e idealmente uno sólo.

De la misma forma, la tierra ha evolucionado aún de antes que el hombre apareciera como especie. Es decir, ha habido distintas etapas por las que la tierra ha pasado, entre glaciaciones y periodos inter glaciares, hasta modificación de los planos continentales. Esto es visible con diversos tipos de estudios, que permiten creer, por ejemplo, que el hombre llegó a América cruzando el puente de Bering durante la última glaciación [3].

Y aunque el hombre ha sido capaz de utilizar el ambiente para su beneficio, en los últimos 5 siglos, la humanidad ha generado tal cantidad de conocimiento que ha sido necesario dividirlo en distintas ramas y objetos de estudio, llamando a éstas Artes o Ciencias y más aún, música, pintura, danza, historia, medicina, química o física, teniendo cada una sus propias subdivisiones y sus propias técnicas de estudio y desarrollo. Y cuando son aplicadas a la forma de vida del hombre, permiten incrementar el nivel de vida, facilitando el aumento de la población total generando que

ésta pueda ocupar casi todas las zonas de nuestro planeta, incrementando el consumo de productos a gran escala y obligando a la ciencia a generar técnicas para la fabricación de todo tipo de artículos comerciales. Por desgracia, en la mayoría de los casos se utilizan los recursos naturales, renovables o no.

Por otro lado, es sabido que la atmósfera de la tierra ha presentado muchos cambios desde que ésta existe y estos cambios se han manifestado de forma interesante en la temperatura global, por ejemplo se supone que altas concentraciones de CO<sub>2</sub> producido por intensas actividades volcánicas mantenían altas temperaturas en la superficie de la tierra [4].

Sin embargo, estos cambios fueron por causas naturales y parece que ahora también hay causas antropogénicas debidas al hecho de que la innovación tecnológica empujó a que, durante la segunda mitad del siglo XVIII, se diera el fenómeno conocido como la Revolución Industrial [5], cuando el hombre comenzó a quemar combustibles para mover la maquinaria [6].

Así, el hombre industrializó su hábitat para satisfacer las necesidades, no sólo básicas, de una sociedad con cada vez mayor número de individuos afectando esto al medio en el que se hábitat. Al ser mayor la población con necesidades de vivienda, alimentación y vestimenta, la importancia que tiene el medio ambiente fue olvidada, hasta el momento en el que parece obvio que la Tierra ya ha sido gravemente desgastada. Y por ende, se empieza a pensar que es importante rescatar y utilizar a la ciencia y al desarrollo científico para atacar problemas que se hacen evidentes en el incremento de la temperatura promedio en la superficie de la tierra o en el mayor número de huracanes potencialmente destructivos formados en los océanos cada temporada.

Por otro lado, se sabe que la atmósfera ayuda a mantener una temperatura promedio en la superficie del planeta la cual sería muy inferior de no ser por los gases *invernadero*. Los gases llamados de invernadero son aquellos presentes en la atmósfera y que contribuyen al *efecto invernadero* [7].

Muchos de estos se encuentran en la atmósfera de forma natural, pero algunos otros llegan a la misma por causas antropogénicas. El efecto invernadero es el fenómeno por el que ciertos gases, componentes de la atmósfera retienen parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar. El problema se genera cuando el equilibrio natural de estos gases se ve alterado de manera artificial. Y así, la cantidad de energía retenida por la atmósfera cambia y ésta es la causa del calentamiento global.

Una de las manifestaciones más importantes de este fenómeno en la tierra, es que los casquetes polares se derritan. Ciertamente uno esperaría que este fenómeno ocurriera por las causas periódicas de los periodos inter glaciares. Sin embargo, el derretimiento de estos en los últimos años ha sido a tal ritmo que las causas no parecen naturales y la frase "Calentamiento Global" toma otro sentido.

La siguiente figura sacada de la edición número 2 del volumen 89 de la revista "EOS, TRANSACTIONS, AMERICAN GEOPHYSICAL UNION", publicada el 8 de enero de 2008 muestra la imagen del avance del derretimiento de los casquetes polares desde septiembre de 1953 a septiembre de 2007.

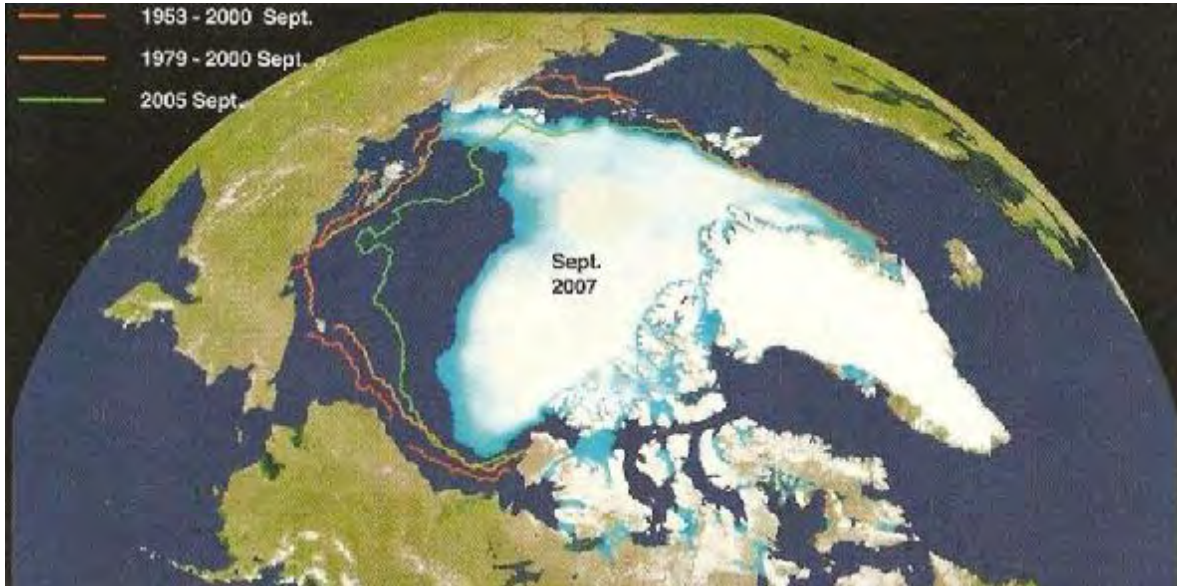


Figura 1.1, Comparación el derretimiento acelerado del casquete polar del hemisferio norte.

Por otro lado, parece que en efecto hay un desequilibrio en los gases de efecto invernadero, siendo por ahora el mayor problema las emisiones de CO<sub>2</sub> por actividades propias del hombre, es decir que hay que hablar de contaminación ambiental.

Y es que en general se considera que la contaminación es la introducción en un medio cualquier de un agente ajeno a este, *i.e.*, la introducción de cualquier sustancia o forma de energía con potencial para provocar daños o cambios, irreversibles o no, en el medio inicial [8] y aunque en general se la asocia con agentes químicos, también hay agentes biológicos y físicos capaces de generar contaminación. A estos agentes se les llama *contaminantes*.

Son muchos los tipos de contaminación los que el hombre ha generado en su hábitat, ya sean por la expansión urbana o por la industrialización. Pretender clasificar todos los tipos de contaminación tomaría tiempo innecesario, sin embargo se pueden mencionar algunos tipos de contaminación:

- Contaminación del agua.
- Contaminación del suelo.
- Contaminación radioactiva.
- Contaminación lumínica.

- Contaminación sonora.
- Contaminación visual.
- Contaminación del aire.

Cada uno de estos tiene su impacto correspondiente, como el caso de la contaminación del agua, que ha tenido graves efectos en muchos ríos, como es el caso del río Balsas, en el estado de Michoacán, en el que se ha arrojado gran cantidad de residuos de yeso, agroquímicos, junto con la constante descarga de aguas negras [9], así como arsénico y flúor [10]. Todo esto genera problemas serios en el ecosistema local.

No sólo el agua está contaminada, en las grandes ciudades donde la contaminación sonora es alta, muchas personas presentan problemas para conciliar el sueño, que además de mal humor, genera disminución de las capacidades del rendimiento, de la atención, tiene efectos en el embarazo y aún más, en el aprendizaje infantil [11].

Ciertamente, existen muchos tipos de contaminación en el medio ambiente, pero una de las más graves, debido a las consecuencias que tiene, es la contaminación del aire, la cual consiste en la alteración de la atmósfera por medio de agentes gaseosos, líquidos o sólidos suspendidos en proporciones distintas a las naturales [12] o como partículas o sustancias diferentes a las que la atmósfera, de manera natural, posee.

En general, el contaminante (sólido, líquido, gaseoso o mezclas de estos) sufre ocho procesos distintos desde el momento en el que es emitido, a saber: Dispersión, Concentración, Transporte y Transferencia, Transformación, Biotransformación, Bioconcentración, Bioacumulación y Biomagnificación, donde los cuatro últimos tienen directa interacción con los seres vivos de toda especie, incluida la humana [13].

La concentración de los contaminantes se reduce o se incrementa al dispersarse estos en la atmósfera, lo que depende de factores climatológicos como la temperatura, la velocidad del viento, el movimiento de sistemas de altas y bajas presiones y la interacción de éstos con la topografía local, por ejemplo las montañas y valles [14]. Los contaminantes gaseosos más usuales que se emiten son el monóxido de carbono  $CO$ , Dióxido de Carbono  $CO_2$ , los óxidos de nitrógeno  $NO_x$ , entre otros.

Así, se tiene que un problema a vencer es la cantidad sobrenatural de  $CO_2$  presente en la atmósfera y es que ésta se ha incrementado en exceso en los últimos años, esto es, la figura 1.2 muestra cómo ha sido la evolución de  $CO_2$  presente en la atmósfera desde la revolución industrial.

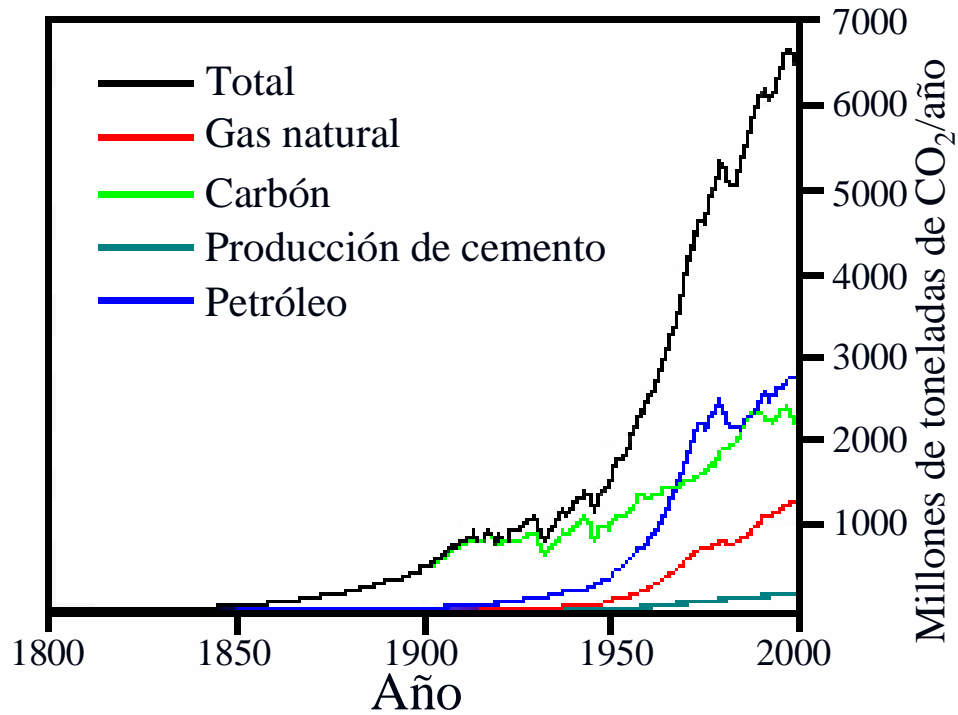


Figura 1.2, Incremento de la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre desde la época de la revolución industrial en emisiones causadas por la producción de gas natural, carbón, producción de cemento y petróleo [15].

Así parece que todo concuerda, sin embargo esto no es suficiente y por tanto se presenta la figura 1.3, que muestra un estimado del incremento de la temperatura media sobre la superficie del planeta en función de la cantidad de CO<sub>2</sub> en la atmósfera terrestre.

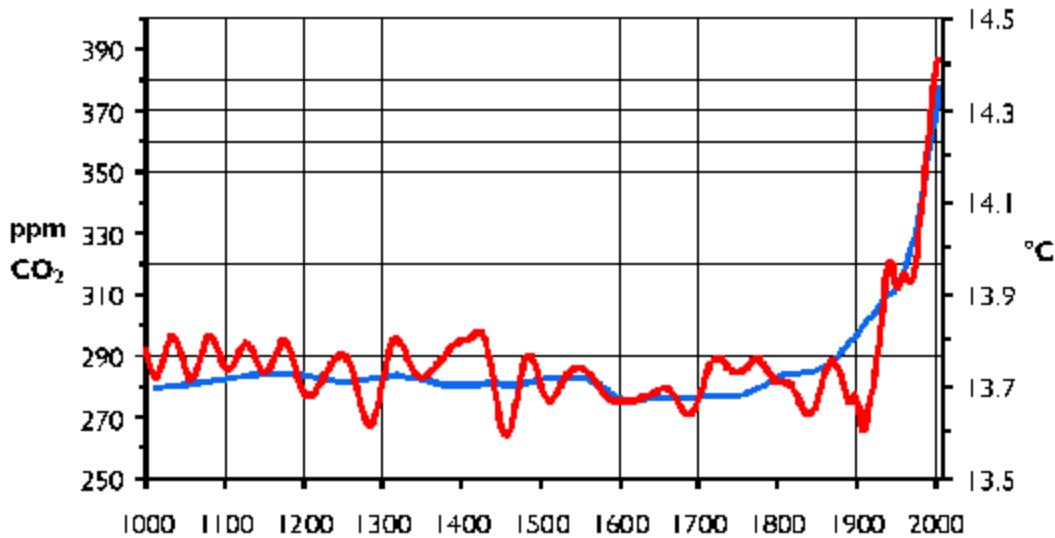


Figura 1.3, Incremento de la temperatura media en la superficie de la tierra en función de la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera. La figura de color azul representa la concentración de CO<sub>2</sub> y la roja la temperatura promedio de la superficie de la tierra [16].

En el mundo existe una creciente conciencia del impacto de los gases contaminantes que ha llevado a proponer gran cantidad de trabajos relacionados con la eliminación de contaminantes mediante avances en energía eficiente y la captura de gases [17].

Y en efecto, existen muchos trabajos relacionados con la absorción selectiva de  $\text{CO}_2$  mediante membranas poliméricas, Zeolitas, Perovkitas o Magnesia sin embargo el proceso puede ser muy complicado debido a las altas temperaturas que se manejan en la industria [18]. Sin embargo, para usos industriales resulta muy poco práctico sorber  $\text{CO}_2$  con estos métodos. La ciencia de materiales se ha dirigido a los materiales cerámicos, ya que parecen tener buenas propiedades sorbentes de  $\text{CO}_2$  y además son capaces de soportar altas temperaturas [19]. Así, se han estudiado los cerámicos de litio, que en el caso más simple, actúan según la siguiente reacción:



Y así, se ha demostrado que la reacción química ocurre en la superficie y una capa de carbonato de Li,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  se forma en la superficie, cubriendo así al cerámico. Sin embargo, la reacción química no deja de ocurrir y esto se ha medido. Incluso, está reportado el hecho de que átomos de Li se difundan hasta alcanzar la superficie y reaccionar con el  $\text{CO}_2$  a través de grietas en el carbonato, según el siguiente mecanismo [18]:

### *Mecanismo de absorción de $\text{CO}_2$*

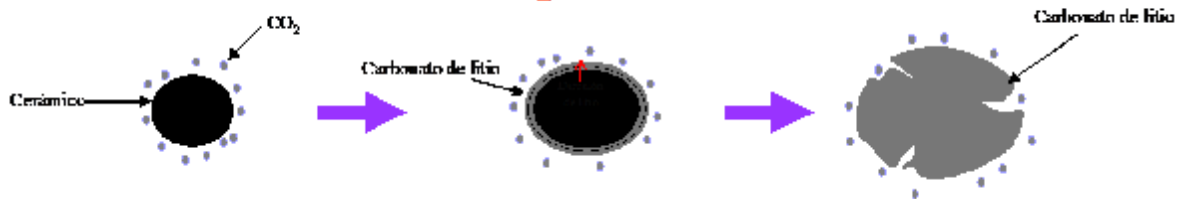


Figura 1.4, Mecanismo de absorción del  $\text{CO}_2$  mediante la reacción  $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3$ .

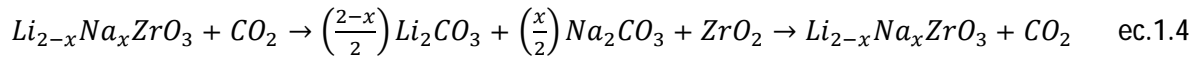
De la misma forma, se han estudiado experimentalmente los metazirconatos de litio y de sodio, los cuales ya han mostrado tener buenas cualidades para sorber  $\text{CO}_2$  [20], según las siguientes reacciones [21][22]:



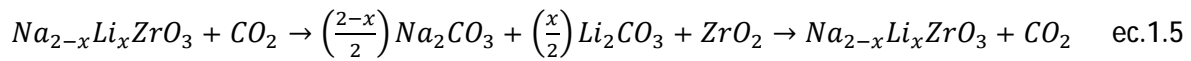
y



Además se tiene que tanto  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  como  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  son materiales que reaccionan con el  $\text{CO}_2$  a altas temperaturas mediante reacciones químicas selectivas [18][22][23]. Sin embargo, estos materiales a pesar de ser buenos sorbentes de  $\text{CO}_2$  sus capacidades se ven favorecidas en sus soluciones sólidas,  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x\text{ZrO}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.2$  y  $\text{Na}_{2-x}\text{Li}_x\text{ZrO}_3$  con  $0 \leq x \leq 0.6$ , presentando las siguientes reacciones químicas [23],



y



La reacción química tiene varias ventajas, una de ellas es que, como ya se mencionó antes, ocurre a altas temperaturas y es completamente selectiva, es decir que este material puede utilizarse para sorber exclusivamente  $CO_2$ , pero además es una reacción invertible. Es decir, el  $CO_2$  se puede obtener de forma pura invirtiendo la reacción a altas temperaturas, lo cual tiene intereses industriales. Además de que al ser selectiva, otros gases como  $N_2$  o cualquier otro no interfieren en la reacción [21].

Ahora, en el caso de  $Li_2ZrO_3$  y  $Na_2ZrO_3$ , se sabe que el proceso con el que ocurre la reacción química para sorber  $CO_2$  es similar [23] al que ocurre con el óxido de litio. Por tanto, se forma una capa de carbonato de Li y Na respectivamente. Así, para poder explicar que la reacción química se siga dando después de la formación de la capa de carbonato de Li y Na se ha propuesto que ocurre una difusión de los átomos de Li y Na a través de toda la celda hasta llegar a la superficie [17][20][21][22][23].

Para comprobar esto o para descartarlo, se estudiará computacionalmente el comportamiento de los dos materiales  $Li_2ZrO_3$  y  $Na_2ZrO_3$  así como de sus soluciones sólidas con el fin de poder predecir su conducta a diversas temperaturas, las cuales tendrán que oscilar en el intervalo en el cual ocurre la reacción, es decir entre 400-600°C [20].

Así, el interés que mueve a este trabajo es en resumen, conocer la conducta de los materiales a diferentes temperaturas desde el nivel más básico hasta el material en conjunto, incluyendo a sus soluciones sólidas, con el propósito de predecir su conducta con el  $CO_2$ .



## Capítulo II

### Metodología

En este capítulo se presentan los métodos utilizados para hacer los análisis. A su vez se presentan los parámetros computacionales utilizados.

#### II.1.- Paquete computacional

El programa utilizado es el *Accelrys Material Studio Modeling 4.0*, y el paquete usado es *Forcite*, con cálculo *Dinámico*, teniendo un ensamble *NPT*, con un tiempo de *5.9ps*, usando el termostato *Nose* y el baróstato *Berendsen*. Todo esto se llevó a cabo usando un potencial de aproximación llamado *Universal*, donde las fuerzas electrostáticas y de Van der Waals están basadas en el átomo [24]. A continuación se describe brevemente este paquete y sus herramientas.

- *II.1.1.- Forcite*

Es un paquete de mecánica molecular para energía potencial y cálculos de optimización geométrica de sistemas arbitrarios moleculares y periódicos usando mecánica clásica. Esto es importante, porque no se está trabajando con las propiedades cuánticas y esto es porque no son de interés. Pues la razón que mueve a este trabajo es un material en *bulto* [24].

Ahora, el potencial de aproximación que se usa, como ya se mencionó, es aquel llamado *Universal*, éste es un potencial de aproximación completamente armónico. Los estiramientos de los enlaces están descritos por un término armónico, los ángulos por un término a tercer orden de una expansión de cosenos de Fourier, y las torsiones por una expansión en cosenos de Fourier [24].

Además, el potencial *Universal*, cubre por completo la tabla periódica, siendo bastante exacto debido a las predicciones geométricas, y a las diferencias de energía conformadas por las moléculas orgánicas, los principales grupos inorgánicos y los complejos metálicos [24].

- *Parametrizaciones*

Este potencial de aproximación incluye un parámetro generador que calcula los parámetros del potencial combinando los parámetros atómicos, así si da cualquier combinación posible *Forcite* calcula los parámetros que se requieren [24].

La *Dinámica* es una opción que permite simular cómo se moverán los átomos en la estructura bajo la acción de fuerzas específicas [24]. Así, es necesario considerar un ensamble termodinámico, el cual es una herramienta matemática que sirve para representar los estados que un sistema puede ocupar [24]. Para el caso que mueve a este trabajo, el ensamble NPT será el adecuado.

Esto es, NPT representa las iniciales de los parámetros que se mantendrán fijos, así N representa el número de átomos totales en las celdas. Este número será fijo siempre, por tanto no habrán pérdidas de átomos bajo ninguna circunstancia. De la misma forma, P indica que la presión será

constante durante toda la simulación, fijándose en 1atm. Y por último T representa la temperatura y ésta a su vez será fija durante todo el proceso. En este trabajo se manejan 13 temperaturas de estudio, las cuales son, 50, 100, 200, ..., 1200K, las cuales serán fijas cada una a su vez. Así, NPT significa que el número total de átomos, la presión y la temperatura serán todas fijas.

El tamaño de la celda unitaria puede variar con la temperatura y con la constante de movimiento de este sistema es la entalpia total, que se conserva aplicando un baróstato. Así, el baróstato mantiene constante la presión variando los parámetros de la celda.

Existen errores sistemáticos en simulaciones que pretenden dar propiedades de sistemas macroscópicos, debido a que se usa un número finito de moléculas en la simulación. Para eliminar este error, se genera una extrapolación de los resultados de la simulación a sistemas con un gran número de moléculas N y un gran volumen V, teniendo como densidad  $\frac{N}{V}$ , así esta extrapolación define un límite termodinámico,

$$\lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ V \rightarrow \infty}} (\text{resultados de la simulación})_{\frac{N}{V}} \approx (\text{resultados macroscópicos}) \quad \text{ec.2.1}$$

Las simulaciones pueden afectarse por dos tipos de efectos, el primero una simple dependencia en N la cual se puede expresar como una serie de potencias de  $1/N$  y por una dependencia anómala de N la cual no se puede expresar como una función regular de N. La importancia de estos dos efectos depende varias condiciones entre las que sobre salen las fuerzas intermoleculares o las variables utilizadas para ajustar el estado termodinámico, es decir, el ensamble. Así se tiene que para el caso de un ensamble isotérmico e isobárico NPT, solo la simple dependencia en N afecta. [25].

- *II.1.2.- El baróstato Berendsen y el control de la presión*

La presión puede variar y cambiarse si se cambian las coordenadas de las partículas y el tamaño de la celda unitaria bajo condiciones periódicas a la frontera [27].

El método de Berendsen acopla el sistema a un baño de presión manteniéndola a un cierto valor, así el acoplamiento está determinado tanto por la compresibilidad del sistema (mediante una variable  $\gamma$  definida a cada vez) y una relajación constante de tiempo (mediante una variable  $\tau$ , definida cada vez). A cada paso, las coordenadas x, y, y z de cada átomo se escalan según el factor [26]:

$$\mu = \left( 1 + \frac{\Delta t}{\tau} \gamma [P - P_0] \right)^{1/3} \quad \text{ec.2.2}$$

Donde,

$\Delta t$  es el tiempo de cada paso, P es la presión instantánea y  $P_0$  es la presión establecida.

- *II.1.3.- Termostato*

El termostato selecciona el algoritmo a usar para controlar la temperatura de un ensamble dado, para este caso, el NPT. En los cálculos realizados se utiliza el termostato *Nosé*, el cual es un método para mantener la dinámica a temperatura constante que produce ensambles canónicos tanto en la coordenada espacial, como en la coordenada de momento. El formalismo *Nosé-Hoover* está basado en una simple reformulación hecha por *Hoover*, la cual elimina el escalamiento del tiempo y por tanto lleva a trayectorias en tiempo real. Así a este método también se le llama, Termostato de *Nosé-Hoover* [27].

La idea principal detrás de la dinámica de *Nosé-Hoover* es que un grado ficticio de libertad se le otorga la estructura, con el fin de representar la interacción de la estructura con un baño de calor. Este grado de libertad ficticio está dado por una masa  $Q$ . Así, las ecuaciones de movimiento para el sistema extendido (*i.e.*, la estructura más la masa ficticia) se resuelven.

De modo que el Hamiltoniano  $H^*$  del sistema extendido es [27]:

$$H^* = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} + \phi(\mathbf{q}) + \frac{\zeta^2}{2Q} + gkT \ln S \quad \text{ec.2.3}$$

Donde las coordenadas reales de los átomos,  $q$  y del momento  $p$ , así como las coordenadas ficticias  $S$  y momento  $\zeta$ , con  $\phi$  es el potencial de interacción, son [27]:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{P_i}{m_i} \quad \text{ec.2.4}$$

$$\frac{dP_i}{dt} = -\frac{d\phi}{dq_i} - \zeta P_i \quad \text{ec.2.5}$$

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{\sum \frac{P_i^2}{m_i} - gk_B T}{Q} \quad \text{ec.2.6}$$

Donde,

La elección de la masa ficticia  $Q$ , de ese grado adicional de libertad, es muy importante. Si  $Q$  es demasiado pequeña la frecuencia del movimiento armónico del grado de libertad extendido es muy alta. Esto fuerza a usar un tiempo de paso más pequeño. Pero, si en cambio la  $Q$  tiende a infinito el intercambio de energía entre el baño térmico y la estructura tiende a cero.

$Q$  es un valor definido, este trabajo  $Q=1$ ,  $g$  es el número de grados de libertad,  $T$  es la temperatura.

## II.2.- Técnicas de análisis simuladas

- **II.2.1.- Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM)**

Cuando se transfiere masa, energía o momento a través de un sistema, a primer orden se describe el transporte con la relación fenomenológica siguiente [28]:

$$\text{flujo} = -\text{coeficiente} \times \text{gradiente} \quad \text{ec.2.7}$$

Donde el flujo mide la transferencia por unidad de área en unidad de tiempo, el gradiente da las fuerzas del flujo y el coeficiente caracteriza la resistencia al flujo. Algunos ejemplos de la ecuación 2.6, incluyen la ley de la viscosidad de Newton, la ley de Fick, la ley de Fourier para la conducción de calor y la ley de Ohm para la conducción de la electricidad. En general se piensa que estas leyes están aplicadas a situaciones de no equilibrio. Sin embargo, las ecuaciones lineales de transporte también se pueden aplicar a fluctuaciones microscópicas que ocurren en un sistema en equilibrio.

Ahora, considérese una difusión en una dimensión descrita por la ley de Fick [28],

$$N\dot{x} = -D \frac{\partial N}{\partial x} \quad \text{ec.2.8}$$

Donde  $N = N(x, t)$  es el número de átomos por unidad de volumen (*i.e.*, longitud) localizada en la posición  $x$  al tiempo  $t$ ,  $\dot{x}$  es la velocidad local en  $(x, t)$  y  $D$  es el coeficiente de difusión. Entonces  $(N\dot{x})$  es el flujo. Ahora, de un balance material en un elemento diferencial de fluido, se obtiene la ecuación para la continuidad de la masa [29],

$$\frac{\partial N}{\partial t} + \frac{\partial (N\dot{x})}{\partial x} = 0 \quad \text{ec.2.9}$$

Y combinando las ecuaciones 2.7 y 2.8 se obtiene la ecuación de difusión,

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial x^2} \quad \text{ec.2.10}$$

Para un conjunto de condiciones iniciales, la ecuación de difusión puede resolverse para la evolución temporal y espacial de  $N(x, t)$ . Por ejemplo, si  $N_0$  átomos estuvieran concentrados en el origen  $x = 0$ , entonces la solución a la ecuación 2.9 es [28]:

$$N(x, t) = \frac{N_0}{2\sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{x^2}{4Dt}\right] \quad \text{ec.2.11}$$

Entonces, en cualquier tiempo,  $t > 0$ , los átomos están distribuidos espacialmente en una gaussiana alrededor del origen, y con la evolución del tiempo, los átomos se difunden desde el origen hacia fuera de él, causando que la distribución gaussiana se pierda.

Para cualquier tiempo  $t > 0$  la distribución da el Desplazamiento Cuadrático Medio (DCM) de los átomos,

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = N_0^{-1} \int x^2 N(x, t) dx \quad \text{ec.2.12}$$

Ahora, si se substituye la ecuación 2.11 en la 2.12 se obtiene y se integra, se obtiene que el DCM depende solamente del coeficiente de difusión,

$$\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle = 2Dt \quad \text{ec.2.13}$$

El resultado aplica cuando el tiempo  $t$  es largo, comparado con el promedio de tiempo entre colisiones de átomos. La analogía en tres dimensiones es [28],

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle}{6t} = D \quad \text{ec.2.14}$$

Si se realizaran las simulaciones de las ecuaciones 2.10 y 2.11, los promedios se integrarían como promedios sobre orígenes de tiempo. Debido a una condición de estado específica, el coeficiente de difusión es constante, así la ecuación anterior, implica que el DCM crece linealmente a lo largo del tiempo. Computacionalmente, el software utiliza un *Origen de paso* con el que se especifica el tiempo, en picosegundos, desde el cual se comenzará el cálculo. A su vez, se debe especificar cuál es el tiempo máximo que el programa tomará para finalizar el cálculo, a lo que se le llama *Longitud*. Este tiempo depende exclusivamente del tiempo de simulación total [24].

- **II.2.2.- Ley de Bragg**

A través de la difracción de fotones, neutrones, electrones y rayos X es posible estudiar la estructura de los cristales. La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda del haz incidente. En la región óptica, donde las longitudes de onda son del orden de  $5000\text{Å}$ , la superposición de las ondas dispersadas elásticamente por los átomos individuales del cristal resultan en una refracción óptica ordinaria. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o más pequeña que la constante de la red, se encuentran rayos difractados en direcciones distintas a la dirección incidente. La ley de Bragg ofrece una explicación simple que reproduce correctamente el resultado de este fenómeno [29].

Supóngase que se tienen ondas incidentes que se reflejan reflejadas especularmente desde los planos paralelos de los átomos en el cristal, con cada plano reflejando solamente una pequeña fracción de la radiación. Entonces, los ángulos de incidencia y de reflexión son iguales. Así, los haces difractados se obtienen cuando las reflexiones de los planos paralelos de los átomos interfieren constructivamente. Por suposición, se tiene que la energía de los rayos incidentes no se pierde ni se altera, por tanto, se tratan dispersiones elásticas solamente [30].

Ahora, si se consideran planos de redes paralelas espaciadas una distancia  $d$  se tiene que la diferencia de los rayos difractados desde planos adyacentes es  $2d \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo medido desde el plano. La interferencia constructiva de la radiación desde planos sucesivos ocurre cuando la diferencia es un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ , entonces [30],

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{ec.2.15}$$

Conocida como la ley de Bragg, la cual solo se satisface para longitudes de onda  $\lambda \leq 2d$ .

Esquemáticamente, se ve cómo en la figura 2.2[30][31],

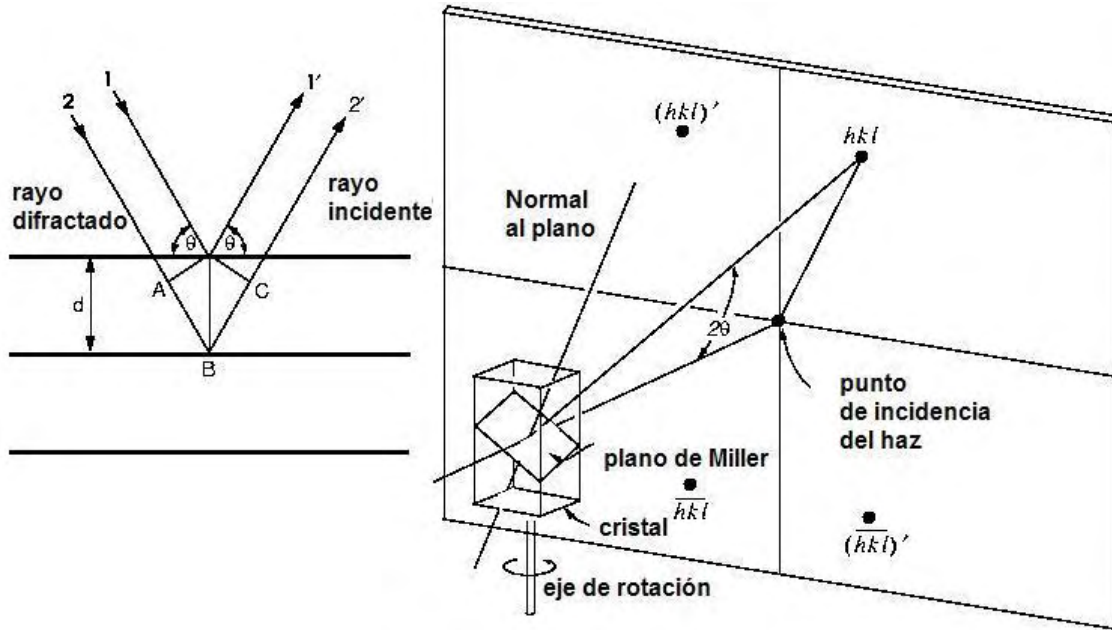


Figura 2.1, Ilustración esquemática de la DRX.

Aun cuando la reflexión de ciertos planos paralelos es especular, para ciertos valores de  $\theta$  solamente, las reflexiones de todos los planos paralelos y periódicos se sumarán en fase para dar un fuerte rayo difractado. Se tiene que si cada plano reflectara perfectamente los rayos incidentes, sólo el primer plano de un conjunto de planos paralelos vería la radiación y cualquier longitud de onda sería difractada. Pero cada plano difracta entre  $10^{-3}$  y  $10^{-5}$  de la radiación incidente, así que entre  $10^3$  y  $10^5$  deben contribuir a la interferencia constructiva. La ley de Bragg es una consecuencia de la periodicidad de la red [29].

Computacionalmente, se tiene que para una simple difracción de rayos X en un cristal, un ingrediente esencial para la simulación de difracción de rayos X, es el cálculo del factor estructural  $F_{hkl}$  via la relación [31]:

$$I(\theta) = \sum_{hkl} p_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl}) I_{hkl} \quad \text{ec.2.16}$$

Donde, la *intensidad de Bragg integrada*  $I_{hkl}$  está referida al factor estructural via,

$$I_{hkl} = M_{hkl} P_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \quad \text{ec.2.17}$$

Donde,

$M_{hkl}$  es la multiplicidad de reflexión  $hkl$ .

$P_{hkl}$  es la función de orientación preferencial para la reflexión  $hkl$ .

$L_{hkl}$  es la corrección de Lorentz y la corrección de polarización para la reflexión  $hkl$ .

$p_{hkl}(2\theta - 2\theta_{hkl})$  es una función de perfil apropiada.

Y donde,

$$F_{hkl} = \sum_1^N f_n e^{(hu_n + kv_n + lw_n)} \quad \text{ec.2.18}$$

- **II.2.3.- Función de distribución Radial (FDR)**

Ésta es una curva usada para describir la estructura microscópica de materiales cristalinos o amorfos, en intervalos muy pequeños, entre 2 y 20 Å. La FDR  $g(r)$  está definida como el número de átomos entre  $r$  y  $r + dr$  desde el centro de algún átomo origen arbitrario [32].

$$g(r) = \frac{\langle N(r,t) \rangle_{\Delta r}}{NV(r,\Delta r)} \quad \text{ec.2.19}$$

Donde  $\rho(r)$  es la función de densidad, representando en número de átomos por unidad de volumen, que es una función de correlación de un par atómico. Toma un valor igual a cero si  $r$  es menor que el promedio de la separación interatómica entre vecinos más cercanos:  $r_1$  e igual a un valor  $\rho_0$  para valores muy grandes de  $r$ , para los que el material se vuelve homogéneo. El número total de átomos presentes en el cristal divididos por todo el volumen del mismo se define como  $\rho_0$ . Por tanto, para  $r$  entre estos dos límites  $\rho(r)$  será una función oscilatoria cuyos picos representan el promedio de las separaciones interatómicas. La importancia de la FDR descansa principalmente en el hecho de que por su definición el área debajo de un pico dado es el número de coordinación efectivo para esa región en particular [30].

En general, el primer pico que da la función suele ser afilado, su anchura media al cuadrado  $\sigma_1^2$ , idealmente tienen sólo una componente de desorden térmico  $\sigma_T^2$  para cristales. Esta componente de desorden resulta de las fluctuaciones térmicas en los enlaces. En los materiales amorfos, además se tiene un término extra dado por el ensanchamiento resultante del desorden topológico en las longitudes de los enlaces,  $\sigma_D^2$ , así que [30]:

$$\sigma_{am}^2 = \sigma_T^2 + \sigma_D^2 \quad \text{ec.2.20}$$

A continuación se presenta una ilustración esquemática de la FDR, figura 2.1

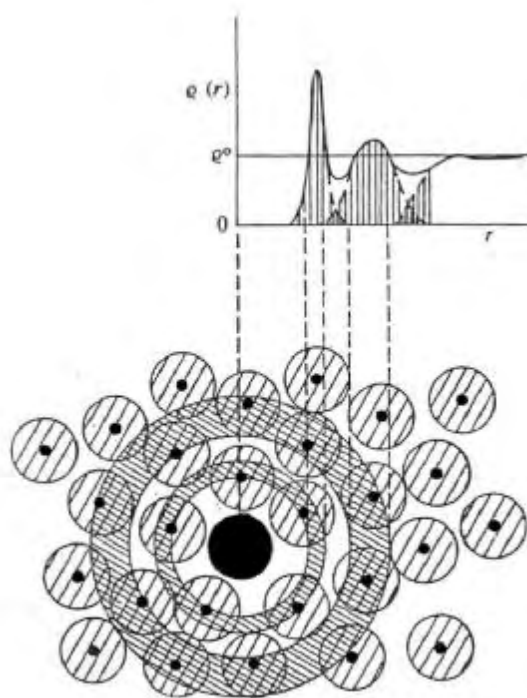


Figura 2.2, Ilustración esquemática del origen estructural en la FDR.

En este trabajo se presentan cálculos con la FDR para los pares (Na,Li)-O y Zr-O. Estos se hacen nuevamente de manera computacional. Así el programa calcula las FDR para los pares que se requieren, sin importar si entre los átomos especificados a la vez hay o no átomos de otras especies. Esto es, los átomos no especificados *son invisibles* durante el cálculo.

Todo esto ya que el programa conoce en todo momento las posiciones de los átomos individualmente, de modo que para realizar los cálculos, el software sólo toma las posiciones de los átomos especificados. Es decir las funciones de distribución radial par a par están desglosadas. Y como error en el cálculo se maneja la mitad del mínimo incremento, en este caso éste tiene un valor de **0.01Å**.



### II.3.- Modelo computacional de los materiales estudiados

El modelo representa a la celda y las posiciones de los átomos en ella, para esto es necesario conocer dichas posiciones, así como los parámetros de red del material base  $Li_2ZrO_3$ . Esta información se muestra en la tabla 2.1 [33].

Grupo Espacial							
C12/c1							
Celda		a(Å)	b(Å)	c(Å)			
		5.4392	9.0383	5.4302			
$\beta=112.720^\circ$							
Átomo	Nombre	Sitio	Oxidación	x	y	z	Ocupancia
Zr	Zr1	(4e)	4	0.0	0.0915(2)	0.250	1
O	O1	(4d)	-2	0.250	0.250	0.5	1
O	O2	(8f)	-2	0.2725(9)	0.5748(6)	0.4882(9)	1
Li	Li1	(4e)	1	0.0	0.4187(30)	0.250	1
Li	Li2	(4e)	1	0.0	0.7404(31)	0.250	1

Tabla 2.1, Muestra los parámetros de Red del material  $Li_2ZrO_3$ .

Donde se tiene que éste es un cristal cuya red de Bravais es Monoclínica Centrada, sus vectores son:

$$\vec{v}_1 = (5.01712, 0.0, -2.11007) \quad \text{ec.2.21}$$

$$\vec{v}_2 = (0.0, 9.0383, 0.0) \quad \text{ec.2.22}$$

$$\vec{v}_3 = (0.0, 0.0, 5.4302) \quad \text{ec.2.23}$$

Donde las unidades de  $\vec{v}_i$  se expresan en Å, con  $i = 1, 2, 3$

Y por tanto el volumen de la celda unitaria es [34],

$$V = (\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_3 = xyz \text{Sen}(\beta) = 246.240 \text{Å}^3 \quad \text{ec.2.24}$$

Los enlaces entre los átomos de éste material son enlaces covalentes para el par Zr-O e iónico para el par Li-O.

Por tanto, es muy claro que el cristal simulado es muy pequeño y se encuentra en escala nanométrica.

La representación computacional de la celda unitaria de este material cristalino se muestra en la figura 2.3:

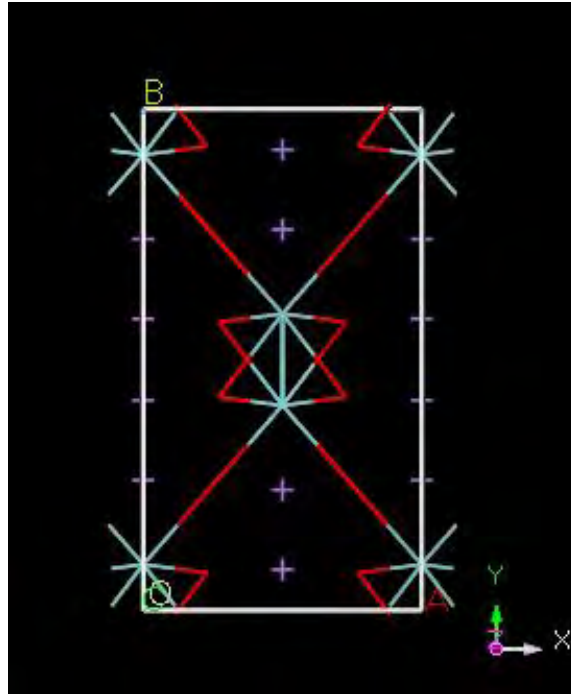


Figura 2.3, Representación computacional de la celda unitaria del material  $Li_2ZrO_3$ . Así se muestra la representación de la celda unitaria, donde los colores representan a los distintos átomos. Esto es, el color rojo representa a los átomos de O, el color azul verdoso representa al Zr y el color púrpura representa al Li.

Sin embargo, para estudiar las soluciones sólidas se tienen que cambiar algunos átomos de Li por aquellos dopantes de Na bajo ciertas relaciones aritméticas que se tienen que cumplir de la fórmula química, i.e., las relaciones molares, de modo que con una menor cantidad de átomos las relaciones molares son más difíciles de cumplir pues es posible que éstas requieran de números de átomos fraccionales en vez de números enteros de átomos.

Es por esta razón que se reproduce la celda unitaria (figura 2.1) 4 veces en cada dirección, obteniéndose por consiguiente, figura 2.4

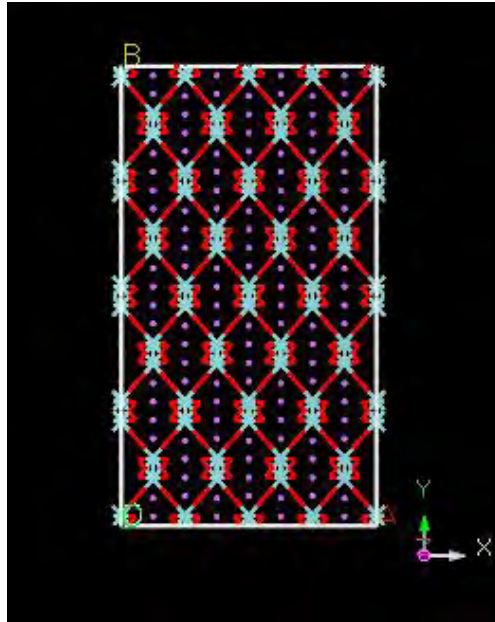


Figura 2.4, Muestra la representación computacional del material base, donde ahora la celda unitaria se reprodujo 4 veces en cada dirección. Como en la imagen 1 los colores representan a los mismos átomos.

Por supuesto, esto implica que el volumen de esta supercelda será ahora 64 veces mayor a la de la celda unitaria es decir  $15759.4\text{\AA}^3$ , y así cada vector será 4 veces el vector correspondiente a la celda unitaria, es decir:

$$\vec{v}'_1 = 4\vec{v}_1 \quad \text{ec.2.25}$$

$$\vec{v}'_2 = 4\vec{v}_2 \quad \text{ec.2.26}$$

$$\vec{v}'_3 = 4\vec{v}_3 \quad \text{ec.2.27}$$

Por consiguiente el número total de átomos también cambiará y éste se muestra en la tabla 2.2,

Elemento	Núm. De átomos
Li	512
O	768
Zr	256

Tabla 2.2, Muestra el número de átomos de cada elemento presente en la supercelda del material base.

Así mismo para el material  $Na_2ZrO_3$  se tiene lo siguiente [35],

Grupo Espacial							
C12/C1							
Celda	a(Å)	b(Å)	c(Å)				
	5.623	9.749	11.127				
$\beta=99.98^\circ$							
Átomo	Nombre	Sitio	Oxidación	x	y	z	Ocupancia
Zr	Zr1	(4e)	4	0.0	0.415	0.250	1
Zr	Zr2	(4e)	4	0.0	0.747	0.25	1
O	O1	(8f)	-2	0.141	0.265	0.138	1
O	O2	(8f)	-2	0.102	0.586	0.138	1
O	O3	(8f)	-2	0.138	0.906	0.135	1
Na	Na1	(8f)	1	0.238	0.077	0.0	1
Na	Na2	(4d)	1	0.25	0.25	0.5	1
Na	Na3	(4e)	1	0.0	0.045	0.25	1

Tabla 2.3. Parámetros de Red del material  $Na_2ZrO_3$ .

Donde se tiene que éste es un cristal cuya red de Bravais es Monoclínica Centrada, sus vectores son:

$$\vec{v}_1 = (5.537925, 0.0, -0.97449) \quad \text{ec.2.28}$$

$$\vec{v}_2 = (0.0, 10, 0.0) \quad \text{ec.2.29}$$

$$\vec{v}_3 = (0.0, 0.0, 11.127) \quad \text{ec.2.30}$$

Donde las unidades de  $\vec{v}_i$  se expresan en Å, con  $i = 1, 2, 3$

Y por tanto el volumen de la celda unitaria es

$$V = (\vec{v}_1 \times \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_3 = xyz \text{Sen}(\beta) = 616.203 \text{Å}^3 \quad \text{ec.2.31}$$

Los enlaces entre los átomos de este material son enlaces altamente covalentes para el par Zr-O e iónico para el par Na-O.

Nuevamente se trata de un cristal muy pequeño.

Como en el caso anterior se reproduce la celda unitaria 4 veces en cada dirección, teniéndose por consiguiente, figura 2.5,

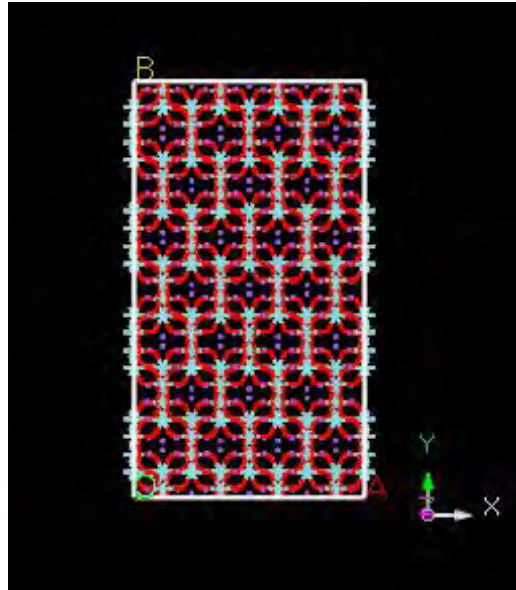


Figura 2.5, Representación computacional del material base, donde ahora la celda unitaria se reprodujo 4 veces en cada dirección. Como en la imagen 1 los colores representan a los mismos átomos.

Por supuesto, esto implica que el volumen de esta supercelda será ahora 64 veces mayor a la de la celda unitaria es decir  $39437\text{\AA}^3$ , y así cada vector será 4 veces el vector correspondiente a la celda unitaria, tal cual ocurrió para el metazirconato de Li.

$$\vec{v}'_1 = 4\vec{v}_1 \quad \text{ec.2.32}$$

$$\vec{v}'_2 = 4\vec{v}_2 \quad \text{ec.2.33}$$

$$\vec{v}'_3 = 4\vec{v}_3 \quad \text{ec.2.34}$$

Por consiguiente el número total de átomos también cambiará y éste se muestra en la tabla 2.4,

Elemento	Núm. De átomos
Na	1024
O	1536
Zr	512

Tabla 2.4, Número de átomos de cada elemento presente en la supercelda del material base.

Como en el caso del metazirconato de litio, está implicado un manejo estadístico del comportamiento colectivo de todos los átomos. Así aunque alguno en particular tenga, por distribución estocástica una cierta energía  $h$ , ésta tendrá mayor o menor importancia según se pondere con las demás energías de los átomos presentes en la celda al momento de tomar los promedios correspondientes.

Es necesario darle a los dos materiales sólidos y sus soluciones sólidas, una distribución aleatoria a los átomos. Este ajuste se hace a una temperatura de 10K. Los datos obtenidos durante estos

procesos no serán considerados en los resultados finales puesto que sólo han servido para generar este arreglo estocástico.

Mediante una simple regla de tres se calcula la cantidad de átomos de Li que se requiere cambiar por átomos de Na formar las soluciones sólidas del  $Li_2ZrO_3$ . Las soluciones sólidas del  $Na_2ZrO_3$  se generan de la misma forma.

Ahora, dado todo esto, se presentan las tablas que dan la información sobre cuantos átomos tiene cada solución sólida de los metazirconatos estudiados.

Así, para las soluciones sólidas del metazirconato de litio,

Elemento	Primera Solución Sólida	Segunda Solución Sólida
	Núm. De átomos	Núm. De átomos
Li	487	461
Na	25	51
O	768	768
Zr	256	256

Tabla 2.5, Número de átomos totales que tienen las celdas a tratar.

Y para las seis soluciones sólidas del metazirconato de sodio se tiene:

Elemento	1 <sup>era</sup> Solución Sólida	2 <sup>da</sup> Solución Sólida	3 <sup>era</sup> Solución Sólida	4 <sup>ta</sup> Solución Sólida	5 <sup>ta</sup> Solución Sólida	6 <sup>ta</sup> Solución Sólida
Na	973	922	871	820	769	717
Li	51	102	153	204	255	307
O	1536	1536	1536	1536	1536	1536
Zr	512	512	512	512	512	512

Tabla 2.6, Número de átomos totales que tienen las celdas a tratar.

Así todo, se presenta un diagrama de flujo el cual intenta representar, de forma muy general, el orden y la organización de los pasos en la dinámica molecular [36].

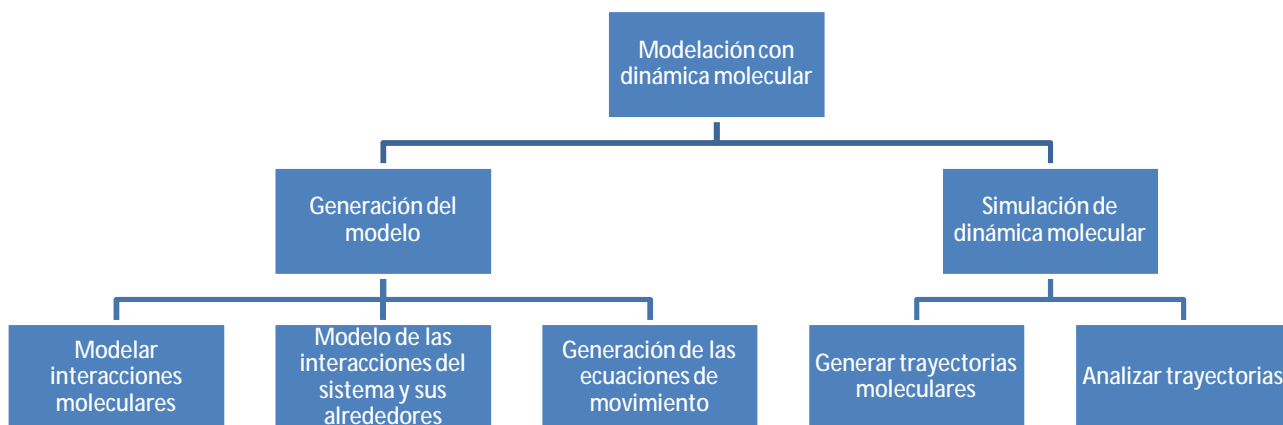


Figura 2.6, Esquema que sigue, en forma general, el cálculo mediante modelación con dinámica molecular.

Se observa que la Modelación con dinámica molecular tiene dos vertientes importantes. La primera, en el brazo izquierdo, Generación del modelo y la segunda en el brazo derecho, Simulación de dinámica molecular. Este trabajo se realizó siguiendo el brazo derecho, Simulación de dinámica molecular.

# Capítulo III

## $Li_2ZrO_3$ y sus soluciones sólidas

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las simulaciones de  $Li_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas.

### III.1.- $Li_2ZrO_3$

#### III.1.1.- DCM para el material base

En la figura 3.1 se presentan los DCM de las tres especies de átomos como una gráfica en función de la temperatura.

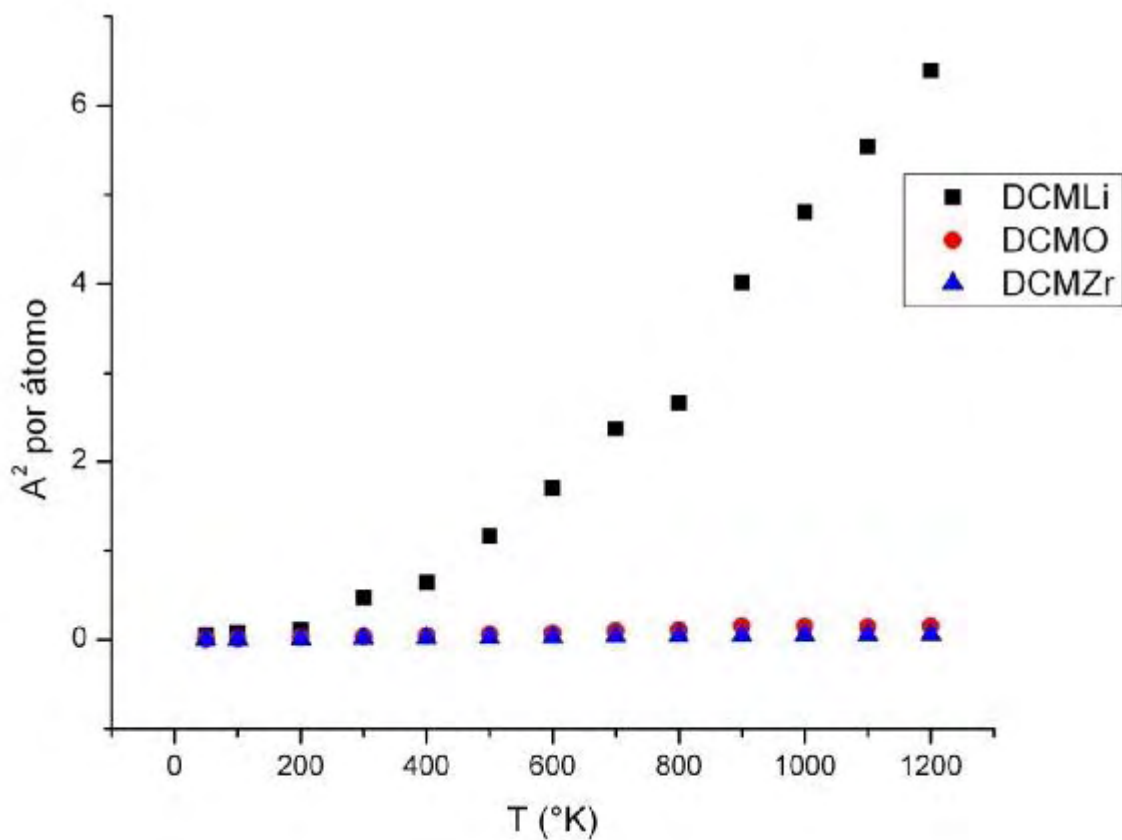


Figura 3.1, Comportamiento del DCM para los tres elementos presentes en el material de estudio.

En general se ve que el DCM del Li es siempre mucho mayor al DCM de cualquier de las otras dos especies de átomos presentes.



Así mismo, el Li incrementa su DCM en casi el doble a la temperatura más alta con relación a la temperatura más baja. Se puede observar que a  $1200K$ , el DCM máximo del Li fue  $6.3885 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , mientras que el O fue de  $0.1502 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y la del Zr  $0.0617 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , es decir, el Li se desplazó casi 43 veces más que el O y 103 veces más que el Zr.

La curva que mejor ajusta a los puntos de la figura 3.1 para el DCM del Li, esta curva tiene la siguiente relación de correspondencia, ecuación 3.1.

$$D_{Li_2} = (-1.764 \pm 0.538) + (1.484 \pm 0.420) e^{\frac{T}{(693.201 \pm 93.223)}} \quad \text{ec.3.1}$$

$R^2 = 0.9917$ , T se expresa en K.

Como la ecuación está desfasada mediante una ordenada al origen se puede desplazar sobre el eje vertical y su comportamiento matemático será el mismo. Es esta la razón por la que es posible desfasar la ecuación 3.1 hasta que su ordenada al origen sea cero.

Por tanto,

$$D_{Li_2} = (1.484 \pm 0.420) e^{\frac{T}{(693.201 \pm 93.223)}} \quad \text{ec.3.2}$$

Así, si se obtiene el logaritmo natural se llega a:

$$\ln(D_{Li_2}) = \ln(1.484 \pm 0.420) + \frac{T}{(693.201 \pm 93.223)} \quad \text{ec.3.3}$$

Y por tanto, se puede hacer:

$$k_1 = \frac{1}{693.201} \pm 0.0001 \quad \text{ec.3.4}$$

Por supuesto la ecuación 3.2 está en función de la temperatura como lo está el DCM mostrado en la figura 3.1. Así mismo, es siempre creciente y positiva.

Sin embargo, se observa que el DCM del O y del Zr es muy pequeño y por tanto no es importante obtener las curvas que mejor ajusten el movimiento de estos dos elementos. El pobre DCM del O y del Zr es debido a que estos elementos se mantienen juntos mediante enlaces covalentes.

### III.1.2.- FDR para el material base

Cómo se mencionó antes, conocer con exactitud el comportamiento de los átomos es de vital importancia, para conocer este comportamiento se usa la FDR, que brinda información sobre cómo es el acercamiento y distanciamiento entre átomos. A su vez permitirá conocer la evolución de pares atómicos dentro de la celda.

Si se observa se ve que se tiene el pico más alto en  $2.15\text{Å}$  y en ese momento  $g(r) = 4.5365$ .

Dado esto, se muestra una imagen de distintas FDR para diferentes temperaturas, escogiendo las temperaturas 50,400,800,1200K.

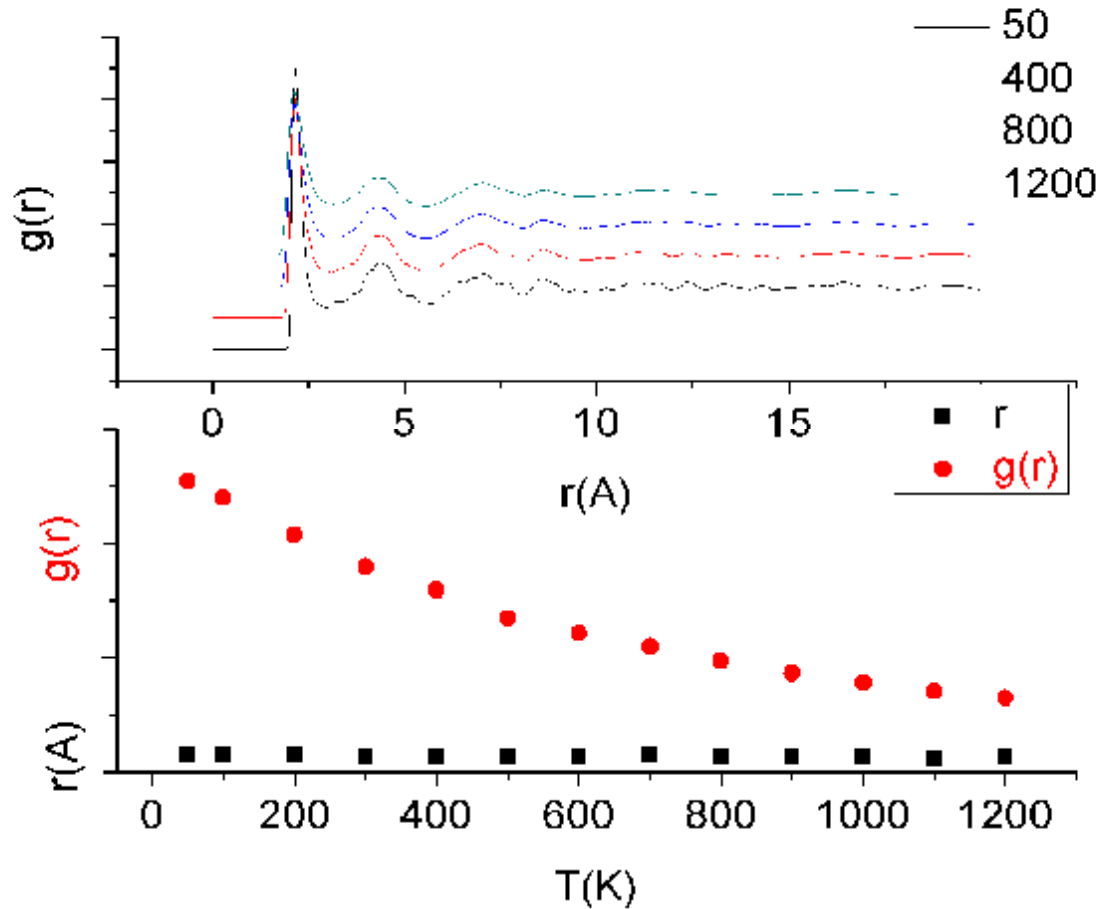


Figura 3.2, Compara la FDR para el par Li-O para 4 temperaturas diferentes, compara además la intensidad del primer pico de la FDR para el par Li-O con el radio correspondiente.

La figura 3.2 es clara al mostrar cómo las intensidades de los primeros picos disminuyen. Y dado esto, además se observa que los segundos picos disminuyen con la temperatura.

Así es claro que en  $2.15\text{\AA}$  existe una esfera de correlación para el par Li-O. Se ve con claridad que la esfera está bien definida pues el pico está muy afilado. En esta misma figura se ve que con el incremento de la temperatura el pico disminuye, aunque su definición es clara.

En ésta se muestra cómo decrece la intensidad del pico, a la vez que se muestra la constancia del radio de correlación. Es decir, aunque la densidad disminuya la esfera de correlación está siempre presente  $[2.11,2.15]\text{\AA}$ .

A continuación se presenta la relación matemática que expresa la curva que mejor ajusta los datos, ecuación 3.5.

$$g(r) = (2.311 \pm 0.0316) + (2.434 \pm 0.026) e^{-\left(\frac{T}{606.717 \pm 18.801}\right)} \quad \text{ec.3.5}$$

Con  $R^2 = 0.99945$ , T se expresa en K.

En este caso, la ordenada al origen no puede despreciarse pues ésta dice cual es la densidad si la temperatura tendiera a cero. Es decir, la ordenada al origen tiene un significado físico importante.

Se observan dos límites interesantes, estos son:

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (2.310 \pm 0.031) + (2.434 \pm 0.025) = (4.744 \pm 0.057) \quad \text{ec.3.6}$$

Que es la densidad máxima que puede tener el par Li-O para el material en estudio.

Por otro lado,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (2.419 \pm 0.032) \quad \text{ec.3.7}$$

Que es la densidad mínima que puede tener el primer pico de la FDR para el par Li-O para el material en cuestión.

Por supuesto, cuando se habla del *límite cuando T tiende a infinito*, se hace referencia a un infinito físico y no matemático. Así se considera como *infinito* a la temperatura de fusión del material, aunque en la operación matemática, límite se tome como el concepto matemático al que pertenece el símbolo  $\infty$ . Es decir, se opera matemáticamente y se interpreta estrictamente por sus propiedades físicas.

Si se observa con detenimiento, los segundos picos también varían de forma clara con el cambio en la temperatura, Figura 3.3,

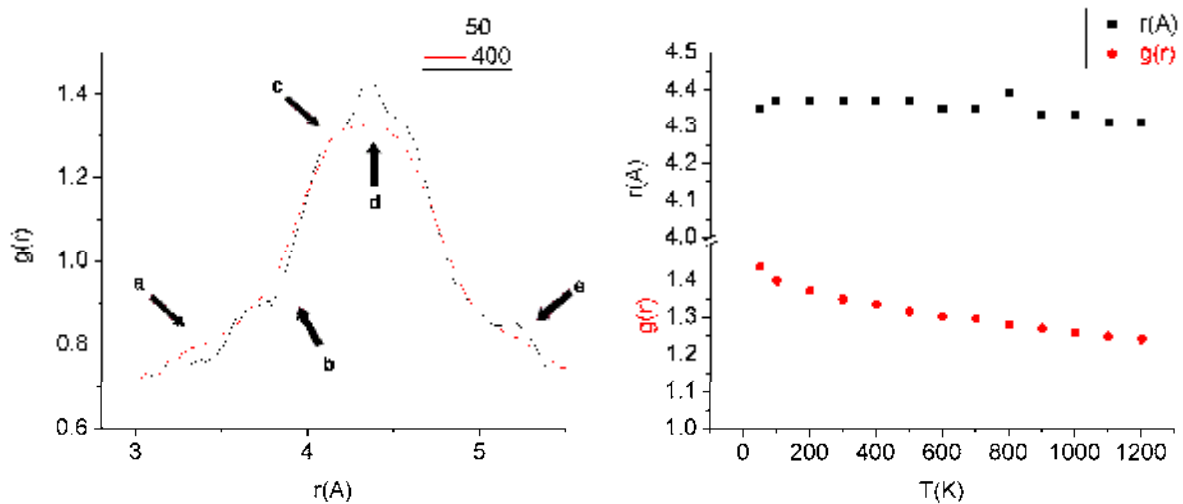


Figura 3.3, Segundo pico de la FDR para Li-O a 2 temperaturas diferentes. Intensidad del segundo pico de la FDR para el par Li-O con el radio correspondiente para el material base.

Nuevamente se observa un decremento en la altura del pico. Sin embargo, el segundo pico entre las temperaturas 50K y 400K presenta un cambio más interesante que sólo el hecho de tener una menor densidad. En la parte marcada con la flecha "a" se ve cómo la FDR a 50K tiene un valle con respecto a la correspondiente a 400K, esto significa que más átomos de Li se han desplazado, en función de la temperatura, a esta región.

Lo mismo para los puntos marcados con las flechas "b" y "c". En el caso de la flecha marcada con la letra "e" se tiene justo lo contrario, es decir, a 400K la  $g(r)$  es menor que a 50K por esto se ve con claridad que hay menos átomos de Li en esa región a esa temperatura. Y por último, la parte más interesante de todas, la marcada con la flecha "d".

En esta región se ve con claridad cómo hay un decremento importante en la  $g(r)$  para los 400K. Además de un reacomodo de los átomos de Li alrededor del O en esta región. Esto es, en el caso de la FDR a 50K se ve que la superficie de correlación es completamente amorfa. Sin embargo a 400K la superficie de correlación tiene una forma geométrica mejor definida, pues su pico de correlación está mejor definido a esa temperatura. Para que los átomos se acomoden la  $g(r)$  necesariamente disminuyó. Lo interesante es que el pico, en ambos casos, aparece para el mismo radio), con una diferencia en el radio de  $0.02\text{\AA}$  o 0.4%, que para todo fin práctico es despreciable.

A otras temperaturas se tiene solamente una disminución en la  $g(r)$ , manteniéndose la forma obtenida a 400K. Además del decremento en el segundo pico de la FDR para el par Li-O de este material en cuestión, la figura 3.4 muestra con claridad cómo se mantiene el radio. Lo expresado en el párrafo anterior dice que el radio de correlación oscila entre  $[4.31, 4.39]\text{\AA}$ , es decir  $0.08\text{\AA}$  ó 1.8%. Por tanto, se puede considerar constante.

De la misma forma que para el par Li-O, se hizo un análisis idéntico para el par Zr-O y se obtuvo la figura 3.4.

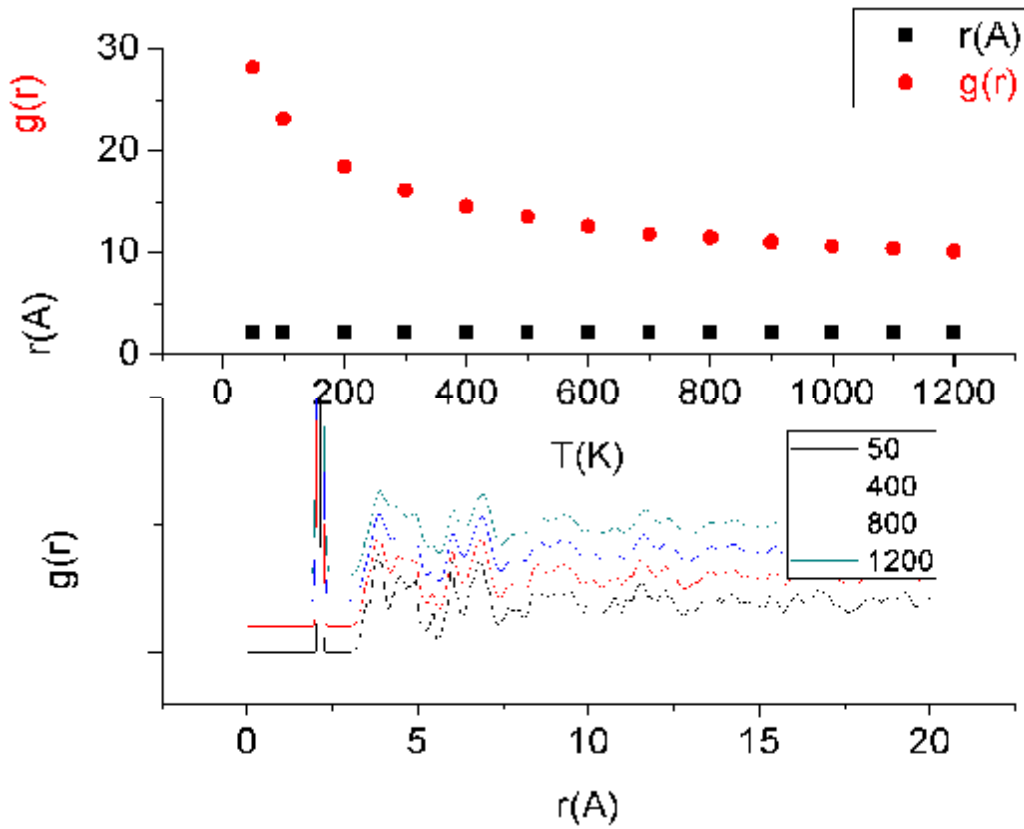


Figura 3.4, Compara la FDR para el par Zr-O a 4 temperaturas diferentes, compara además la intensidad del primer pico de la FDR para el par Zr-O con el radio correspondiente para el material base.

La figura anterior compara la evolución de las FDR del par Zr-O en 4 temperaturas diferentes. Ahí se ve con claridad lo bien definido que está el primer pico de correlación. Por supuesto, se observa un decremento en su intensidad. También se muestra qué tan constante es el radio, y se ve con claridad que no vale la pena presentar el primer pico completo pues su altura es tal que opaca la evolución del resto de la función en el intervalo  $[2.09, 2.11] \text{Å}$  existe una esfera de correlación muy bien definida, cuya densidad es muy alta. Por supuesto, la variación del radio es apenas  $0.02 \text{Å}$  ó  $0.94\%$  que es despreciable. Por tanto, el radio es constante.

Así ahora, se muestra la relación matemática que da el decremento de la intensidad del pico de correlación. Ecuación 3.8,

$$g(r) = (10.630 \pm 0.305) + (20.804 \pm 0.775)e^{-\left(\frac{T}{225.910 \pm 18.465}\right)} \quad \text{ec.3.8}$$

Con  $R^2 = 0.990$ , T expresada en K.

Así,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (31.434 \pm 1.080) \quad \text{ec.3.9}$$

Que es la densidad máxima que puede tener el par Zr-O para el material de estudio.

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (10.635 \pm 0.0305) \quad \text{ec.3.10}$$

Así mismo, en la figura 3.5 se ve cómo es la variación del segundo pico de la FDR para el par Zr-O. Es claro que las alturas decrecen mucho y por tanto que las superficies de correlación no están bien definidas.

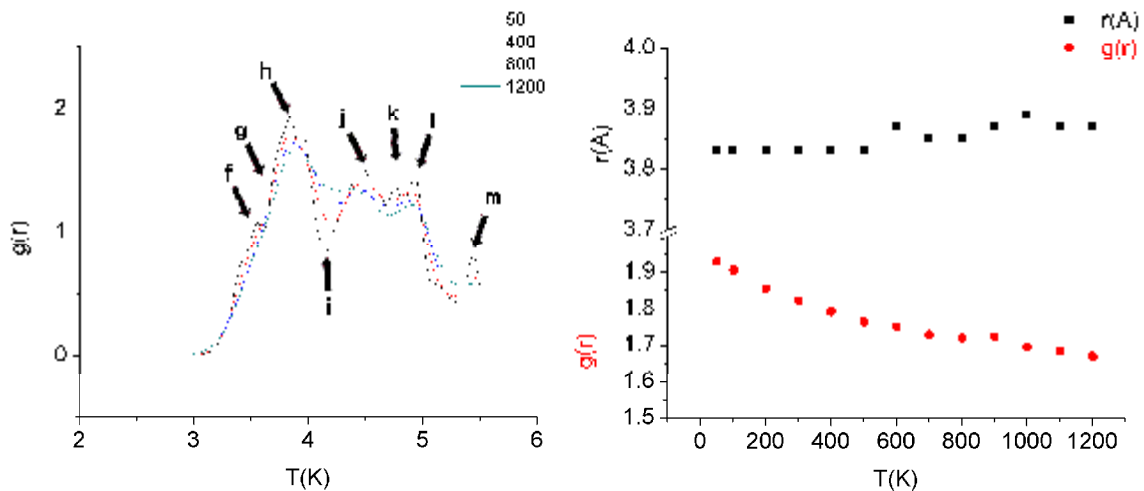


Figura 3.5, Evolución de la FDR para el par Zr-O después del primer pico, compara además la intensidad del segundo pico de la FDR para Zr-O con el radio correspondiente.

En la figura 3.5 se muestran varias regiones interesantes. La primera, marcada con la flecha "f" muestra una región donde la  $g(r)$  a 50K es mayor que a cualquier otra temperatura.

Sin embargo, pasando esta región por menos de  $0.2\text{\AA}$  a la derecha sobre el eje horizontal la  $g(r)$  a 50K se vuelve la menor de todas. De nuevo en el punto marcado con la flecha "g" se ve que  $g(r)$  es de nuevo mayor para 50K. Lo interesante en esta zona, es que el pequeño pico marcado con la flecha "f" desaparece por completo al incrementarse la temperatura, así en esta región el pico marcado con la flecha h se vuelve más definido. Precisamente en esta región, h, se tiene un comportamiento muy interesante. Esto es, la  $g(r)$  es mayor a 50K, lo que implica una mayor densidad de átomos de Zr. Sin embargo, presenta una protuberancia que pone de manifiesto que su forma no está definida por una superficie geométrica conocida. Es decir, es una superficie irregular. Es clara la figura 3.5 cuando muestra cómo la protuberancia desaparece para formar un pico mejor definido pero de menor  $g(r)$ .

El punto marcado con la flecha "i" muestra cómo la  $g(r)$  se incrementa con relación a la temperatura. Lo que implica un incremento de átomos de O en esa región. Por supuesto, no adquiere la forma de un pico bien definido, sino que nuevamente se trata de una superficie irregular de correlación.

A su vez, las flechas "j", "k" y "l" indican la presencia de tres picos muy pequeños que hacen que la  $g(r)$  a 50K sea mayor que a otras temperaturas. Sin embargo, al incremento de la temperatura estas protuberancias desaparecen. Lo que implica que átomos de O se han desplazado con relación a alguno de Zr en esta zona. Y por último el punto marcado como "m". Se ve con claridad que hay una pérdida de átomos de O, lo que disminuye la  $g(r)$ . Sin embargo, se observa que a pesar de tratarse de superficies irregulares, se tiene que es una superficie que abarca mucho, a decir, se tiene una superficie irregular de correlación entre 3.25 y 5Å, la cual presenta protuberancias que ciertamente disminuyen en función de la temperatura. Sin embargo hay que recalcar que éste es radio en el que aparece la protuberancia más grande (flecha "h") de lo que en esta sección se ha llamado segundo pico.

Se ve gráficamente que la localización del radio es muy poca, a decir el radio varía en el intervalo [3.83,3.87]Å lo que representa una variación de 0.04Å ó 1%.

$$g(r) = (1.648 \pm 0.012) + (0.305 \pm 0.010)e^{-\left(\frac{T}{538.852 \pm 56.429}\right)} \quad \text{ec.3.11}$$

Con  $R^2 = 0.99314$ , T expresada en K.

Nuevamente se tiene que la ordenada al origen tiene significado físico importante. Éste se obtiene con los mismos análisis hechos previamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (1.9536 \pm 0.787) \quad \text{ec.3.12}$$

Que es la densidad máxima que puede tener el par Zr-O para el material base.

Así mismo, se tiene que el límite opuesto muestra que,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (1.658 \pm 0.013) \quad \text{ec.3.13}$$

Para valorar que tan cristalino o amorfo es el material después de los procesos térmicos se utiliza la DRX, pues esta técnica es capaz de notar las diferencias en los planos cristalinos después de calentar el material a distintas temperaturas.

Para esto, escogiendo siempre las temperaturas 50,400,800,1200K, se obtiene la figura 3.6.

Además de todo esto, resulta muy interesante saber si el material pierde su cristalinidad en función de la temperatura o si por el contrario a pesar de el incremento de la temperatura el material se conserva en fase cristalina. Así, se hizo con DRX un pequeño análisis cualitativo de la cristalinidad del material.

### III.1.3.- DRX para el material base

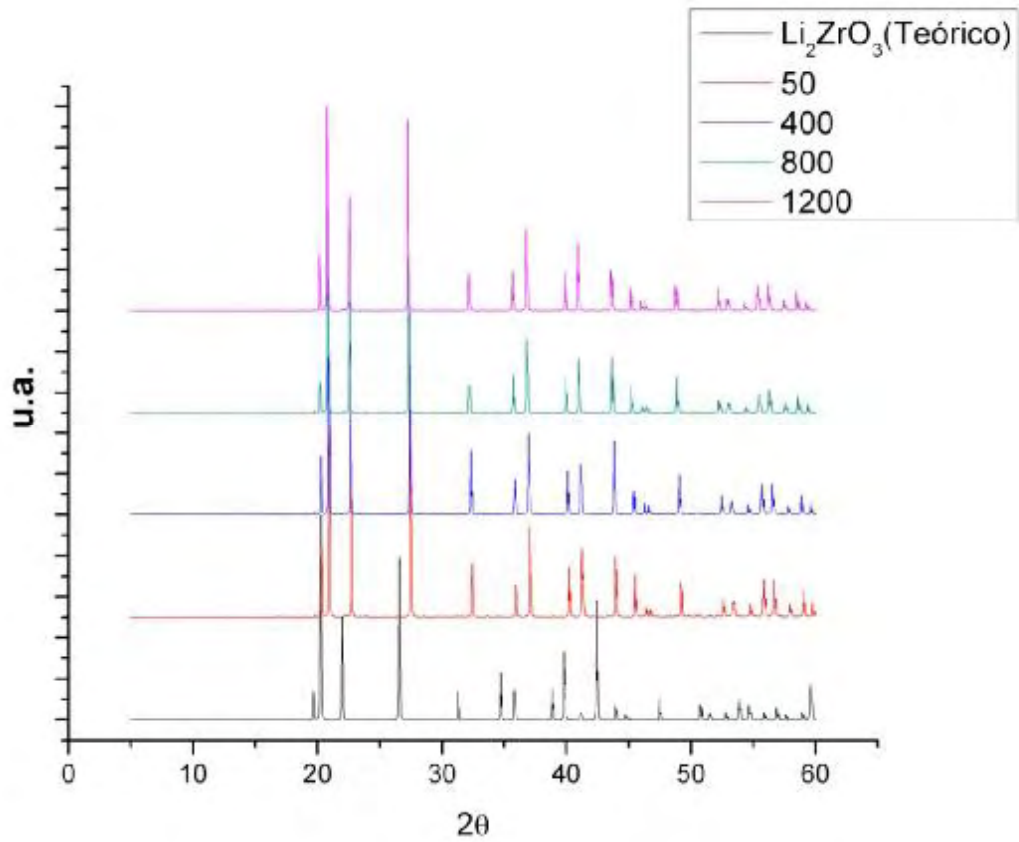


Figura 3.6, Comparación de la DRX para el material base a diferentes temperaturas.

En la figura 3.6, se observa claramente un ligero desfase de varios picos desde  $2\theta = 19.65^\circ$  hacia la derecha que tiene un valor de  $2\theta = 0.68$ . Además de que es muy claro en algunos picos un cambio en la intensidad. Sin embargo esto no genera cambios importantes en la estructura del cristal, es decir, la forma cristalina del material  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  no se ve alterada y aún a 1200K éste sigue siendo monoclinico centrado.



## III.2.- $Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3$

### III.2.1.- DCM para la primera solución sólida

A continuación se presenta la figura 3.7 que muestra el DCM de todas las especies de átomos presentes en el material.

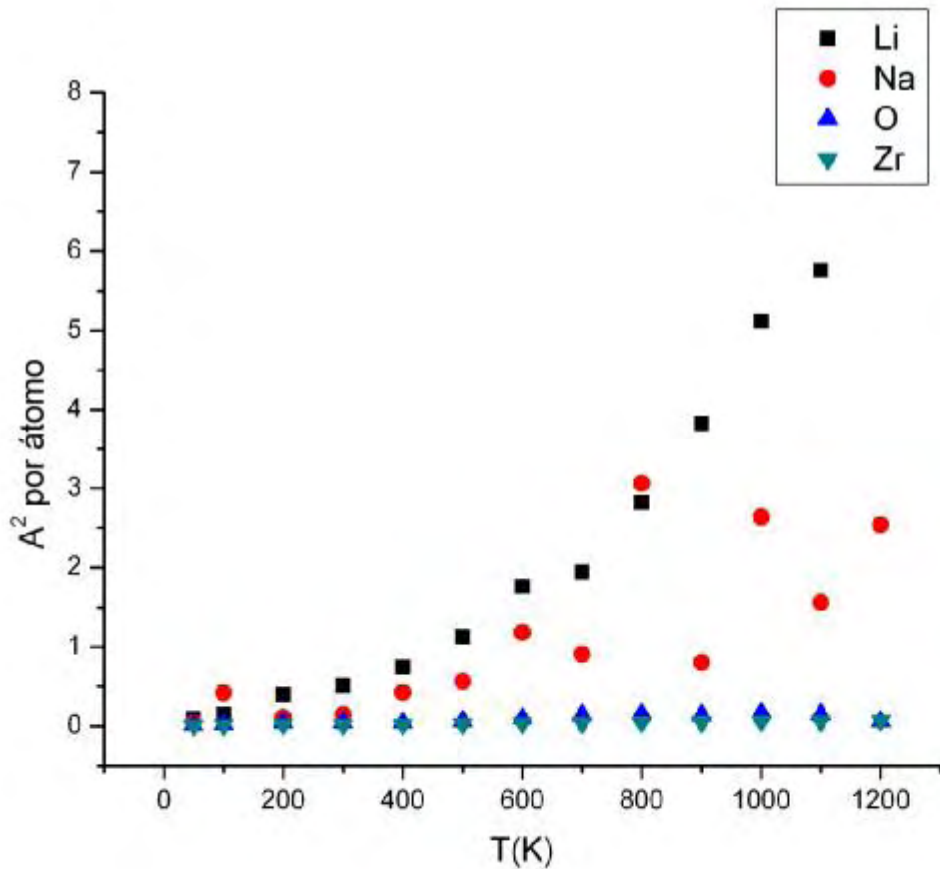


Figura 3.7, DCM de todas las especies de átomos presentes en la primera solución sólida.

Se observa que el DCM del Li tiende a ser superior al de todos los demás. A su vez, se observa que el DCM del Na no sigue una tendencia específica aunque sí creciente. Por otro lado, se ve con claridad que el Zr y el O casi no se mueven. El Li a 1200K tuvo un DCM de  $7.0499 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , el ahora presente Na un DCM de  $2.5370 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y el O  $0.0608 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , el Zr  $0.2211 \frac{\text{Å}^2}{s}$ . Esto se traduce a que en esa temperatura el Li se desplazó casi 3 veces más que el Na, casi 116 veces más que el O y casi 117 veces más que el Zr.

Ahora, se presentan las curvas que mejor ajustan los DCM del Li y del Na.

Para el caso del Li, se tiene una exponencial creciente, ecuación 3.14

$$D_{Li_{1.9}} = (-0.949 \pm 0.311) + (0.859 \pm 0.204)e^{\frac{T}{(533.021 \pm 50.602)}} \quad \text{ec.3.14}$$

$R^2 = 0.993$  y T dado en K.

Lo más importante a analizar en la ecuación 3.14 no es la ordenada al origen sino la constante de normalización de la función exponencial. Para esto es necesario hacer una artimaña matemática. Esto es, desplazar la función  $D_{Li_{1.9}}$  sobre el eje vertical hasta que la ordena al origen sea cero y obtener los logaritmos naturales correspondientes.

De modo que se obtiene,

$$k_2 = \frac{1}{533.0210} \pm 0.0001 \quad \text{ec.3.15}$$

Así mismo, se ha observado una tendencia creciente para el DCM del Na. Sin embargo, no es posible hacer un ajuste a una curva que mejor exprese la tendencia de los puntos presentados en la que los errores estadísticos sean aceptables.

### III.2.2.- FDR para la primera solución sólida

Ahora, en esta sección se presentan los resultados obtenidos, bajo el análisis teórico de la FDR para todos los pares que se pueden formar entre los elementos presentes y el O, en el material  $Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3$ . La siguiente figura muestra la FDR para Li-O, a las temperaturas 50,400,800,1200K.

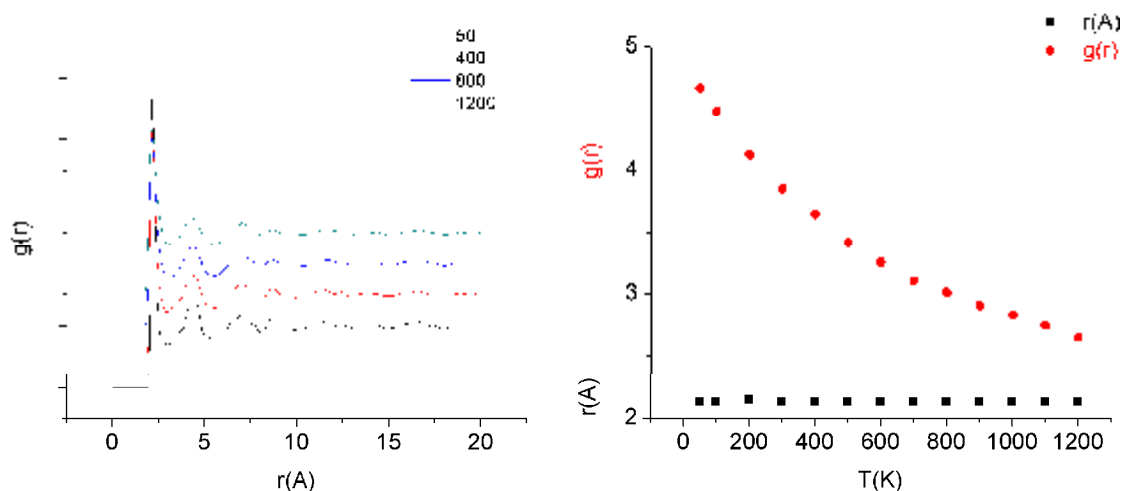


Figura 3.8, Variaciones a diferentes temperaturas de la FDR para el par Li-O, compara además la intensidad del primer pico de la FDR para el par Li-O con el radio correspondiente para este material.

Se ve que el primer pico de correlación está muy bien definido, así mismo se ve que éste disminuye en intensidad con el incremento de la temperatura. Éste decremento se puede estudiar y su estudio nuevamente arrojará el comportamiento de la densidad de átomos del Li alrededor de un O dado en ese radio.

En esta figura se observó que la intensidad del primer pico de correlación disminuye conforme aumenta la temperatura y se mostró gráficamente cómo es esa disminución. Ajustando una curva que mejor exprese el comportamiento de los datos mostrados se llega a la ecuación 3.16,

$$g(r) = (2.351 \pm 0.029) + (2.503 \pm 0.024) e^{-\left(\frac{T}{588.167 \pm 16.956}\right)} \quad \text{ec.3.16}$$

$R^2 = 0.999$ , con T expresada en K.

Y como en el caso del material anterior,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (4.854 \pm 0.054) \quad \text{ec.3.17}$$

El límite muestra cual es la densidad de átomos de Li por cada átomo de O cuando la temperatura disminuye y tiende al cero absoluto.

Así mismo,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (2.453 \pm 0.031) \quad \text{ec.3.18}$$

El límite anterior muestra cual es la densidad de átomos de Li por cada átomo de O, en el primer pico de la FDR para el par Li-O cuando la temperatura tiene a infinito.

Por otro lado la figura 3.8 muestra cómo es la evolución del radio y se aprecia constante. Sin embargo, se ve que para un punto hay una pequeño desfase de  $0.02\text{Å}$  el cual representa un agrandamiento de 0.9% que para todo fin práctico es despreciable. Así se demuestra que para este material, el primer pico de la FDR para el par Li-O es siempre constante.

Para el segundo pico, también se observan variaciones interesantes, esto se muestra en la figura 3.9.

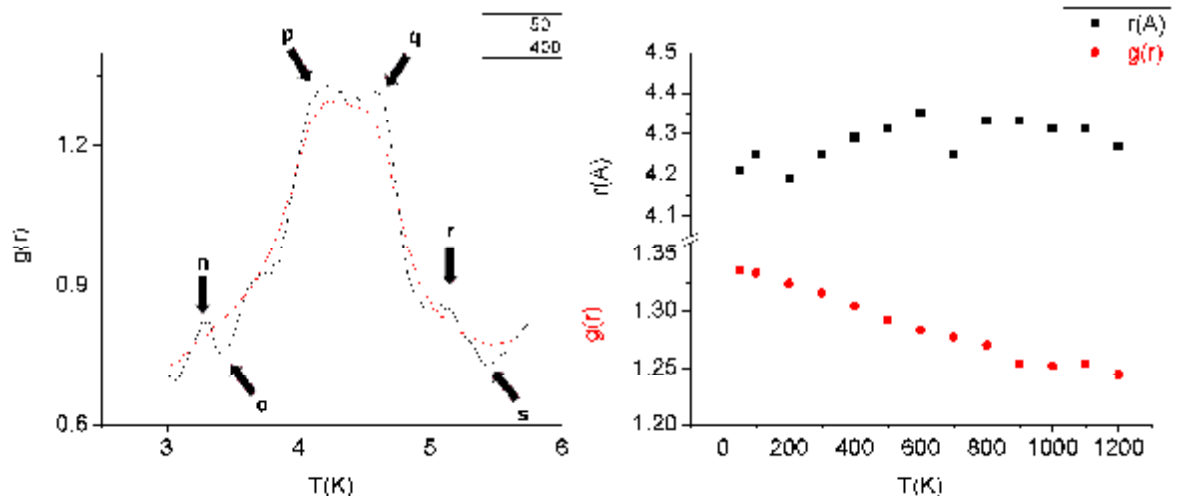


Figura 3.9, Evolución del segundo pico de correlación de la FDR para el par Li-O en el material base, compara además la intensidad del segundo pico de la FDR para Li-O con el radio correspondiente.

La figura anterior muestra el segundo pico de la FDR para el par Li-O a dos temperaturas diferentes.

Esto es así, en el punto marcado con la letra "n" se ve que la  $g(r)$  a 50K es mayor que a 400K y más aún, la función tiene un pico pequeño ahí. Sin embargo a 400K el pico se ha perdido y aunque la FDR sigue presentado pequeñas oscilaciones ninguna es de tamaño considerable.

En la sección marcada con la flecha "o" se ve que la FDR para 50K es menor que para 400K, esto es que la  $g(r)$  a 50K es menor que a 400K. Así, es posible suponer que hubo un pequeño reacomodo de los átomos. Esto es, algunos se alejaron de la zona marcada con la letra "n" y otros se acercaron a la zona marcada con la letra "o". Así mismo, el punto marcado con la flecha "r" presenta este mismo comportamiento junto con aquel marcado con la flecha "s" en la que la FDR a 50K es menor que a 400K.

Sin embargo, los puntos más interesantes son los marcados con las flechas "p" y "q" en las que se diferencian dos picos en la FDR a 50K que desaparecen a 400K. Por esto se puede suponer que en "p" hay átomos que se alejan hacia la izquierda y en "q" hacia la derecha, reduciendo por tanto el tamaño del pico y modificando su forma para definirlo mejor.

Por supuesto que todo esto implica que el radio del pico máximo en esta zona tenga necesariamente que moverse y en la figura en cuestión se ve que el radio oscila en el intervalo  $[4.19, 4.35] \text{ \AA}$  es decir  $0.16 \text{ \AA}$  lo que representa casi 4% de variación.

No fue posible obtener una curva que mejor ajuste los datos del decremento del segundo pico de la FDR para el par Li-O.

Ahora, para el par Na-O se presentan los siguientes resultados, Figura 3.10.

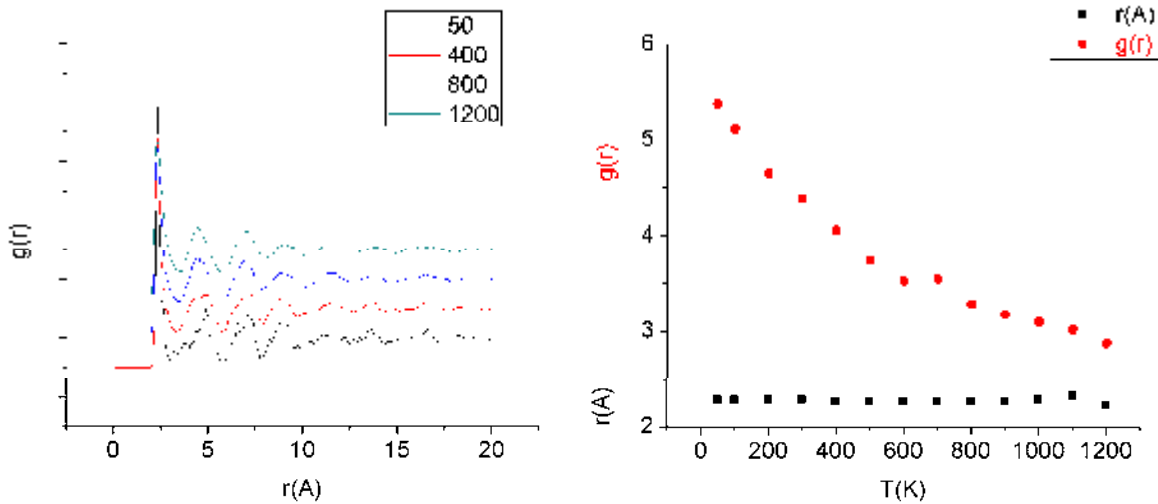


Figura 3.10, FDR correspondientes a 4 temperaturas distintas para el par Na-O. Intensidad del primer pico de la FDR para el par Na-O con el radio correspondiente.

La figura anterior muestra la variación de la FDR para el par Na-O a 4 temperaturas distintas. En esta figura se ve claramente que la intensidad del pico es decreciente en función de la temperatura. Así que, haciendo un ajuste a una curva que mejor exprese los puntos presentados en la figura 3.10 para el cambio del primer pico de la FDR para el par Na-O en la primera solución sólida, se obtiene la siguiente relación de correspondencia, ecuación 3.19,

$$g(r) = (2.591 \pm 0.091) + (3.030 \pm 0.075) e^{-\left(\frac{T}{540.126 \pm 42.509}\right)} \quad \text{ec.3.19}$$

$R^2 = 0.996$ , T expresada en K.

Nuevamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (5.629 \pm 0.167) \quad \text{ec.3.20}$$

Que es la densidad máxima que puede tener el par Na-O para la primera solución sólida cuando la temperatura tiende al cero absoluto.

Así mismo,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (2.692 \pm 0.094) \quad \text{ec.3.21}$$

Que es la mínima densidad que puede tener el par Na-O cuando la temperatura tiende a infinito, donde nuevamente el infinito es la temperatura de fusión.

Así mismo, se ve que la variación del radio de correlación para el que aparece el primer pico, tiene un valor que oscila en función de la temperatura. Esto es, se ve claramente en la figura 3.10 que aunque su tendencia es a permanecer constante presenta ciertas variaciones y su valor se mueve

dentro del intervalo  $[2.27, 2.33] \text{ \AA}$  o que varía  $0.06 \text{ \AA}$  lo que significa que su valor cambia entre el máximo y el mínimo casi 3%, y para todo fin práctico se mantiene constante.

Sin embargo, existen variaciones interesantes en el segundo pico de correlación, como se ven en la figura 3.11.

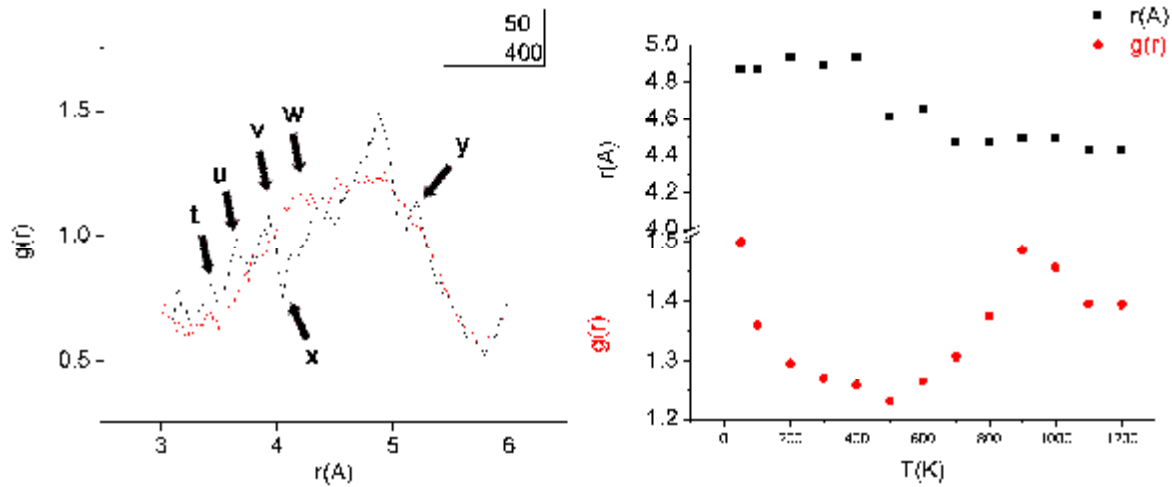


Figura 3.11, Para cuatro temperaturas diferentes muestra la evolución del segundo pico de las FDR  $g(r)$  correspondientes al par Na-O, compara además la intensidad del segundo pico de la FDR  $g(r)$  para el par Na-O con el radio correspondiente.

La figura 3.11 es muy clara en muchos aspectos. Primero porque muestra un claro reacomodo de los átomos de O alrededor del Na. Por supuesto, también muestra una variación distinta en la intensidad de los picos, siendo el último punto menor al primero. Y por último se observa con claridad un desfase en la localización del radio de correlación.

Se observa un comportamiento muy interesante. Es decir, el segundo pico de la FDR a 50K es completamente amorfo, mientras que a 400K ha generado un cierto grado de ordenamiento a largo alcance.

Así se observan los puntos marcados con las flechas "t", "u" y "v" donde existen tres picos pequeños para la FDR a 50K. En estas regiones la  $g(r)$  para 400K es menor que para 50K. Así mismo, a la derecha del punto marcado con la flecha "v" se observa que la  $g(r)$  es superior para 400K que para 50K. Esto quiere decir que algunos átomos se han desplazado a esta región, incrementando así su densidad.

El punto marcado con la letra "y" es aquella donde se tiene la presencia de un pico pequeño para la FDR a 50K y donde  $g(r)$  para esta temperatura es mayor que para 400K. Sin embargo, el punto más interesante es el marcado con la letra "x" pues es en esta región donde está el máximo valor del segundo pico de la FDR para 50K y donde hay un cambio obvio en la  $g(r)$  a 400K. Es decir la  $g(r)$  a 50K en esta zona disminuye considerablemente. Es completamente obvio que el radio para el que aparece segundo pico de correlación debe cambiar con respecto a la temperatura.

Esto es, oscila entre  $[4.43, 4.93]\text{\AA}$  o sea  $0.5\text{\AA}$ , es decir 10%, lo que es considerable. Esto significa que el segundo radio de correlación no es constante, presenta oscilaciones importantes.

Así mismo, para el par Zr-O se presentan los resultados obtenidos.

La figura 3.11 muestra cómo es la variación de la FDR para el par Zr-O en el material tratado. El interés de presentar la figura 3.11 atiende al hecho de mostrar cómo es la variación del primer pico de correlación de la FDR para este par. Por tanto, en seguida se presenta la figura 3.12.

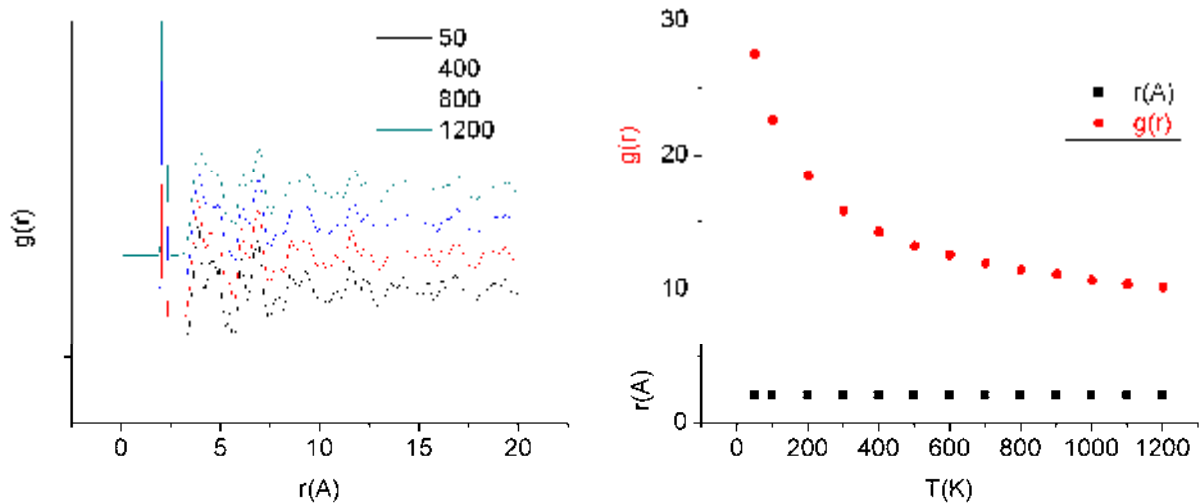


Figura 3.12, FDR correspondientes a 4 temperaturas distintas para el par Zr-O. Intensidad del primer pico de la FDR para el par Zr-O con el radio correspondiente.

Como antes, se ve con claridad que el primer pico de correlación varía con respecto a la temperatura. Presentar la variación del radio se sigue del interés de saber si éste es o no constante.

Se ve que la variación de la intensidad es considerable, sin embargo se ve que ésta es más grande para temperaturas más bajas y para temperaturas más altas la variación es menor.

Por otro lado, el radio no varía, esto se aprecia con claridad en la figura 3.12.

Así, se presenta la ecuación de la curva que mejor ajusta a los puntos del cambio en la intensidad de la FDR para el par Zr-O en la figura 3.12, ecuación 3.22,

$$g(r) = (10.634 \pm 0.273) + (20.099 \pm 0.704)e^{-\left(\frac{T}{233.708 \pm 17.068}\right)} \quad \text{ec.3.22}$$

Nuevamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (30.733 \pm 0.977) \quad \text{ec.3.23}$$

Que es la densidad máxima que puede tener la FDR para el par Zr-O cuando la temperatura tiende al cero absoluto.

De la misma forma,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (10.639 \pm 0.273) \quad \text{ec.3.24}$$

Que es la densidad mínima que puede tener el material en el punto de fusión.

Ahora, se mostró en la figura 3.12 que el radio tiene un comportamiento bastante constante. Pero este oscila alrededor de el mínimo valor que tiene el radio es  $2.09\text{\AA}$  y el máximo valor es  $2.11\text{\AA}$ , es decir una variación de  $0.02\text{\AA}$  ó  $0.9\%$ , que para todo fin práctico es despreciable, por tanto el radio se considera constante.

Así mismo, en la figura 3.12 se ve que existen variaciones en el segundo pico de la FDR para el par Zr-O. Pero para que su apreciación sea mejor se presenta la figura 3.13 que muestra solamente el segundo pico de la FDR para el par Zr-O.

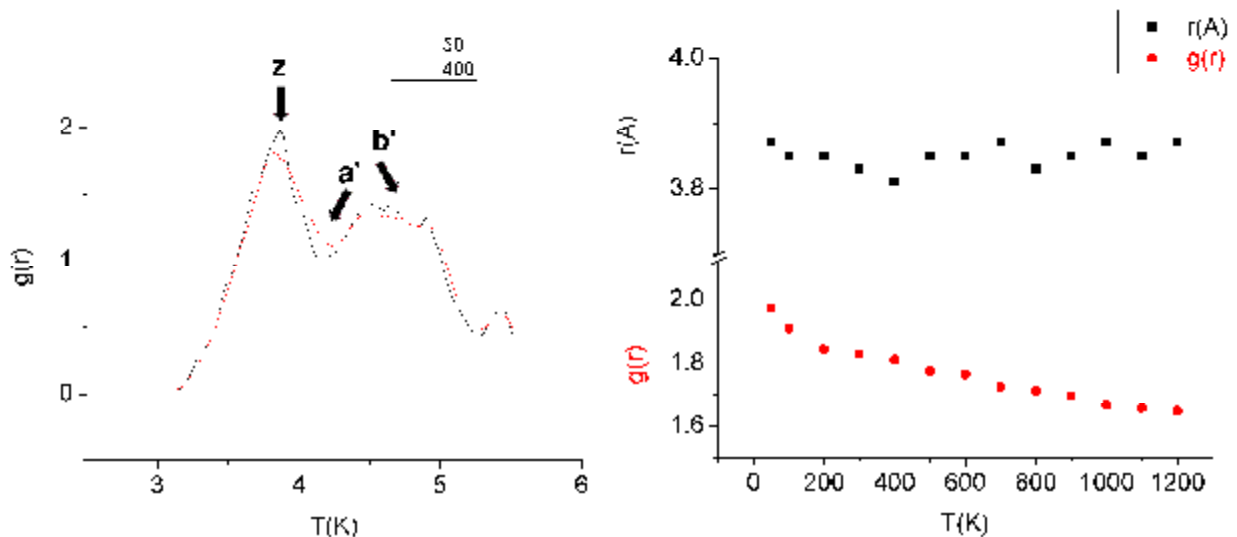


Figura 3.13, Para cuatro temperaturas diferentes muestra la evolución del segundo pico de las FDR  $g(r)$  correspondientes al par Zr-O, compara además la intensidad del segundo pico de la FDR  $g(r)$  para el par Zr-O con el radio correspondiente.

Se ve con claridad que las variaciones de la forma son considerables. Nuevamente se tiene variación en la altura del pico así como de la localización del radio.

En la sección marcada con la flecha "z" se ve que la  $g(r)$  es mayor para 50K que para 400K. Así mismo, en el punto marcado con la flecha " a' " se ve que la  $g(r)$  es mayor para 400K y en el punto marcado con la flecha " b' " se ve que es mayor la  $g(r)$  para 50K. Así que se muestra un reacomodo de los átomos. Para el caso "z" se tiene hay menos átomos de O por cada Zr pero para el caso " a' " hay ahora más O por Zr que antes. El caso " b'" es equivalente al "z". Así se tiene que se forma una superficie de correlación amorfa.

Es claro que el radio tiene que cambiar y esto se observa en la figura 3.13. Así se tiene que el radio oscila entre  $3.81\text{\AA}$  y  $3.87\text{\AA}$  de donde se tiene una diferencia de  $0.06\text{\AA}$  lo que representa una



diferencia del casi 2%. Sin embargo, esto para todo fin práctico es despreciable y se puede afirmar que el radio se mantiene constante.

Ahora se presenta la ecuación 3.25 que muestra la relación matemática que da la línea que mejor ajusta el comportamiento del segundo pico de la función Zr-O.

$$g(r) = (1.580 \pm 0.042) + (0.393 \pm 0.035)e^{-\left(\frac{T}{703.586 \pm 162.349}\right)} \quad \text{ec.3.25}$$

$R^2 = 0.9784$ , T expresada en K.

Así,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (1.974 \pm 0.077) \quad \text{ec.3.26}$$

y

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (1.607 \pm 0.044) \quad \text{ec.3.27}$$

Que son las densidades, máxima y mínima, que se predicen para el segundo pico de la FDR para el par Zr-O.

Una de las pruebas importantes a realizar es la DRX, como se mencionó antes es de total importancia hacer esta prueba pues permite saber que tan cristalino es el material después de los procesos térmicos.

Así, a continuación se presentan los resultados obtenidos computacionalmente de los experimentos de DRX teóricos realizados en este material. Las pruebas se hacen en 4 temperaturas distintas, **50,400,800,1200K** así como al material en el caso ideal. Es decir, el caso en el que el cristal es idealmente perfecto.

### III.2.3.- DRX para la primera solución sólida

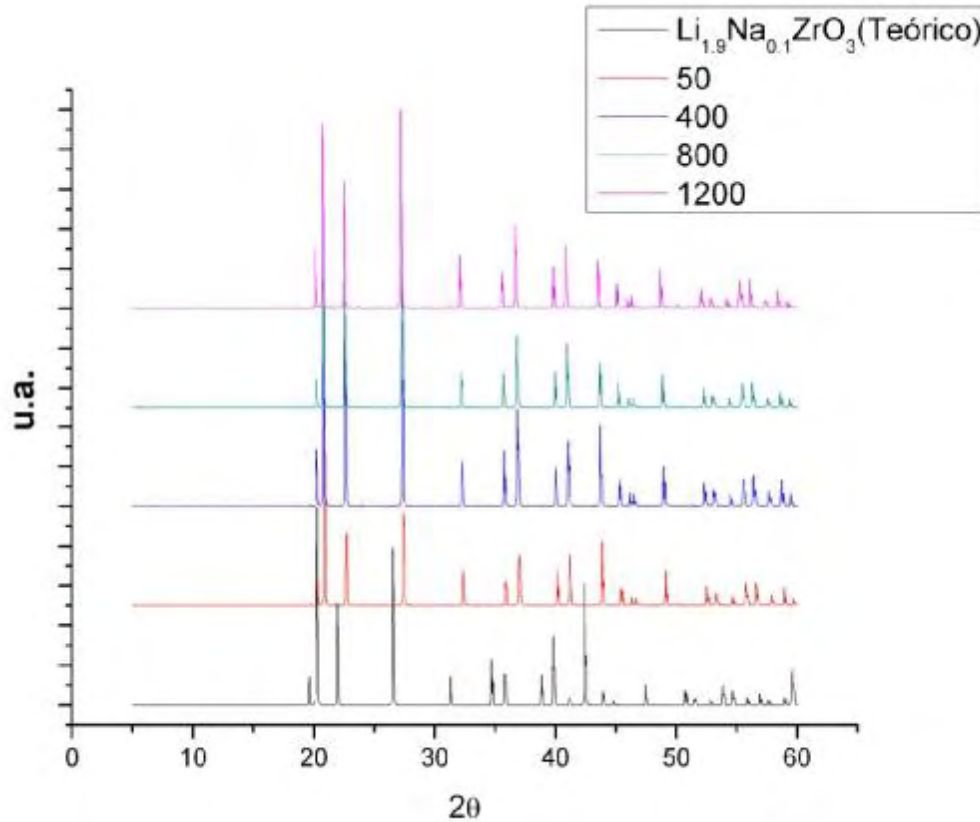


Figura 3.14, Compara la DRX para el material a diferentes temperaturas así como para el caso ideal.

En la figura 3.14, se observa claramente un ligero desfase de varios picos desde  $2\theta = 19.65^\circ$  hacia la derecha que tiene un valor de  $2\theta = 0.6$ . Además que es muy claro en algunos picos un cambio en la intensidad. Sin embargo esto no genera cambios importantes en la estructura del cristal, es decir, la forma cristalina del material  $\text{Li}_{1.9}\text{Na}_{0.1}\text{ZrO}_3$  no se ve alterada y aún a 1200K éste sigue siendo monoclinico centrado.

### III.3.- $Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3$

#### III.3.1.- DCM para la segunda solución sólida

Los DCM de las 4 especies de átomos presentes en  $Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3$  se presenta en la figura 3.15

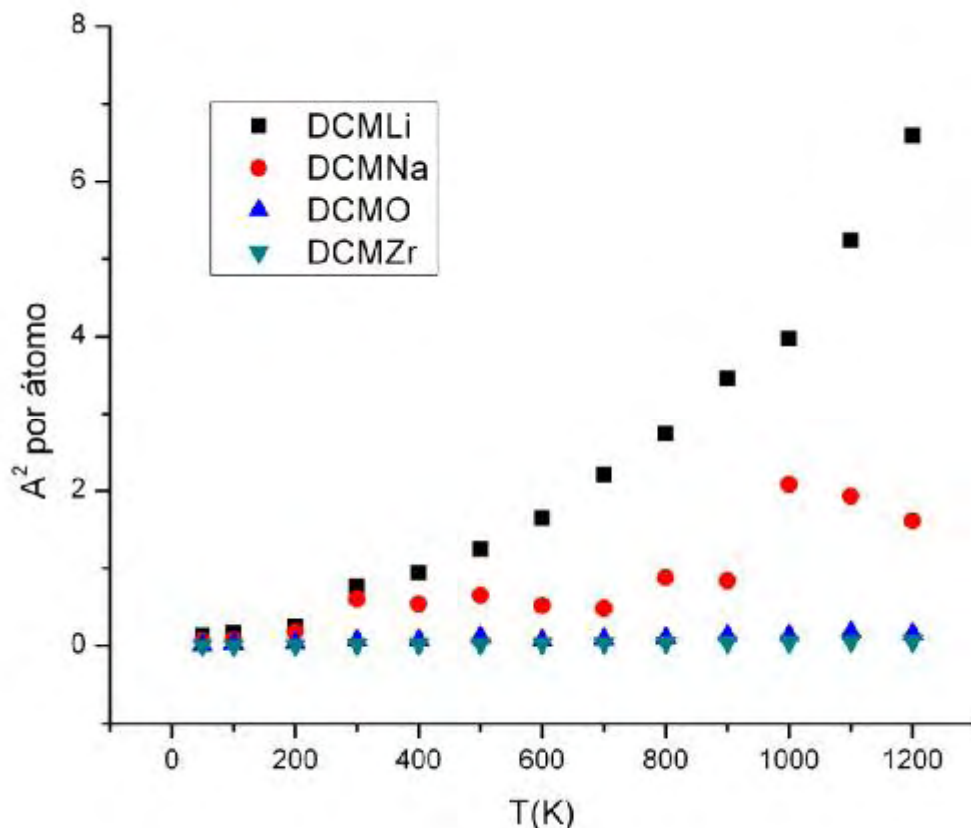


Figura 3.15, DCM de las cuatro especies de átomos presentes en este material.

Nuevamente el DCM del Li es siempre mayor al de cualquier otra especie presente. A su vez, se observa que el DCM del Na no sigue una tendencia específica aunque sí creciente. Por otro lado, se ve con claridad que el Zr y el O casi no se mueven. Ahí se tiene que a 1200K el máximo desplazamiento del Li fue  $6.5953 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Na  $1.6075 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el O  $0.1566 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y para el Zr  $0.0594 \frac{\text{Å}^2}{s}$ . Es decir 4 veces mayor el DCM del Li que el del Na, 42 veces mayor que del O y 111 veces mayor que del Zr.

Ahora, se presentan las curvas que mejor ajustan los DCM del Li y del Na.

Para el caso del Li, se tiene una exponencial creciente. Ecuación 3.28,

$$D_{Li_{1.8}} = (-0.701 \pm 0.179) + (0.760 \pm 0.118)e^{\frac{T}{(534.094 \pm 33.291)}} \quad \text{ec.3.28}$$

$R^2 = 0.994$ , T está expresada en K.

Lo más importante a analizar en la ecuación 3.28 no es la ordenada al origen sino la constante de normalización de la función exponencial. Para esto es necesario hacer nuevamente la misma artimaña matemática hecha para los dos materiales anteriores. Esto es, desplazar la función  $D_{Li_{1.8}}$  sobre el eje vertical hasta que la ordena al origen es cero y obtener los logaritmos naturales correspondientes, así se tiene la siguiente ecuación 3.29,

$$k_3 = \frac{1}{534.094} \pm 0.0001 \quad \text{ec.3.29}$$

Como en la primera solución sólida, en la segunda se ha observado una tendencia creciente para el DCM del Na. Y al igual que en caso anterior, ahora tampoco es posible hacer un ajuste a una curva que mejor exprese la tendencia de los puntos presentados en la que los errores estadísticos sean aceptables.

### III.3.2.- FDR para la segunda solución sólida

Los resultados obtenidos para los para Li-O, Na-O y Zr-O mediante la FDR son muy parecidos a los resultados obtenidos para el material  $Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3$ , por tanto no vale la pena mostrar más gráficas y figuras de los resultados. Sin embargo, los ajustes numéricos no tendrán que ser necesariamente iguales así que se presentarán únicamente las ecuaciones que mejor ajusten las evoluciones de los picos de las FDR para los pares mencionados.

Así se tiene, para el par Li-O se tiene que el primer pico varia de la siguiente manera:

$$g(r) = (2.372 \pm 0.029) + (2.608 \pm 0.024)e^{-\left(\frac{T}{(564.901 \pm 16.041)}\right)} \quad \text{ec.3.30}$$

$R^2 = 0.999$ , con T expresada en K.

Nuevamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (4.980 \pm 0.053) \quad \text{ec.3.31}$$

Así mismo,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (2.465 \pm 0.030) \quad \text{ec.3.32}$$

Para el primer pico de la FDR para el par Na-O se tiene,

$$g(r) = (2.899 \pm 0.062) + (3.360 \pm 0.072)e^{-\left(\frac{T}{(366.617 \pm 24.472)}\right)} \quad \text{ec.3.33}$$

$R^2 = 0.995$ , T expresada en K.

Nuevamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (6.259 \pm 0.167) \quad \text{ec.3.34}$$

Así mismo,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (2.9186 \pm 0.063) \quad \text{ec.3.35}$$

Así se presentan las ecuaciones obtenidas para el primer pico de la FDR para el par Zr-O.

$$g(r) = (10.449 \pm 0.235) + (18.396 \pm 0.504) e^{-\left(\frac{T}{251.323 \pm 16.262}\right)} \quad \text{ec.3.36}$$

Nuevamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (28.845 \pm 0.739) \quad \text{ec.3.37}$$

De la misma forma,

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (10.459 \pm 0.236) \quad \text{ec.3.38}$$

Y por último las ecuaciones que mejor ajustan la evolución del segundo pico de la FDR para el par Zr-O.

$$g(r) = (1.653 \pm 0.014) + (0.376 \pm 0.015) e^{-\left(\frac{T}{450.841 \pm 58.831}\right)} \quad \text{ec.3.39}$$

$R^2 = 0.978$ , T expresada en K.

Así,

$$\lim_{T \rightarrow 0} g(r) = (2.029 \pm 0.029) \quad \text{ec.3.40}$$

Y

$$\lim_{T \rightarrow \infty} g(r) = \lim_{T \rightarrow 1883} g(r) = (1.659 \pm 0.015) \quad \text{ec.3.41}$$

Que son las densidades, máxima y mínima, que se predicen para el segundo pico de la FDR para el par Zr-O.

### III.3.3.- DRX para la segunda solución sólida

Nuevamente y siguiendo con el esquema anterior, se presentan los resultados de la DRX. Así, a continuación se presentan los resultados obtenidos computacionalmente de los experimentos de DRX realizados en este material. Las pruebas se hacen en 4 temperaturas distintas, 50,400,800,1200K así como al material en el caso ideal. Esto es, el caso en el que el cristal es idealmente perfecto.

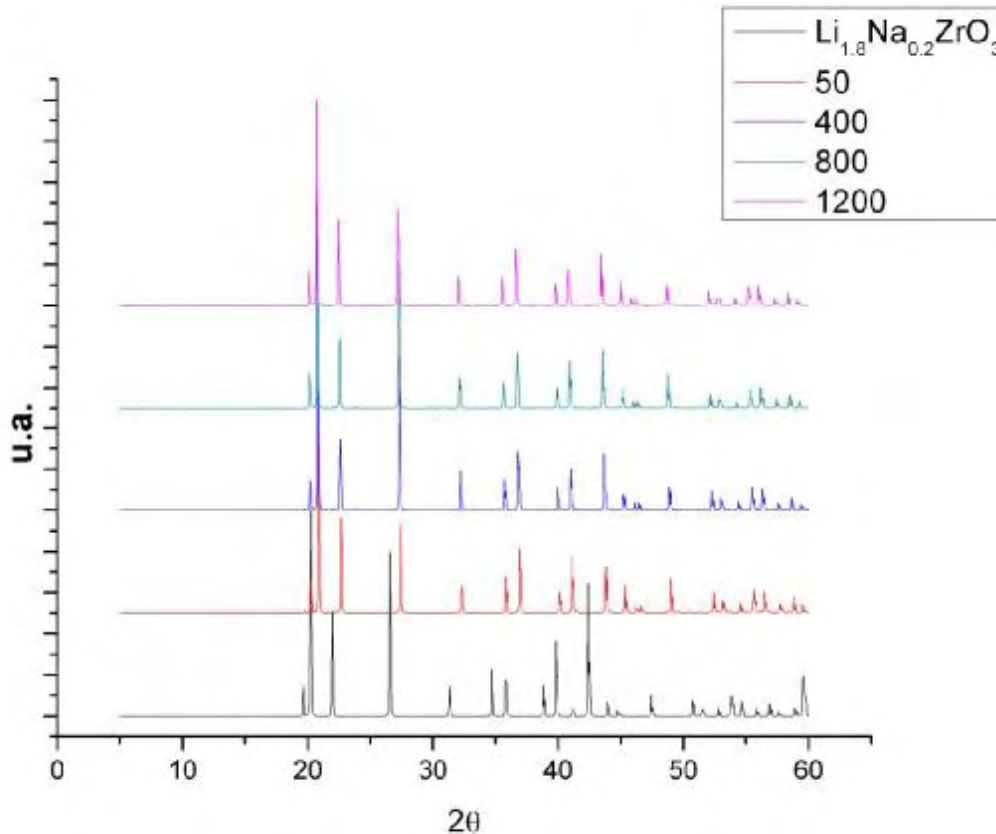


Figura 3.16, DRX para 4 temperaturas y para la teórica.

En la figura 3.16, se observa claramente un ligero desfase de varios picos desde  $2\theta = 19.65^\circ$  hacia la derecha que tiene un valor de  $2\theta = 0.6$ . Además que es muy claro en algunos picos un cambio en la intensidad. Sin embargo esto no genera cambios importantes en la estructura del cristal, es decir, la forma cristalina del material  $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{ZrO}_3$  no se ve alterada y aún a 1200K éste sigue siendo monoclinico centrado.

### III.4.-Análisis y discusión.

Hasta ahora sólo se han presentado los resultados obtenidos bajo las técnicas utilizadas. Por este motivo se presentan ahora los análisis de estos resultados, discutiendo en cada sección los significados físicos correspondientes.

#### III.4.1.- DCM para el material base y sus dos soluciones sólidas

A continuación se harán los análisis de los DCM de los tres materiales analizados en esta sección, pero antes es necesario aclarar que debido a que los DCM del Zr y del O fueron casi nulos, se presentarán únicamente los DCM del Li y del Na mediante las siguientes figuras.

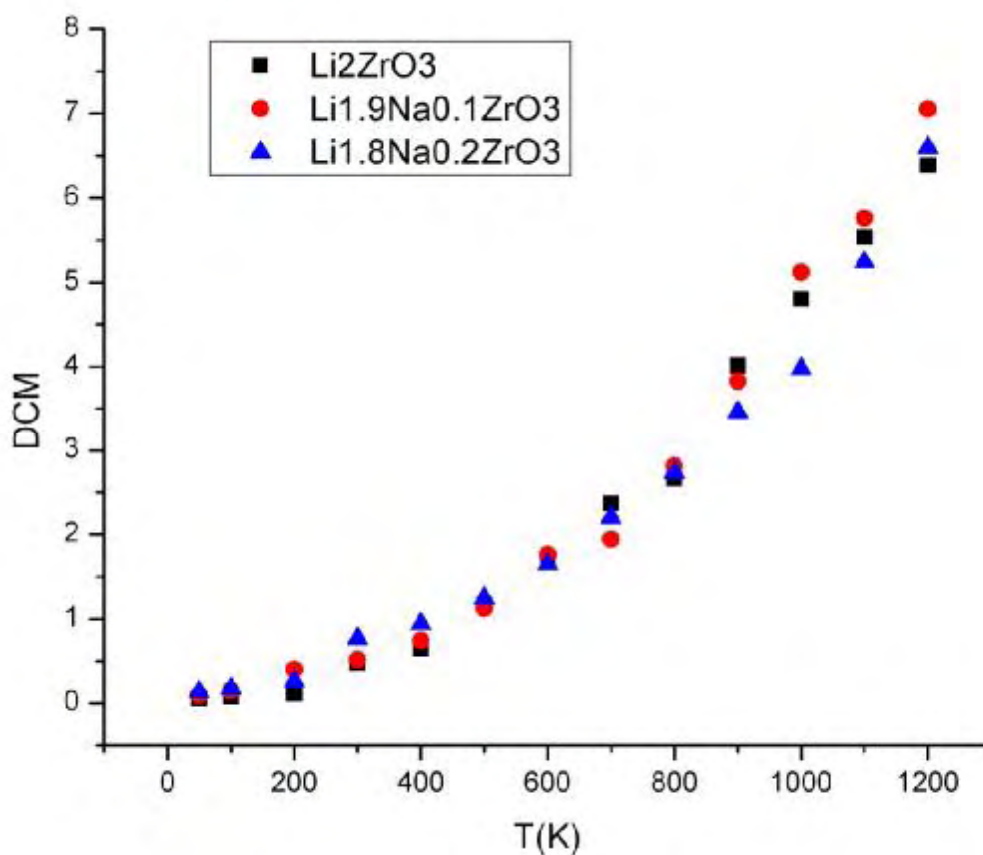


Figura 3.17, Compara el DCM de los Li en los distintos materiales.

Al realizar una inspección cualitativa, pareciera que el DCM del Li en los tres materiales prácticamente no varió. Sin embargo, al analizar las constantes de normalización de las ecuaciones matemáticas que mejor ajustan los DCM de los Li presentes en los tres materiales, ecuaciones 4, 15, 29, se puede ver claramente que existe un incremento importante del DCM del Li debido a la adición de Na, esto se ve en la figura 3.18.

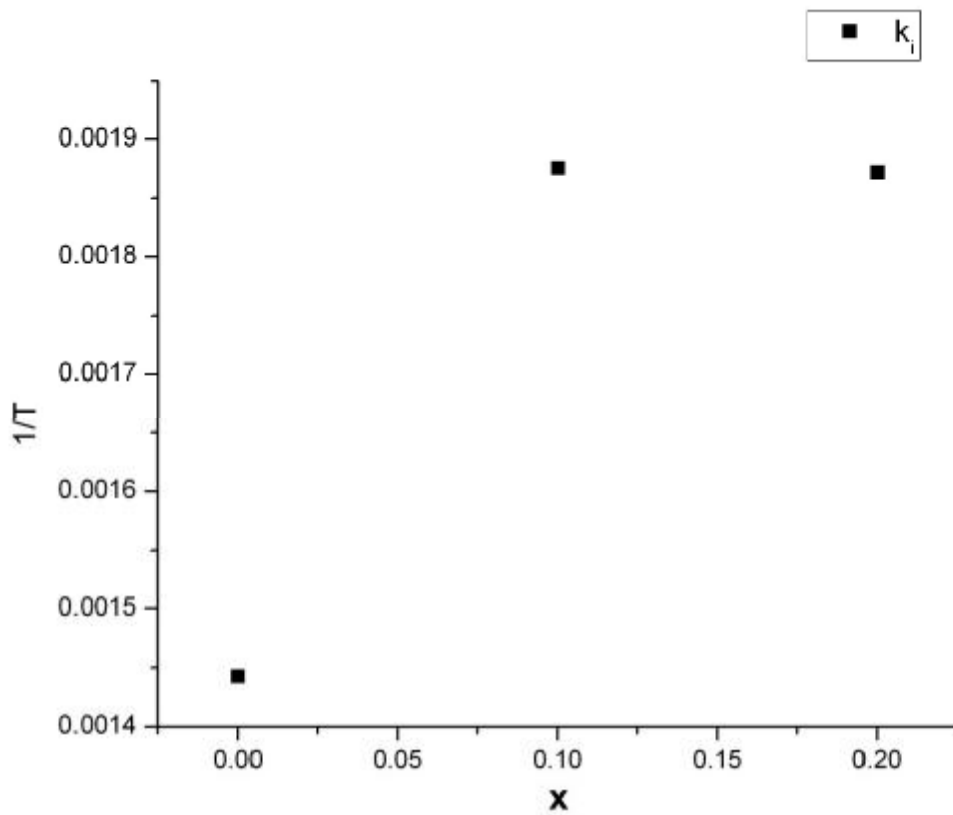


Figura 3.18, Compara los DCM del Na para las dos soluciones sólidas del material base.

Este resultado concuerda perfectamente con lo reportado en la literatura [23], en donde se ha comprobado experimentalmente que la adición de Na en el  $Li_2ZrO_3$  incrementa la cinética de captura de  $CO_2$ , la cual está limitado por el proceso difusivo del Litio del interior del material hasta el exterior del mismo.



A continuación se presenta la figura 3.19, que muestra la comparación de los DCM del Na en las soluciones sólidas

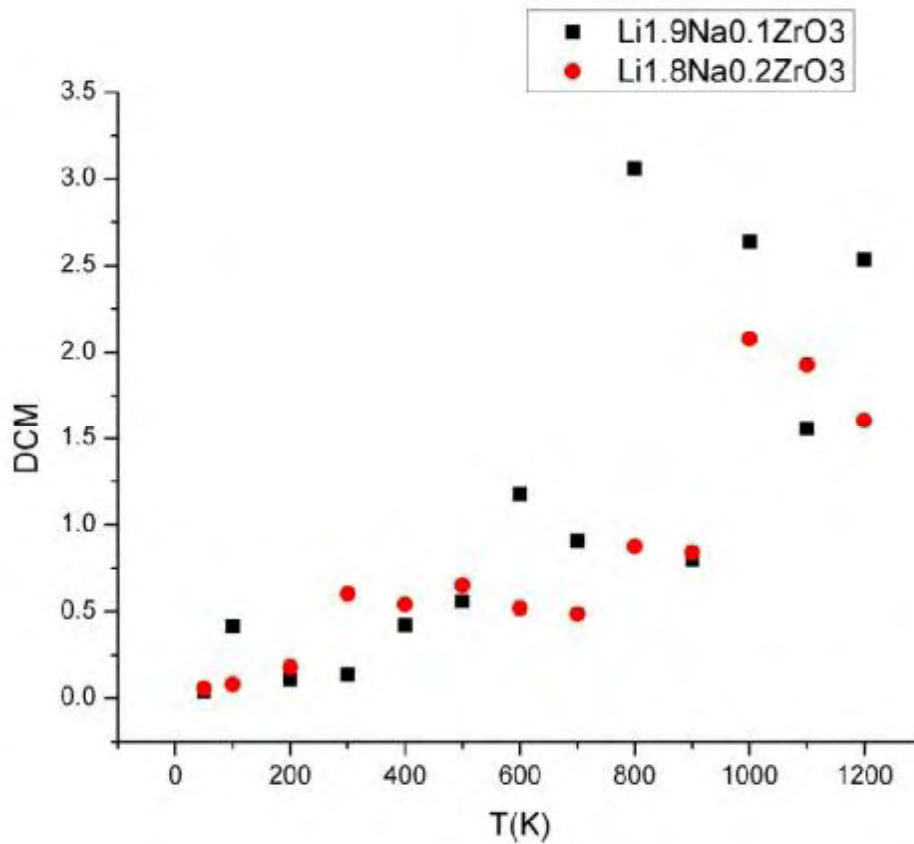


Figura 3.19, DCM del Na presente en las soluciones sólidas.

En la figura 3.19 se puede ver que el DCM del Na de la segunda solución sólida es mayor que el de la primera solución sólida.

Nuevamente, esto confirma que el proceso difusivo es aumentado con la adición de Na.

Esto implica que el dopaje con Na incrementa el DCM del Li, así como del Na mismo cuando, posiblemente esto se deba a que el Na está ocupando lugares de Li y ya que el Na es más grande que el Li, los alrededores del Na se ven obligados a expandirse por factores estéricos, generando así canales más grandes por los que se podrá desplazar el Li.

### III.4.2.- FDR para el material base y sus dos soluciones sólidas

Se presentaron figuras que muestran los resultados obtenidos con la FDR para todos los pares que se pudieron formar con el oxígeno en los tres materiales de estudio.

Ahora se presenta cómo es la evolución del primer pico de la FDR para el par Li-O de los tres materiales.

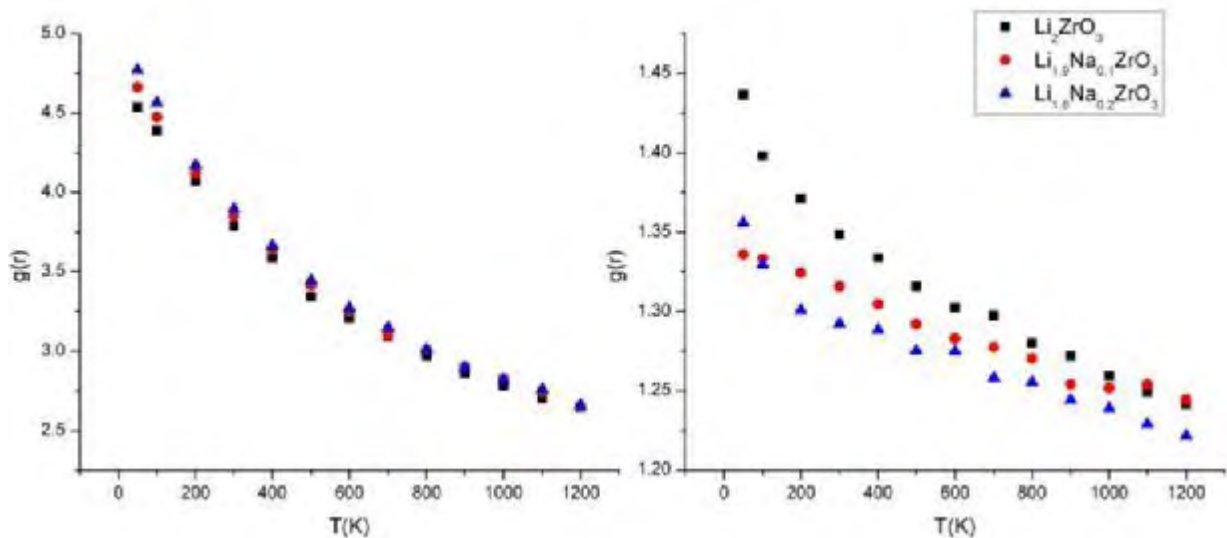


Figura 3.20, Compara la  $g(r)$  de la FDR para el par Li-O en función de la temperatura para los tres materiales, en el primer pico (izquierda) y el segundo pico (derecha).

En esta figura se puede apreciar claramente que el orden cristalino a corto alcance no sufre modificaciones importantes, tan solo algún pequeño desplazamiento debió al mayor tamaño del radio iónico del Na en comparación con el Li.

Sin embargo, a largo alcance (segunda superficie de correlación), es más que evidente que la adición de Na produce un menor orden amorfo. Esto permite explicar, y está de acuerdo, al mayor DCM observado para las soluciones sólidas.

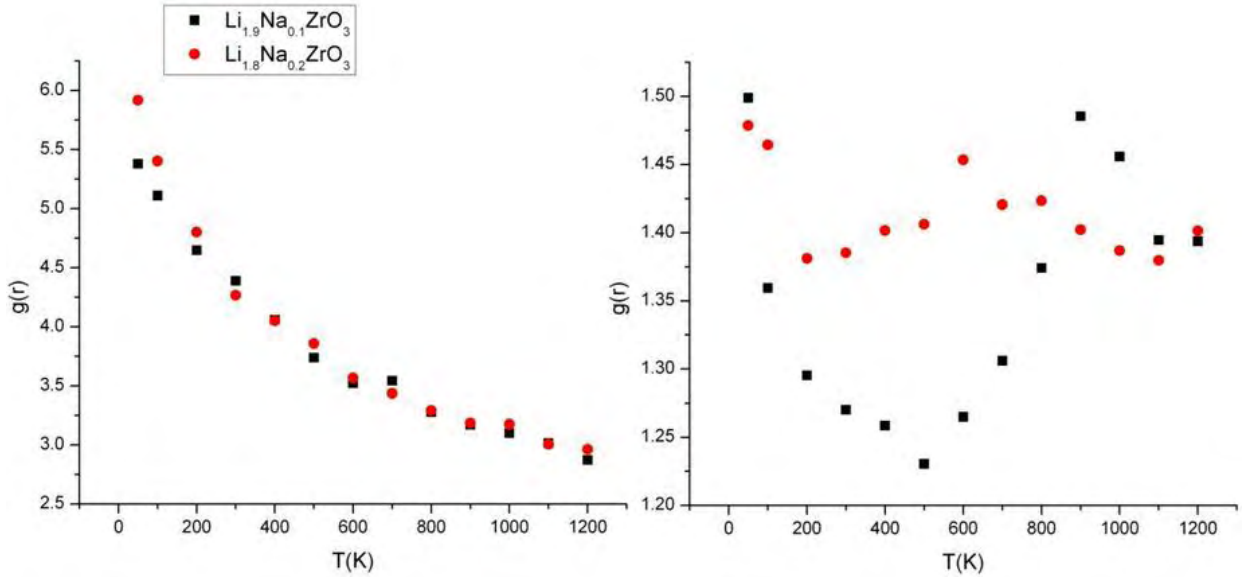


Figura 3.21, Compara la evolución y el valor de la  $g(r)$  para la primera y la segunda soluciones sólidas. A la derecha el primer pico y a la izquierda el segundo pico.

Al igual que en el caso del Li-O, se observa un orden cristalino a corto alcance, el cual se pierde en la segunda superficie de correlación. Por lo tanto, se puede inferir que la adición de Na produce un desorden a largo alcance, lo que incrementa el DCM, tanto del Li como del Na.

Finalmente para el caso Zr-O no se observa el mismo comportamiento. Aquí el orden se conservó aún a largo alcance. Esto se explica por el enlace covalente generado entre estas dos especies atómicas. Lo que no permite un desacomodo de la estructura cristalina base del meta zirconato de litio.

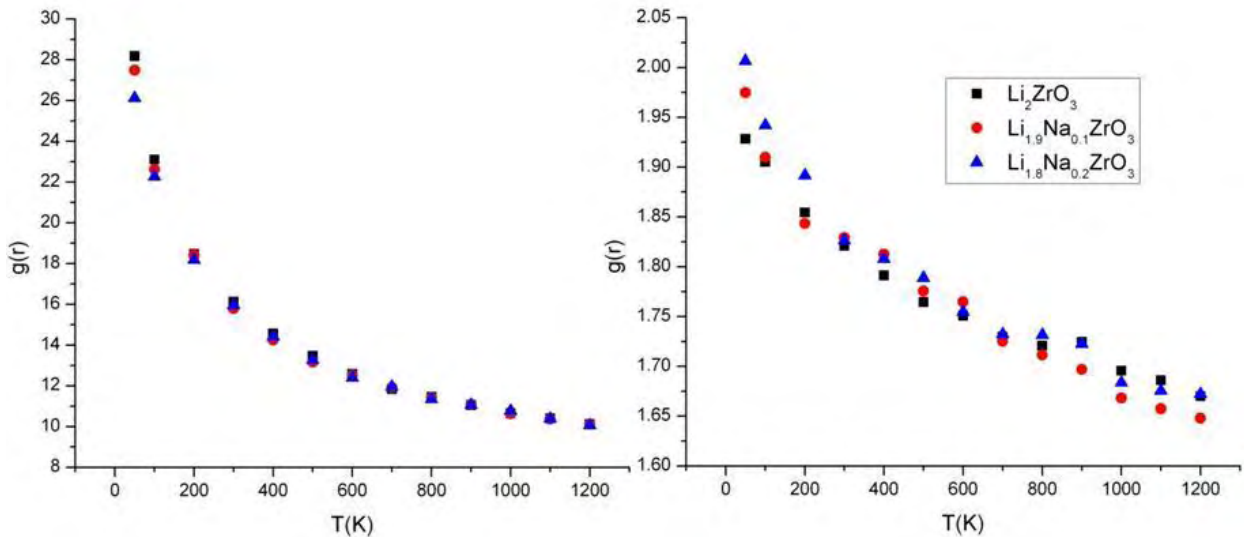


Figura 3.22, Compara la evolución de la  $g(r)$  del primer pico de la FDR para el par Zr-O en los tres materiales. A la derecha el primer pico y a la izquierda el segundo.

Estos resultados se pueden corroborar con el análisis por DRX.

### III.4.3.- DRX para el material base y sus dos soluciones sólidas

Ahora se muestran los resultados obtenidos mediante la DRX.

La figura 2.23 muestra la DRX para los tres materiales en el caso ideal, es decir cuando se han formado los materiales y estos no han sido sometidos a tratamientos térmicos.

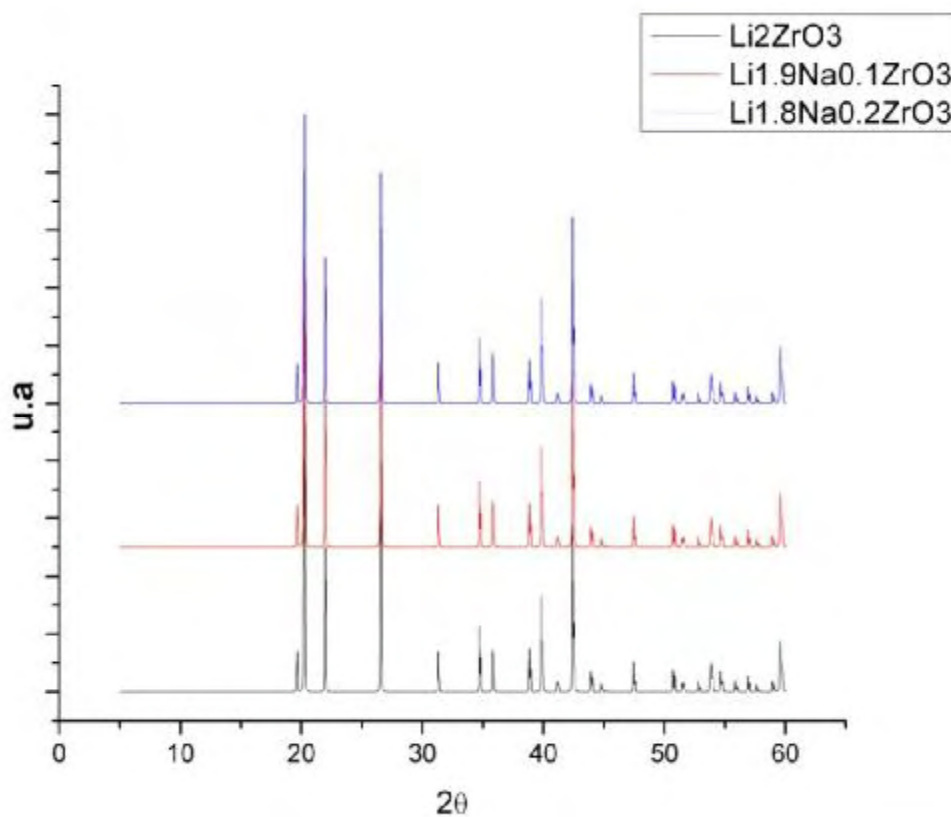


Figura 3.23, Patrones de difracción de los materiales estudiados.

La figura 3.23 muestra con claridad que los picos de difracción aparecen para los mismos ángulos  $2\theta$  para los tres materiales de estudio e incluso se ve que las intensidades son las mismas.

Esto se traduce en que los tres materiales son, estructuralmente hablando, los mismos y las dopancias del Na para las soluciones sólidas no se ven reflejadas en la DRX. Lo que sirve para comprobar que en efecto se está tratando con soluciones sólidas.

Sin embargo, a continuación se muestra la figura 3.24 que presenta con claridad cómo es la DRX a 50, 400, 800 y 1200K.

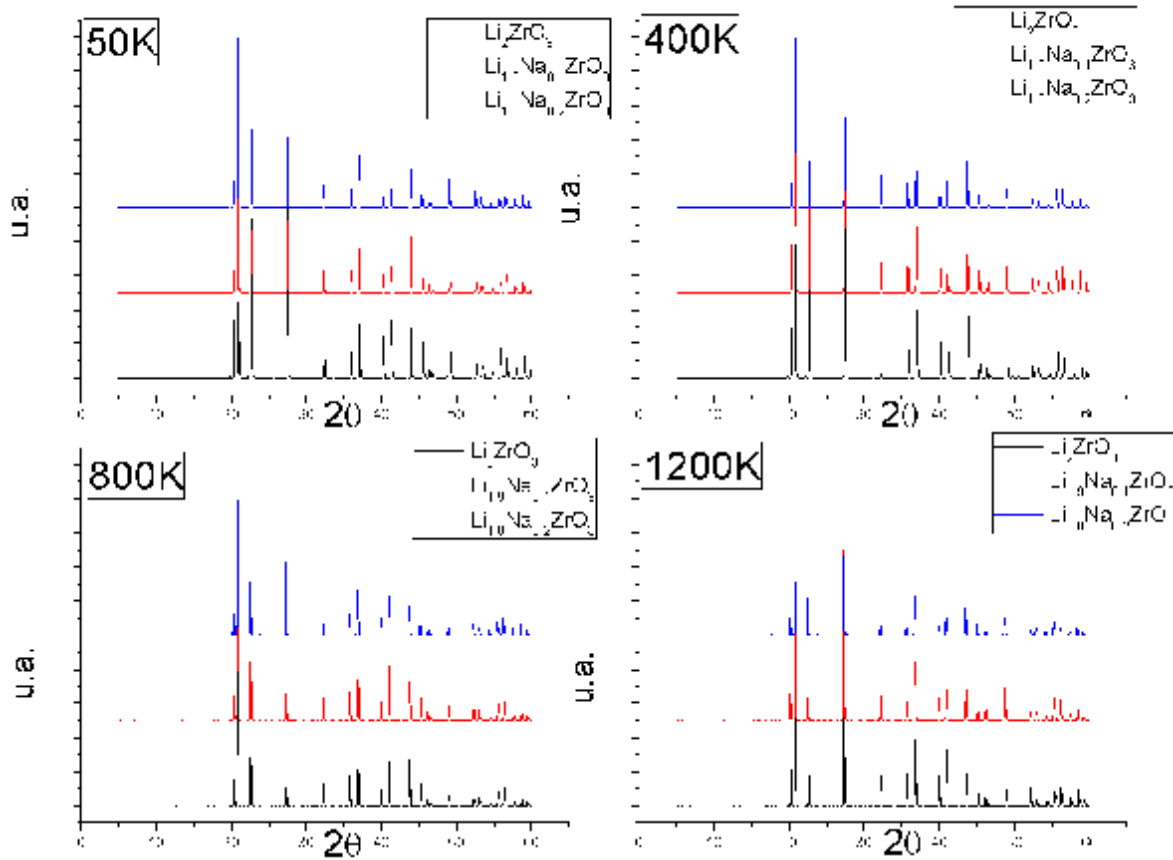


Figura 3.24, En la fila superior muestra de izquierda a derecha los difractogramas de los tres materiales a 50 y 400 K. Así mismo, en la fila de abajo se muestran los difractogramas para los tres materiales a 800 y 1200K.

Se confirma una vez más que a pesar de las altas temperaturas los materiales no dejan de ser estructuralmente iguales. Estos resultados están totalmente de acuerdo a los análisis de FDR obtenidos previamente.

### III.4.4.- Tendencias para el material base y sus dos soluciones sólidas

Hasta ahora se han presentado los resultados obtenidos de las distintas técnicas utilizadas, sin embargo, es importante saber cuáles son las tendencias que sigue la evolución de las energías con las que cuentan los átomos para moverse. Por supuesto, de la física estadística es sabido que para el caso particular de los gases, que el promedio estadístico de la energía de los átomos del gas es su energía promedio, la cual es función de su temperatura. Expresada, según el postulado de Gibbs como[37]:

$$U_T = \bar{U} = RT^2 \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \quad \text{ec.3.42}$$

Donde:

$U_T$  es la Energía Total.

$\bar{U}$  es el promedio de la energía.

$R$  representa  $nk$ , con  $k$  la constante de Boltzmann y  $n$  el número de partículas en el gas.

$T$  es la Temperatura.

$Q$  es la función de partición del sistema.

Suponiendo afinidad con los sólidos, o suponiendo a este material como un gas denso, se analizan las energías de los átomos de los tres materiales.

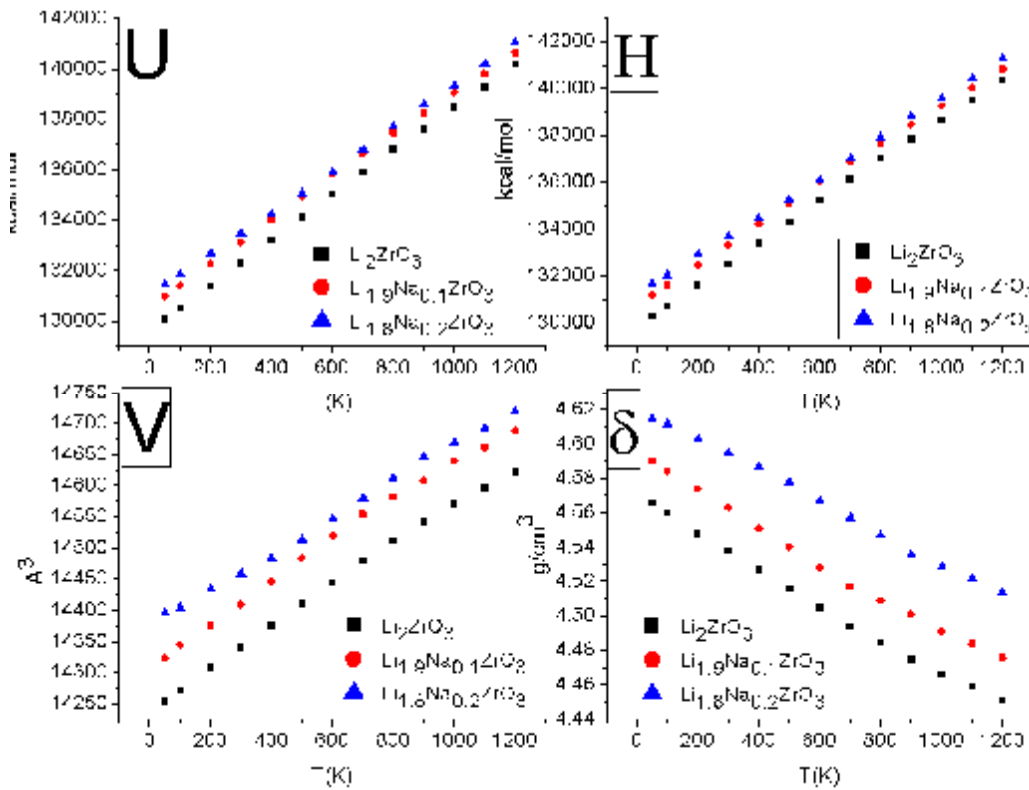


Figura 3.25, En la primera fila de izquierda a derecha se ve la comparación de las energías totales de los tres materiales y la evolución de la entalpía. En la fila de abajo se ve con claridad de izquierda a derecha la evolución de el volumen y la evolución de la densidad.

En la figura 3.25 se observa con claridad que la energía para la segunda solución sólida siempre es mayor, en particular los átomos tienen una mayor energía en la región en la que ocurre la reacción química. Así también se observa que la energía para el material base es siempre la menor.

También se muestra con claridad que la entalpia para la segunda solución sólida es la mayor de todas siempre, así mismo se ve que la entalpia para el material base es siempre la menor. Esto es claro, pues la entalpia tiene la siguiente relación matemática, ecuación 3.43 [38],

$$H = U + pV \quad \text{ec.3.43}$$

Donde,

$H$  es la entalpia total.

$U$  es la energía total de los átomos.

$p$  es la presión, que en todo momento es constante e igual a 1 atm.

$V$  es el volumen del material.

Como se vio en la figura 3.25 la energía  $U$  para la segunda solución sólida es siempre mayor, así que la entalpia  $H$  para la segunda solución sólida tendrá que ser mayor si es que el volumen es mayor o igual al volumen de los otros dos materiales. Se observa con claridad que el volumen de la celda de la segunda solución sólida siempre es mayor. De la misma forma, se que compara la variación de las densidades de los tres materiales en función de la temperatura. Una pregunta queda en el aire después de ver la figura 3.25, ésta es, ¿cómo es que la densidad de la segunda solución sólida sea mayor si su volumen es el mayor de todos? La pregunta anterior se responde con facilidad pues la segunda solución sólida tiene más átomos de Na que ninguno otro de los materiales, así se tiene que su masa es mayor y por tanto su densidad es mayor.

Ahora se presentan las ecuaciones que mejor ajustan las tendencias de la energía, entalpia, volumen y densidad.

Para la energía se tiene que,

$$U_{Li_2ZrO_3} = (129624.877 \pm 8.475) + (8.922 \pm 0.038)T \quad \text{ec.3.44}$$

$$U_{Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3} = (130551.367 \pm 10.041) + (8.617 \pm 0.041)T \quad \text{ec.3.45}$$

$$U_{Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3} = (131033.803 \pm 15.876) + (8.298 \pm 0.044)T \quad \text{ec.3.46}$$

Se concluye que las ordenadas al origen representan la energía potencialmente cinética cuando la temperatura tiende a cero.

Para la entalpia se tiene que,

$$H_{Li_2ZrO_3} = (129835.598 \pm 16.199) + (8.916 \pm 0.054)T \quad \text{ec.3.47}$$

$$H_{Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3} = (130765.161 \pm 16.959) + (8.595 \pm 0.056)T \quad \text{ec.3.48}$$

$$H_{Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3} = (131243.299 \pm 20.956) + (8.3102 \pm 0.0566)T \quad \text{ec.3.49}$$

Las ordenadas al origen son las energías potencialmente cinéticas más el producto de los volúmenes por 1 atm, cuando la temperatura tiende a cero.

Para el volumen se tiene,

$$V_{Li_2ZrO_3} = (14239.082 \pm 3.787) + (0.334 \pm 0.009)T \quad \text{ec.3.50}$$

$$V_{Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3} = (14309.361 \pm 4.036) + (0.333 \pm 0.010)T \quad \text{ec.3.51}$$

$$V_{Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3} = (14378.561 \pm 4.12) + (0.286 \pm 0.009)T \quad \text{ec.3.52}$$

La ordenada al origen es el volumen de la celda cuando la temperatura tiene a cero.

Y por último para la densidad se tiene,

$$\rho_{Li_2ZrO_3} = (4.571 \pm 9.376 \times 10^{-4}) + (-1.059 \times 10^{-4} \pm 2.868 \times 10^{-6})T \quad \text{ec.3.53}$$

$$\rho_{Li_{1.9}Na_{0.1}ZrO_3} = (4.594 \pm 0.001) + (-1.039 \times 10^{-4} \pm 3.190 \times 10^{-6})T \quad \text{ec.3.54}$$

$$\rho_{Li_{1.8}Na_{0.2}ZrO_3} = (4.620 \pm 0.001) + (-9.008 \times 10^{-5} \pm 3.177 \times 10^{-6})T \quad \text{ec.3.55}$$

Donde la ordenada al origen es la densidad del material cuando la temperatura tiende a cero.

Así, cuando la temperatura disminuya tanto como se quisiera se obtenía la energía potencialmente cinética de los átomos en la celda, es decir la energía cinética tendía a cero. A continuación se comparan las ordenadas al origen de las ecuaciones en cuestión,

$$b_{bae}^U = (129624.877 \pm 8.475) < b_{primerasol}^U = (130551.367 \pm 10.041) < b_{segundasol}^U = (131033.803 \pm 15.876)$$

Así se ve con claridad que la energía potencial para el material base siempre es la menor y nuevamente se tiene que la energía potencial para la segunda solución sólida siempre mayor.

Lo anterior tiene toda la razón de ser pues al incrementar el número de átomos de Na, en cada solución sólida, se tiene que la masa aumenta y por tanto la energía potencial tiene que ser mayor.

De la misma forma a continuación se analizan las pendientes de las rectas en cuestión,

$$m_{base}^U = (8.922 \pm 0.038) > m_{primerasol}^U = (8.617 \pm 0.041) > m_{segundasol}^U = (8.299 \pm 0.0435)$$

La relación anterior muestra que la pendiente de la recta que ajusta a la energía del material base es la mayor a todas las demás y la que corresponde a la segunda solución sólida es la menor. Esto tiene sentido pues al incrementarse la temperatura la energía de los átomos se incrementa



también y por ende sus colisiones. Sin embargo, las colisiones en la segunda solución sólida darán con más Na presentes.

Debido a que el Na tiene una masa mayor, su inercia también es mayor y se requiere más energía para desplazarlo. Debido a que el O y el Zr casi no se desplazan, figuras 3.1, 3.9 y 3.18, toda la energía cinética se manifiesta en los átomos ligeros, así al disminuir el número de estos la energía cinética total disminuirá.

Por tanto, es claro que la pendiente de las rectas en cuestión tenga que disminuir.

Para el caso de la entalpia se tienen análisis muy similares,

Así se presentan las ordenadas al origen, de las ecuaciones 47, 48, 49,

$$b_{base}^H = (129835.599 \pm 16.199) < b_{primerasol}^H = (130765.161 \pm 16.959) < b_{segundasol}^H = (131243.299 \pm 20.956)$$

Se vio con claridad que la energía potencial para el material base siempre es la menor y nuevamente se tiene que la energía potencial para la segunda solución sólida siempre es mayor. Los análisis de la entalpia confirman esta relación y muestran además que el producto de la presión con el volumen es siempre menor para el material base y mayor para la segunda solución sólida.

Para la pendiente se tiene,

$$m_{base}^H = (8.916 \pm 0.054) > m_{primerasol}^H = (8.596 \pm 0.056) > m_{segundasol}^H = (8.31021 \pm 0.057)$$

La relación anterior muestra que la pendiente de la recta que ajusta a la entalpia del material base es la mayor a todas y la que corresponde a la segunda solución sólida es la menor. Este resultado refuerza lo analizado para la energía. Sin embargo arroja algo que es interesante. Ya se vio, figura 3.25, que el volumen del material base es el más pequeño de todos siempre y que el volumen de la segunda solución sólida siempre es el mayor, entonces, ¿por qué la entalpia del material base se ajusta con una recta cuya pendiente es la mayor de todas?

Quizá se pueda aclarar esto haciendo un análisis para las ecuaciones que mejor ajustan las rectas del volumen, ecuaciones 50, 51, 52,

$$b_{base}^V = (14239.082 \pm 3.787) < b_{primerasol}^V = (14309.361 \pm 4.036) < b_{segundasol}^V = (14378.561 \pm 4.119)$$

La relación anterior muestra las ordenadas al origen de las ecuaciones que ajustan el comportamiento del volumen de los tres materiales. Las ordenadas al origen nuevamente representan los volúmenes cuando la temperatura tiende a cero. Así se demuestra que con sólo el hecho de dopar con Na al material base su volumen se incrementa a pesar de que con DRX se mostró que la estructura cristalina se mantiene constante a pesar del dopaje.

El análisis para las pendientes arroja lo siguiente,

$$m_{base}^V = (0.334 \pm 0.009) > m_{primerasol}^V = (0.333 \pm 0.010) > m_{segundasol}^V = (0.286 \pm 0.009)$$

La relación anterior muestra que la pendiente que ajusta al volumen del material base tiene la pendiente mayor y la que ajusta a la segunda solución sólida tiene la menor.

Esto responde a la pregunta que se quedó abierta. La entalpía es la suma de la energía total con el producto del volumen y la presión. Para la energía total y el volumen la pendiente que siempre fue mayor fue la del material base y la que fue menor fue para la segunda solución sólida, así que al multiplicar todos los volúmenes por la misma constante y sumando esto con la energía total se obtendrá la entalpía que cumple con lo analizado.

Además se ve que en efecto con sólo poner más átomos de Na en los lugares de los Li se genera un incremento en el volumen. Este incremento en el volumen es el responsable, junto con todo lo demás explicado, de generar un mayor DCM de los átomos de Li.

Y por último se tiene la densidad, ecuaciones 53, 54 y 55,

$$b_{base}^p = (4.571 \pm 9.376 \times 10^{-4}) < b_{primerasol}^p = (4.594 \pm 0.001) < b_{segundasol}^p = (4.621 \pm 0.001)$$

Por supuesto, dada la tabla 36 y el análisis hecho al volumen, se tiene que estos resultados concuerdan con lo presentado hasta el momento.

$$m_{base}^p = (-1.059 \times 10^{-4} \pm 2.868 \times 10^{-6}) < m_{primerasol}^p = (-1.039 \times 10^{-4} \pm 3.190 \times 10^{-6}) < m_{segundasol}^p = (-9.007 \times 10^{-5} \pm 3.177 \times 10^{-6})$$

Ya que el volumen que crece más rápido es el de la segunda solución sólida entonces la densidad que más rápido debe decrecer es aquella correspondiente a la segunda solución sólida tal cual ocurre.

## Capítulo IV

### $Na_2ZrO_3$ y sus soluciones sólidas

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos mediante las simulaciones de  $Na_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas.

#### IV.1.- $Na_2ZrO_3$

##### IV.1.1.- DCM para el material base

De las simulaciones hechas se llega a la figura 4.1 la cual presenta el DCM de los átomos presentes en el metazirconato de Na puro:

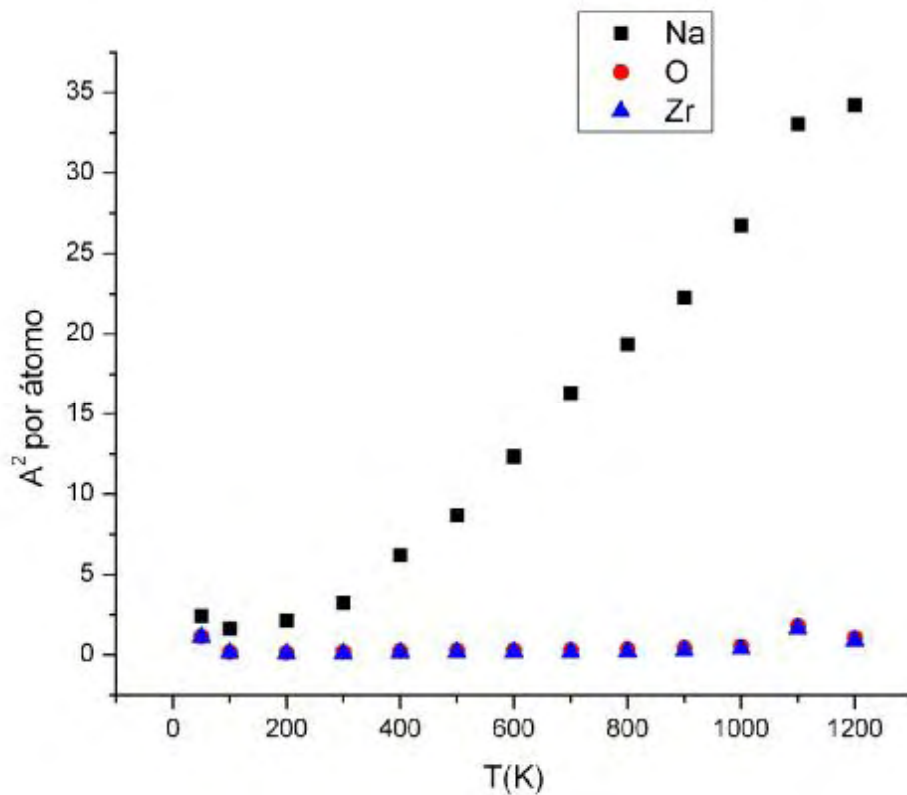


Figura 4.1, Muestra el comportamiento del DCM para los tres elementos presentes en el material de estudio.

Se ve con absoluta claridad que el DCM del Na es siempre mayor a cualquiera de los DCM de los otros elementos.

Así, para tomar un ejemplo, a 1200K se tiene que el Na se ha desplazado  $34.222 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ , el O se ha desplazado  $1.0573 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$  y el Zr se ha desplazado  $0.8949 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ . Por tanto, el Na se ha desplazado 32.3 veces más que el O y 38.2 veces más que el Zr.

Así, ajustando los datos de sodio obtenidos a una curva se tiene,

$$D_{Na_2} = (-3.702 \pm 1.3167) + (0.030 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.1}$$

En este caso, en comparación al análisis hecho para el material  $Li_2ZrO_3$ , la curva que mejor ajusta los datos, es en este caso, una recta. Es claro que la ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_1 = (0.030 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.2}$$

#### IV.1.2.- FDR para el material base

Al igual que con el metazirconato de litio fue necesario estudiar el comportamiento de la FDR, en el caso actual se presentan las gráficas correspondientes del primer y del segundo pico de la FDR para los pares Na-O y Zr-O a 4 temperaturas distintas que son 50,400,800,1200K.

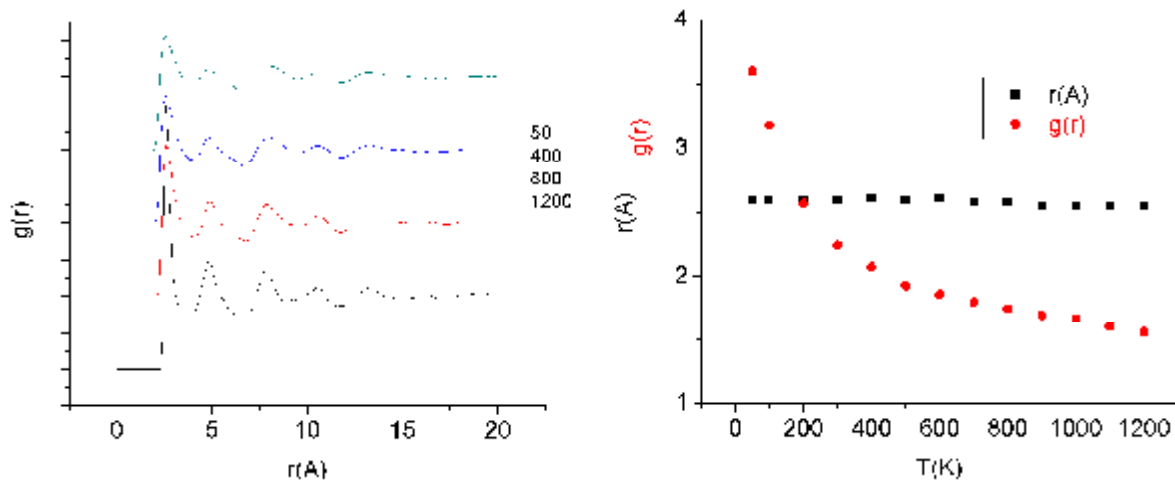


Figura 4.2, Compara la FDR para el par Na-O para 4 temperaturas diferentes, compara además la intensidad del primer pico con el radio correspondiente.

Se ve que la intensidad de los picos disminuye rápidamente en función de la temperatura. El radio presenta una variación entre  $2.55 - 2.61 \text{Å}$ , lo que representa 2%.

Sin embargo, también se observan cambios en el segundo pico. Estos cambios se ven más claramente en la siguiente figura (Figura 4.3).

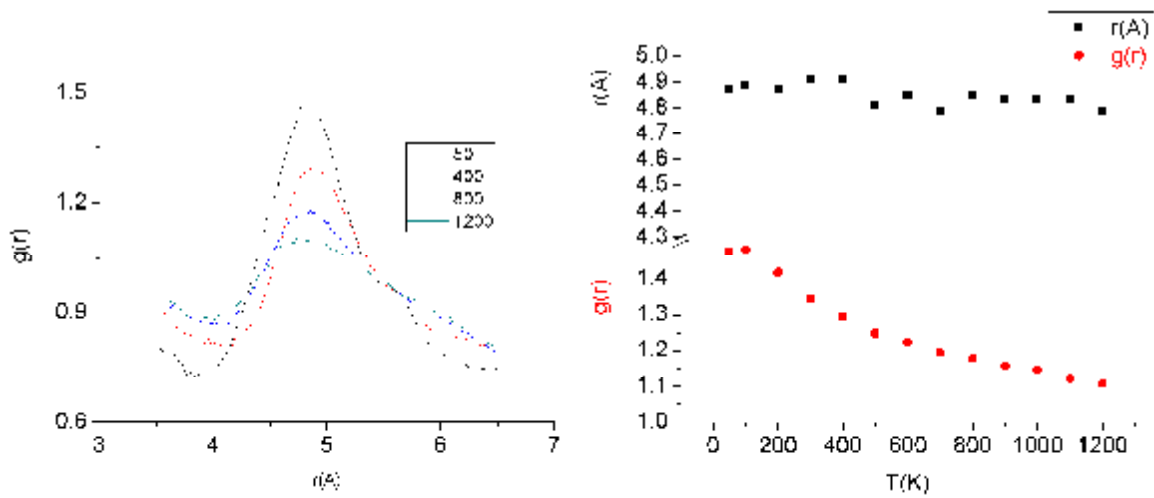


Figura 4.3, Compara los segundos picos de la FDR para Na-O a 4 temperaturas diferentes, compara además la intensidad del segundo pico de la FDR para el par Na-O con el radio correspondiente para el material base.

Se observa que la variación entre el máximo y el mínimo no es tanta como lo es en el caso del primer pico, sin embargo es clara. El radio presenta una variación entre  $4.79\text{--}4.91\text{\AA}$ , lo que representa 2%. Esto presupone que dado un Na la superficie de correlación para el radio correspondiente se mantiene en la misma posición y sólo hay desplazamiento de átomos de O que generan la variación en la altura del pico. En otras palabras el número de coordinación del sodio, aparentemente disminuye al incrementar la temperatura.

A continuación se presentan los resultados para el par Zr-O,

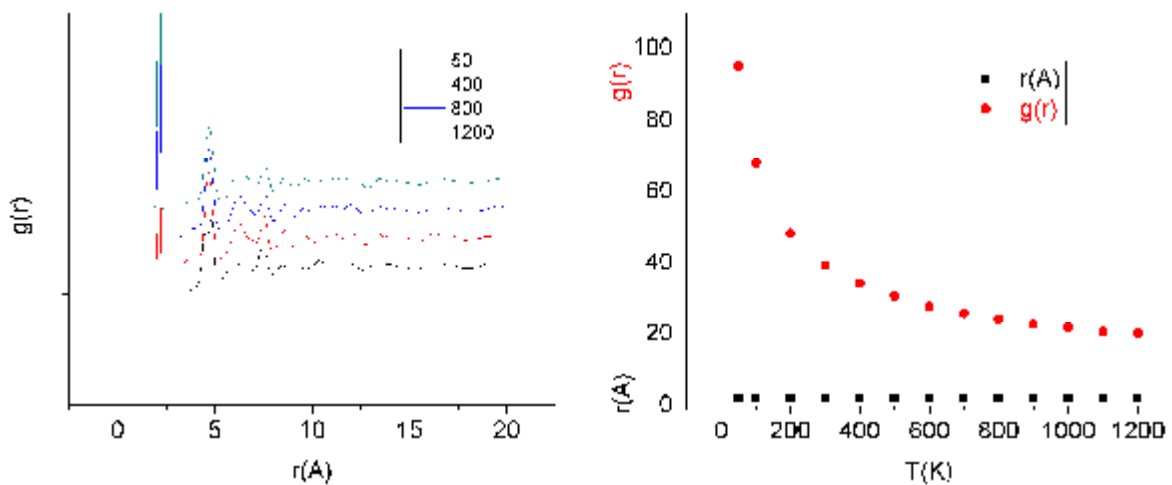


Figura 4.4, Compara la FDR para el par Zr-O a 4 temperaturas diferentes, compara además la intensidad del primer pico con el radio correspondiente para el material base.

Se ve que el primer pico de la FDR para el par Zr-O en este material está perfectamente bien definido en  $2.11\text{\AA}$ . Sin embargo, no es conveniente mostrar el pico completo porque este es tan grande  $g(r) = 95.2081$  que no permite ver cómo es la evolución del segundo pico de correlación.

Gráficamente se ve que el radio es siempre constante, siendo el decremento de la  $g(r)$  muy rápido para temperaturas bajas. Su variación por tanto es 0%.

Así mismo, el segundo pico de correlación también presenta cambios en su intensidad y forma, por esta razón se presenta la figura 4.5 que muestra la evolución de éste en función de la temperatura.

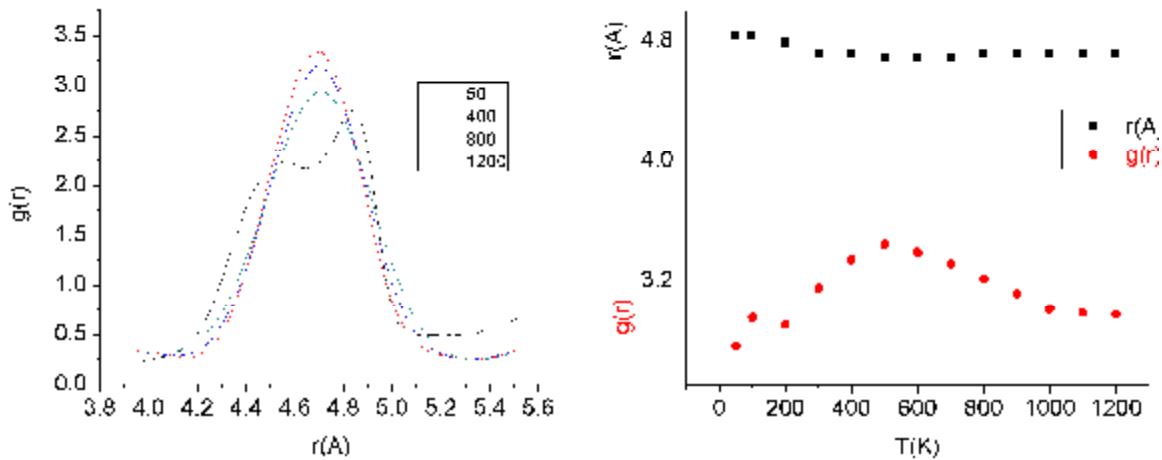


Figura 4.5, Muestra la evolución de la FDR para el par Zr-O para el segundo pico, compara además la intensidad del segundo pico con el radio correspondiente para el material base.

Se ve que hay un pequeño desfase del radio de correlación y un decremento en la intensidad del pico. Sin embargo este decremento no es tan intenso y veloz como lo es para el primer pico de correlación. El radio presenta una variación ente  $4.69\text{--}4.83\text{\AA}$ , lo que representa 3%. Lo interesante ahora es que la variación de la intensidad del segundo pico no siempre decreciente. Así, se ve que intensidad a la mayor temperatura de estudio es mayor a la intensidad de la menor temperatura de estudio. Además la mayor intensidad del pico de correlación ocurre a 500K.

Además se ve que para temperaturas bajas se tienen dos picos, los cuales se pierden a mayor temperatura, eso quiere decir que con el incremento de la temperatura la superficie de correlación se definió mejor.

La ecuación 4.3 muestra la relación matemática que mejor ajusta los puntos de la figura 4.2.

$$g(r) = (1.6367 \pm 0.025) + (2.413 \pm 0.065) e^{-\left(\frac{T}{225.542 \pm 13.227}\right)} \quad \text{ec.4.3}$$

Por tanto si  $T \rightarrow 0$ , se tiene que,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = 4.049 \pm 0.089$$

Ahora, es de interés la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_1 = \left( \frac{1}{225.542} \pm 0.0003 \right) \quad \text{ec.4.4}$$

Para el caso de la figura 4.4 que muestra la variación de la intensidad del pico de correlación de la FDR para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.5.

$$g(r) = (23.176 \pm 1.302) + (92.078 \pm 5.244) e^{-\left(\frac{T}{165.375 \pm 17.165}\right)} \quad \text{ec.4.5}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = 115.254 \pm 6.546$$

$$k''_1 = \left( \frac{1}{165.376} \pm 0.0005 \right) \quad \text{ec.4.6}$$

#### IV.1.3.- DRX para el material base

Para valorar si por efecto de la temperatura la cristalinidad del material se ve alterada, se realiza la difracción de rayos X a las temperaturas 50,400,800,1200K así como el uso del cristal ideal, se obtiene la figura 4.6:

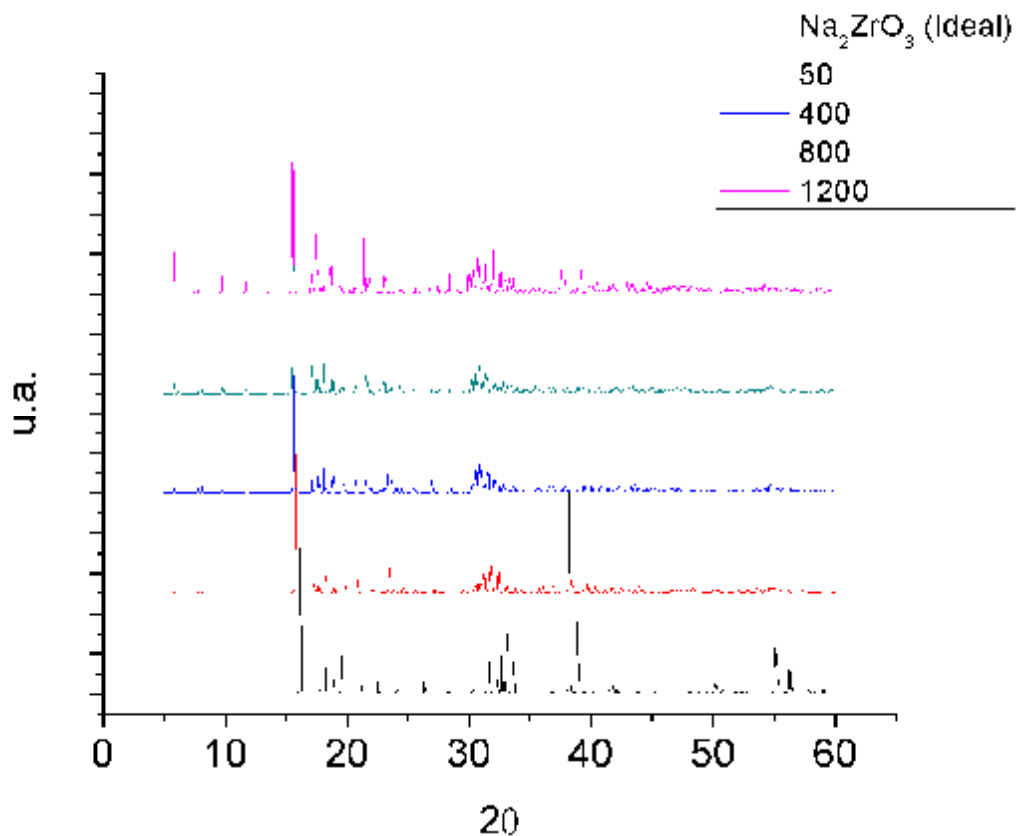


Figura 4.6, Compara la DRX para el material base a diferentes temperaturas.

Se ven cambios importantes en los patrones de DRX, no sólo en la intensidad de los picos sino también en el incremento del número de picos en el material.

Esto es, se ve que para  $30^\circ \leq 2\theta \leq 35^\circ$ , a altas temperaturas, 800 y 1200K, aparecen más picos, así mismo para  $2\theta \leq 15^\circ$ , a temperaturas altas se presentan nuevos picos que antes no estaban. Esto quiere decir que ahora hay átomos que se han desplazado a ciertos planos cristalinos que permiten la difracción, modificando la estructura del cristal. Sin embargo, éste aún posee un grado de cristalinidad.

Aún con todo esto el material no pierde su estructura cristalina ni a 1200K.

## IV.2.- $Na_{1.9}Li_{0.1}ZrO_3$

### IV.2.1.- DCM para la primera solución sólida

A continuación se muestra la figura 4.7 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

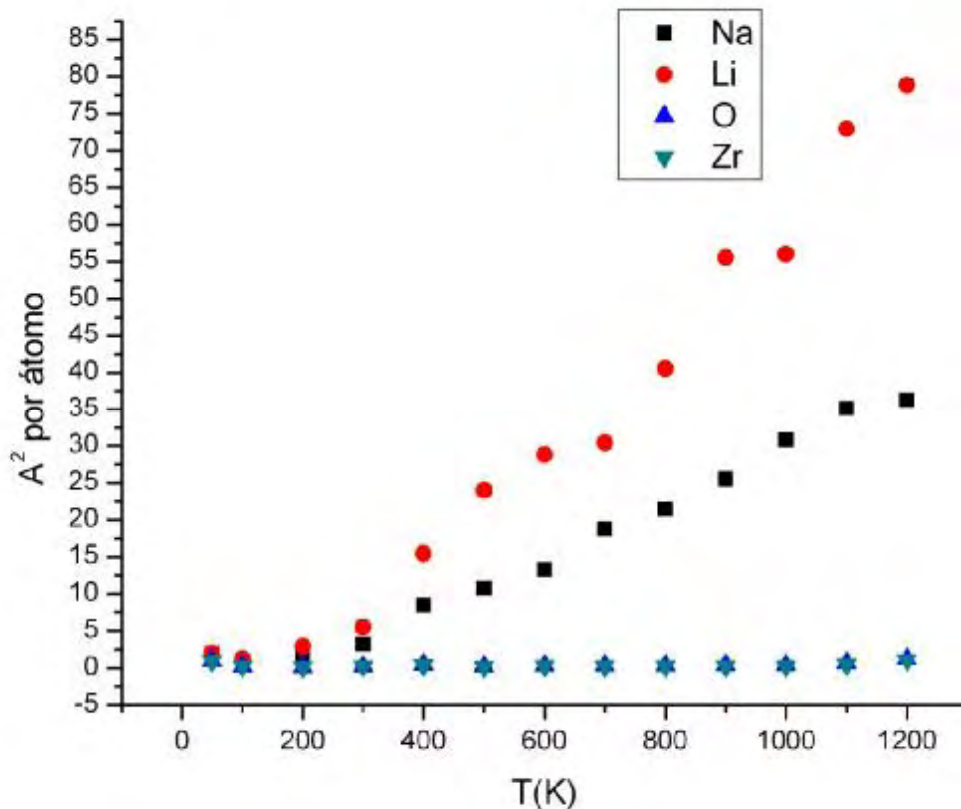


Figura 4.7, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.



Se ve con claridad que el DCM del Li es siempre mayor a de cualquiera de los otros elementos. Así para el caso a 1200K se tiene que el DCM del Li fue  $78.8145 \frac{\text{Å}^2}{\text{s}}$ , para el Na fue de  $36.302 \frac{\text{Å}^2}{\text{s}}$ , para el O fue de  $1.2168 \frac{\text{Å}^2}{\text{s}}$  y para el Zr fue de  $1.060 \frac{\text{Å}^2}{\text{s}}$ . Esto significa que a esa temperatura el DCM del Li fue 2.171 veces más grande que el Na, 64.77 veces más grande que el de O y 74.298 veces más grande que el Zr.

Nuevamente si se ajustan curvas a los DCM del Li y del Na se tiene lo siguiente,

$$D_{Na_{1,9}} = (-4.064 \pm 1.154) + (0.0333 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.7}$$

La ecuación 4.7 muestra cuál es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.7, en este caso se trata de una recta. La ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_2 = (0.0333 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.8}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.9.

Ecuación 4.9,

$$D_{Li_{Na_{1,9}}} = (-10.055 \pm 2.875) + (0.069 \pm 0.004)T \quad \text{ec.4.9}$$

Por tanto,

$$k_2^{IV} = (0.06941 \pm 0.00407) \quad \text{ec.4.10}$$

#### IV.2.2.- FDR para la segunda solución sólida

Al igual que con el material puro fue necesario estudiar el comportamiento de la FDR, en el caso actual se presentan las gráficas correspondientes del primer y del segundo pico de la FDR para los pares Na-O, Zr-O y Li-O a 4 temperaturas distintas que son 50,400,800,1200K.

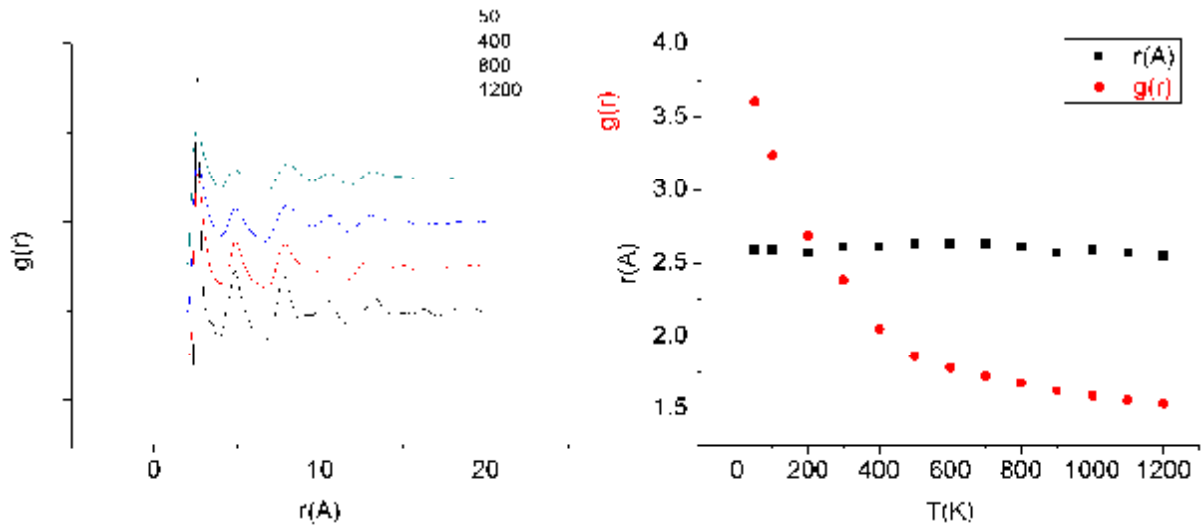


Figura 4.8, Compara la FDR para el par Na-O para 4 temperaturas diferentes, también compara la intensidad del primer con el radio correspondiente para la primera solución sólida.

Se ve que la intensidad de los picos disminuye rápidamente en función de la temperatura. El radio presenta una variación entre  $2.55 - 2.63 \text{ \AA}$ , lo que representa 3%. Sin embargo, también se observan cambios en el segundo pico. Estos cambios se ven con más claridad en la siguiente figura,

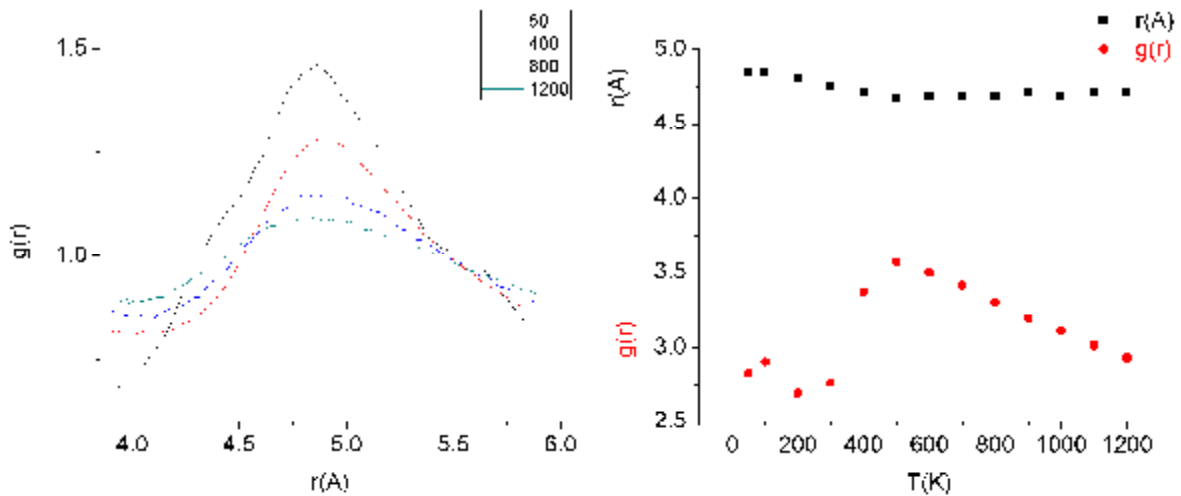


Figura 4.9, Compara los segundos picos de la FDR para Na-O a 4 temperaturas diferentes, también compara la intensidad del segundo con el radio correspondiente para la primera solución sólida.

Se observa que la variación entre el máximo y el mínimo no es tanta como lo es en el caso del primer pico, sin embargo es clara. El radio presenta una variación entre  $4.77 - 4.93 \text{ \AA}$ , lo que representa 3%.

Ahora para el par Zr-O se tiene que,

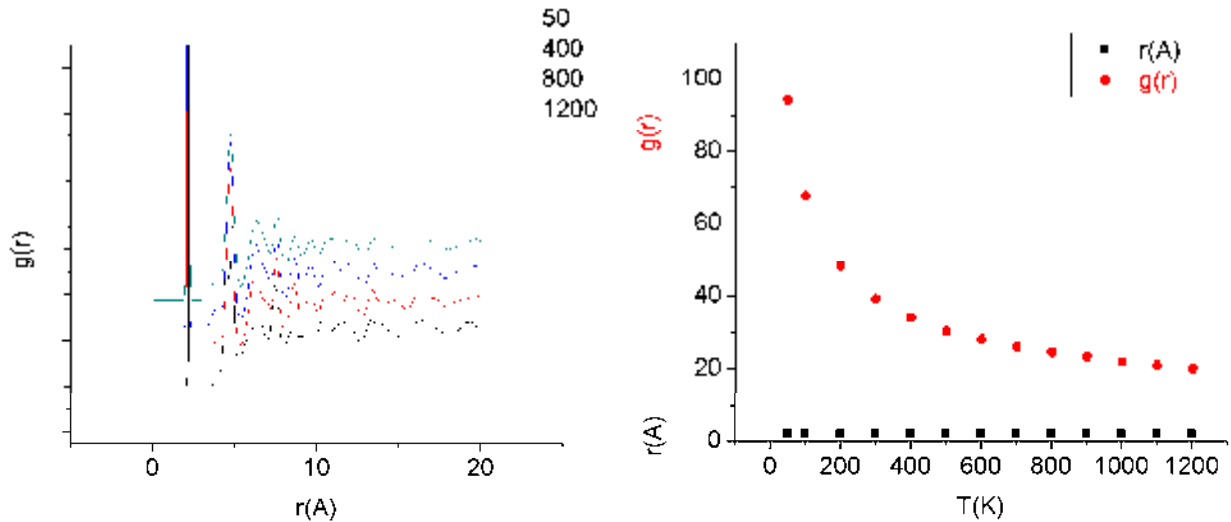


Figura 4.10, Compara la FDR para el par Zr-O a 4 temperaturas diferentes, también compara la intensidad del primer pico con el radio correspondiente para la primera solución sólida.

Se ve que el primer pico de la FDR para el par Zr-O en este material está perfectamente bien definido en  $2.11\text{Å}$ . Sin embargo, no es conveniente mostrar el pico completo porque este es tan grande  $g(r) = 94.9404$  que no permite ver cómo es la evolución del segundo pico de correlación. Gráficamente se ve que el radio es siempre constante, siendo el decremento de la  $g(r)$  muy rápido para temperaturas bajas. Su variación por tanto es 0%.

Así mismo, el segundo pico de correlación también presenta cambios en su intensidad y forma, por esta razón se presenta la figura 4.11 que muestra la evolución de éste en función de la temperatura.

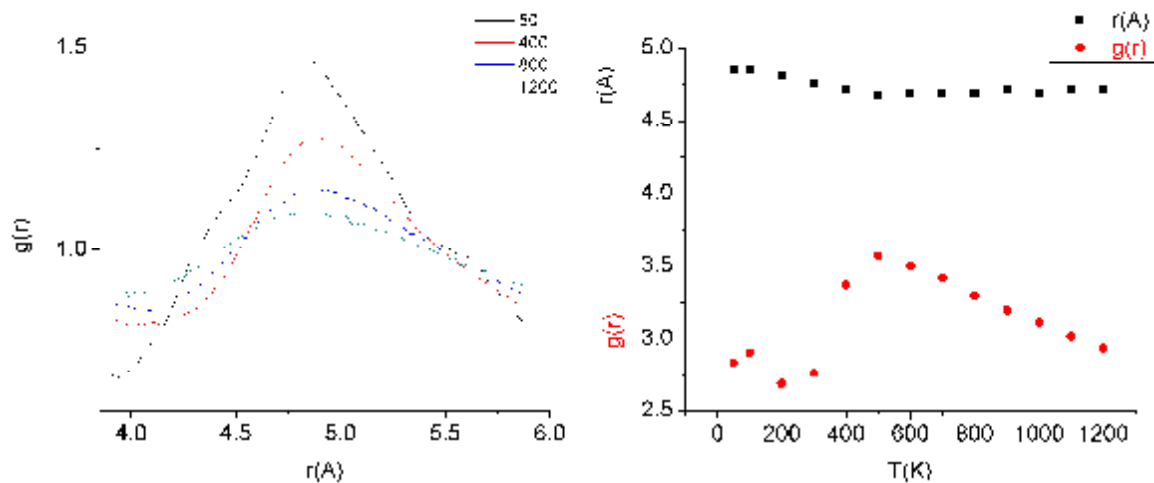


Figura 4.11, Muestra la evolución de la FDR para el par Zr-O para el segundo pico, también compara la intensidad del segundo pico con el radio correspondiente para la primera solución sólida.

Se ve que hay un pequeño desfase del radio de correlación y un decremento en la intensidad del pico. Sin embargo este decremento no es tan intenso y veloz como lo es para el primer pico de

correlación. El radio presenta una variación ente  $4.67-4.85\text{\AA}$ , lo que representa 5%. Lo interesante ahora es que la variación de la intensidad del segundo pico no siempre decreciente. Así, se ve que la intensidad a la mayor temperatura de estudio es mayor a la correspondiente para la menor temperatura de estudio. Además la mayor intensidad del pico de correlación ocurre a 500K.

Nuevamente se ve un incremento en la definición de los picos, así, para temperaturas más bajas se tienen dos picos mientras que para temperaturas más bajas, estos abren paso a uno solo, lo que además quiere decir que se tiene un reacomodo de los átomos que forman la superficie de correlación.

Para el caso del par Li-O se tiene lo siguiente, figura 4.12.

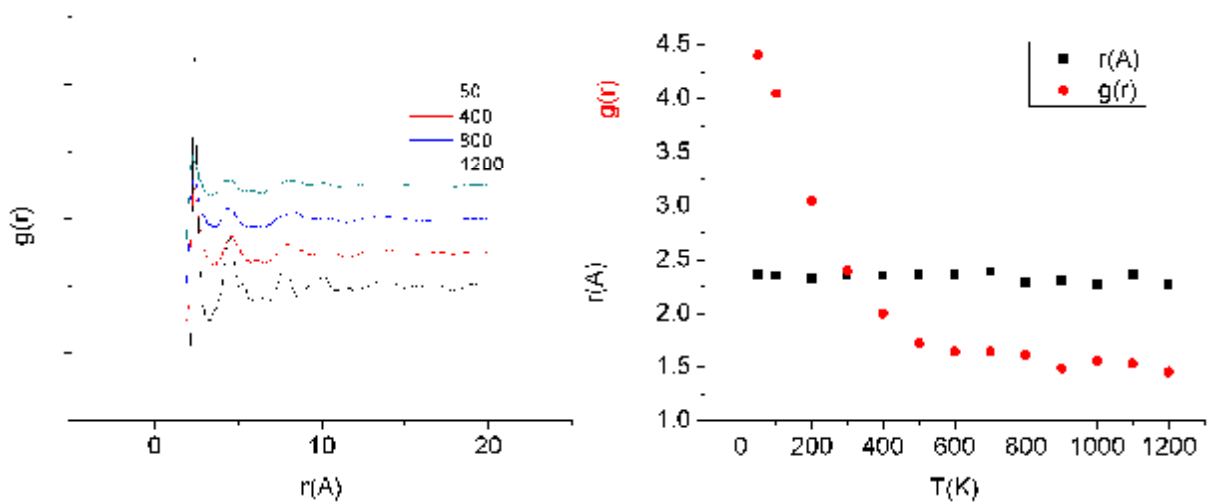


Figura 4.12, Muestra cómo es la variación de la FDR para el par Li-O en el material actual de estudio, también muestra la variación de la intensidad del primer pico con el radio.

Se observa una clara variación en la intensidad del pico de correlación. El radio presenta una variación ente  $2.25-2.39\text{\AA}$ , lo que representa 6%. Se ve con claridad que la variación del pico es siempre hacia abajo, es decir la intensidad es siempre decreciente.

Ahora, para el segundo pico de correlación se tiene lo siguiente, figura 4.13.

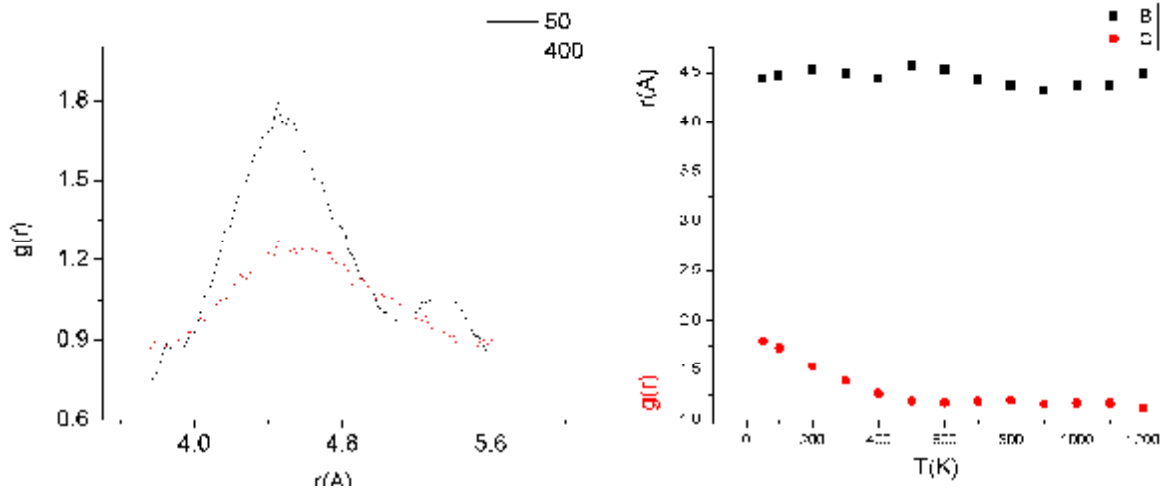


Figura 4.13, Muestra la variación del segundo pico de la FDR para el para Li-O, también muestra cómo es la variación de la intensidad del segundo pico con el radio para la segunda primera solución sólida.

Se ve con claridad que la variación en la intensidad es necesariamente decreciente y es más, ésta es muy rápida para las temperaturas más bajas. El radio presenta una variación ente 4.33–4.57Å, lo que representa 5%. Esto se traduce en que hay una gran variación de la localización del segundo radio de correlación para el par Li-O. Se ve con claridad que la variación del pico es en general siempre hacia abajo, es decir la intensidad es en general decreciente.

Así, ajustando las gráficas mostradas con curvas se tiene lo siguiente. En la figura 4.8 se mostró el decremento del primer pico de la FDR para el par Na-O, y su ajuste está dado por la ecuación 4.11,

$$g(r) = (1.526 \pm 0.016) + (2.512 \pm 0.031)e^{-\left(\frac{T}{262.901 \pm 8.045}\right)} \quad \text{ec.4.11}$$

De donde se tiene lo siguiente,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (4.038 \pm 0.047)$$

Nuevamente es de interés la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_2 = \left(\frac{1}{262.901} \pm 0.0001\right) \quad \text{ec.4.12}$$

Para el caso de la figura 4.10 que muestra la variación de la intensidad del primer pico de correlación de la FDR para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.13.

$$g(r) = (23.308 \pm 1.256) + (91.244 \pm 5.138)e^{-\left(\frac{T}{163.621 \pm 16.697}\right)} \quad \text{ec.4.13}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (114.551 \pm 6.394)$$

$$k''_2 = \left(\frac{1}{163.621} \pm 0.0006\right) \quad \text{ec.4.14}$$

Ahora bien, en la figura 4.12 se ve cómo es la variación del primer pico de la FDR para el par Li-O, así la curva que mejor ajusta los puntos está dada por la ecuación 4.15.

$$g(r) = (1.460 \pm 0.044) + (3.875 \pm 0.120) e^{-\left(\frac{r}{214.515 \pm 14.118}\right)} \quad \text{ec.4.15}$$

Por tanto,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (5.335 \pm 0.164)$$

$$k_2^V = \left(\frac{1}{214.515} \pm 0.0003\right) \quad \text{ec.4.16}$$

### IV.2.3.- DRX para la segunda solución sólida

Nuevamente es de completo interés conocer si el material en cuestión presenta cambios importantes en su estructura al ser sometido a procesos térmicos.

Escogiendo siempre las temperaturas 50,400,800,1200K así como el caso del cristal ideal, se obtiene la figura 4.14,

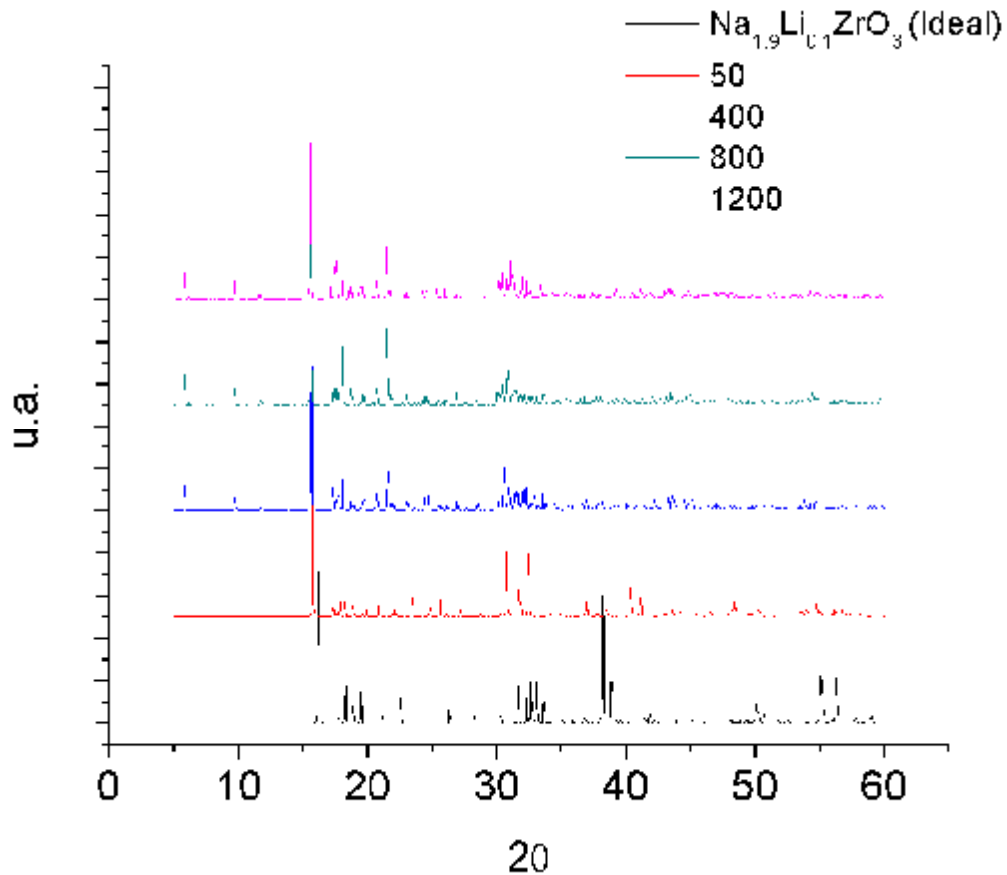


Figura 4.14, Compara la DRX para el material a diferentes temperaturas.

Al igual que en el  $Na_2ZrO_3$  Se ven cambios en los patrones de DRX, no sólo en la intensidad de los picos sino también en el incremento del número de picos en el material.

A continuación se presentarán los resultados obtenidos para las soluciones sólidas con  $x$  desde 0.2 hasta 0.6, sin embargo, debido que el comportamiento observado en estos materiales bajo el mismo estudio es muy similar al obtenido en el material con  $x = 0.1$ , se abreviarán los resultados y se presentarán de manera un poco más esquemática.

### IV.3.- $Na_{1.8}Li_{0.2}ZrO_3$

#### IV.3.1.- DCM para segunda solución sólida

La figura 4.15 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

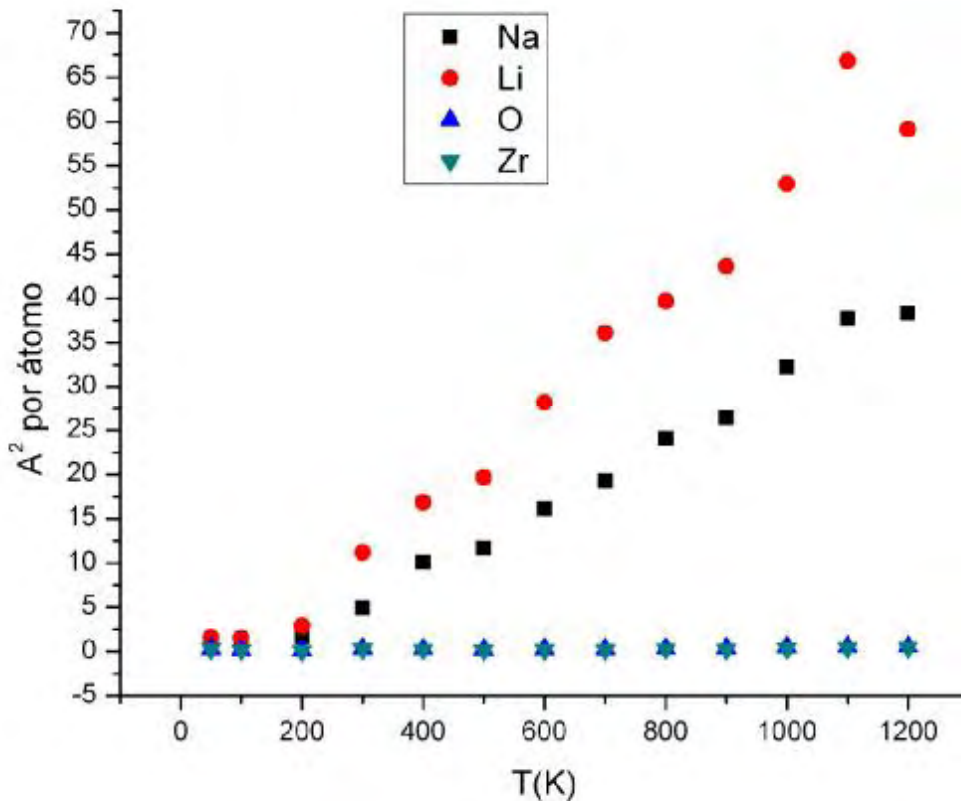


Figura 4.15, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.

Se ve con claridad que el DCM del Li es siempre mayor al de cualquiera de los otros elementos. Así para el caso particular a 1200K se tiene que el DCM del Li fue  $62.2834 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Na fue de  $40.889 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el O fue de  $0.7818 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y para el Zr fue de  $0.6142 \frac{\text{Å}^2}{s}$ .

Nuevamente si se ajustan curvas a los DCM del Li y del Na se tiene lo siguiente,

$$D_{Na_{1.8}} = (-4.010 \pm 0.967) + (0.035 \pm 0.001)T \quad \text{ec.4.17}$$

La ecuación 4.17 muestra cuál es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.15, en este caso se trata de una recta. La ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_3 = (0.035 \pm 0.001) \quad \text{ec.4.18}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.19.

$$D_{Li_{Na_{1.8}}} = (-5.614 \pm 2.001) + (0.058 \pm 0.003)T \quad \text{ec.4.19}$$

Por tanto,

$$k_3^{IV} = (0.058 \pm 0.003) \quad \text{ec.4.20}$$

### IV.3.2.- FDR para segunda solución sólida

Al igual que con los materiales anteriores es necesario estudiar el comportamiento de la FDR, en el caso actual.

Como en los casos anteriores, los resultados obtenidos para este material fueron muy parecidos a aquellos para los materiales previos, así se presentan ahora solo las ecuaciones a los ajustes correspondientes.

Si se ajusta la variación la primer pico de correlación del par Na-O es,

$$g(r) = (1.504 \pm 0.015) + (2.474 \pm 0.031)e^{-\left(\frac{T}{253.890 \pm 7.639}\right)} \quad \text{ec.4.21}$$

$$\text{Así, } g_{\rightarrow 0}(r) = (3.9775 \pm 0.046)$$

Es de interés es la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_2 = \left(\frac{1}{253.890} \pm 0.0001\right) \quad \text{ec.4.22}$$

Para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.23.

Ecuación 4.23,

$$g(r) = (23.301 \pm 1.332) + (89.607 \pm 5.241)e^{-\left(\frac{T}{168.164 \pm 18.089}\right)} \quad \text{ec.4.23}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (112.907 \pm 6.574)$$



$$k''_2 = \left( \frac{1}{168.164} \pm 0.0006 \right) \quad \text{ec.4.24}$$

Para el primer pico del par par Li-O

$$g(r) = (1.429 \pm 0.029) + (3.586 \pm 0.096) e^{-\left(\frac{T}{191.764 \pm 10.186}\right)} \quad \text{ec.4.25}$$

Por tanto,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (5.015 \pm 0.126)$$

$$k_2^V = \left( \frac{1}{191.764} \pm 0.0003 \right) \quad \text{ec.4.26}$$

#### IV.4.- $Na_{1.7}Li_{0.3}ZrO_3$

##### IV.4.1.-DCM para la tercera solución sólida

A continuación se muestra la figura 4.17 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

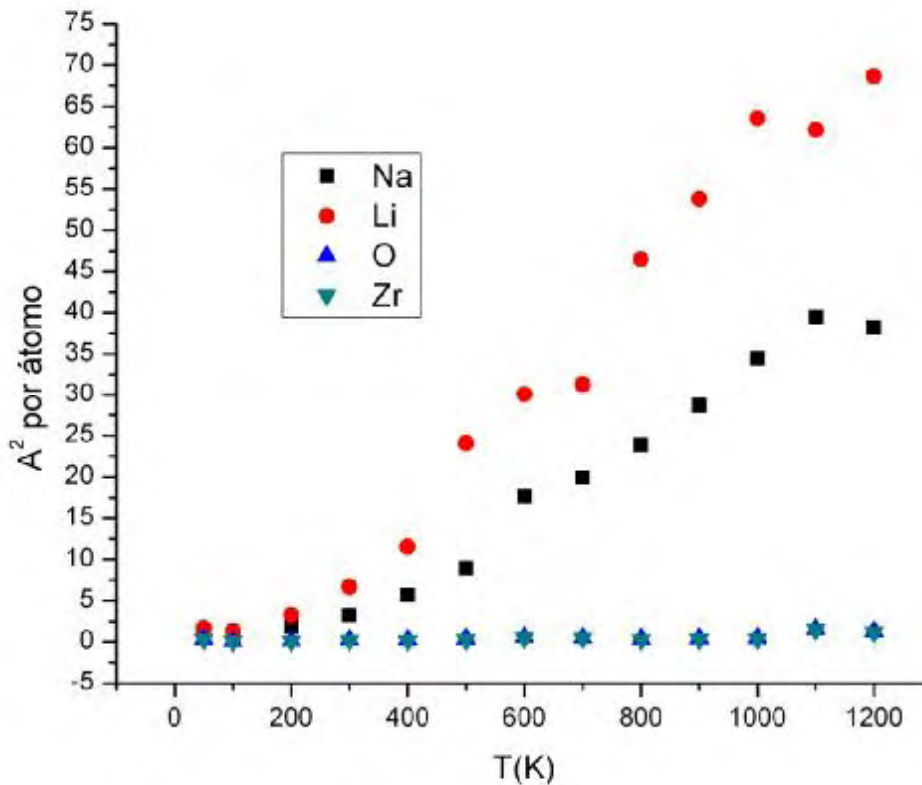


Figura 4.16, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.

Se ve con claridad que el DCM del Li es siempre mayor a de cualquiera de los otros elementos. Así para el caso a 1200K se tiene que el DCM del Li fue  $68.5879 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Na fue de  $38.1854 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el O fue de  $1.3106 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y para el Zr fue de  $1.1450 \frac{\text{Å}^2}{s}$ .

Nuevamente si se ajustan curvas a los DCM del Li y del Na se tiene lo siguiente,

$$D_{Na_{1.7}} = (-5.441 \pm 1.551) + (0.038 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.27}$$

La ecuación 4.27 muestra cual es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.17, en este caso se trata de una recta, donde,

$$k_4 = (0.038 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.28}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.29.

$$D_{LiNa_{1.7}} = (-8.330 \pm 2.381) + (0.065 \pm 0.003)T \quad \text{ec.4.29}$$

Por tanto,

$$k_4^{IV} = (0.065 \pm 0.003) \quad \text{ec.4.30}$$

#### IV.4.2.- FDR para la tercera solución sólida

Al igual que en el caso anterior se presentan solamente el resultado de los ajustes obtenidos para las curvas obtenidas con FDR.

Así, para el primer pico del par Na-O

$$g(r) = (1.439 \pm 0.038) + (2.270 \pm 0.048)e^{-\left(\frac{T}{347.984 \pm 22.270}\right)} \quad \text{ec.4.31}$$

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (3.709 \pm 0.087)$$

Es de interés la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_4 = \left(\frac{1}{347.987} \pm 0.0002\right) \quad \text{ec.4.32}$$

$$g(r) = (23.539 \pm 1.343) + (94.914 \pm 5.815)e^{-\left(\frac{T}{157.232 \pm 17.165}\right)} \quad \text{ec.4.33}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (118.452 \pm 7.158)$$

$$k''_4 = \left(\frac{1}{157.232} \pm 0.0006\right) \quad \text{ec.4.34}$$

Para el primer pico de la FDR para el par Li-O

$$g(r) = (1.308 \pm 0.036) + (2.813 \pm 0.052)e^{-\left(\frac{T}{321.479 \pm 16.746}\right)} \quad \text{ec.4.35}$$

Por tanto,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (4.121 \pm 0.088)$$

$$k_2^V = \left(\frac{1}{321.479} \pm 0.0002\right) \quad \text{ec.4.36}$$

## IV.5.- $\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{ZrO}_3$

### IV.5.1.- DCM para la cuarta solución sólida

A continuación se muestra la figura 4.19 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

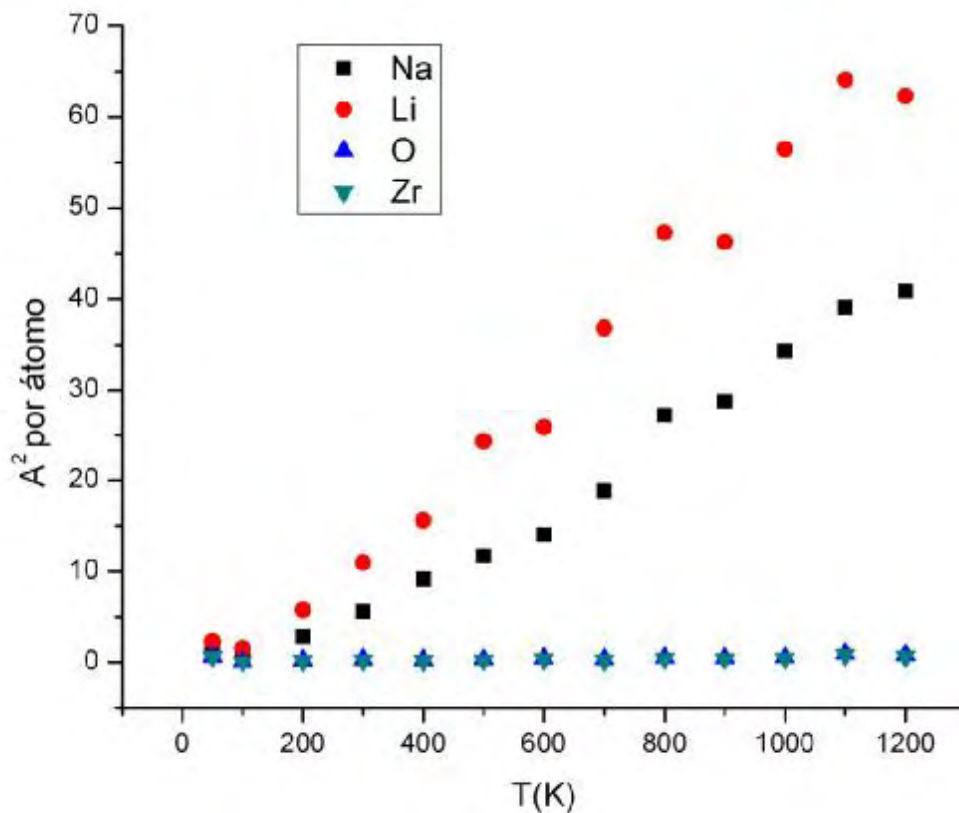


Figura 4.17, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.

Se ve con claridad que el DCM del Li es siempre mayor a de cualquiera de los otros elementos. Así para el caso a 1200K se tiene que el DCM del Li fue  $62.2834 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Na fue de  $40.889 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el O fue de  $0.7818 \frac{\text{Å}^2}{s}$  y para el Zr fue de  $0.6142 \frac{\text{Å}^2}{s}$ .

Nuevamente si se ajustan curvas a los DCM del Li y del Na se tiene lo siguiente,

$$D_{Na_{1.6}} = (-4.422 \pm 1.303) + (0.037 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.37}$$

La ecuación 4.37 muestra cual es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.19, en este caso se trata de una recta.

Es claro que la ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_5 = (0.037 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.38}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.39.

$$D_{Li_{Na_{1.6}}} = (-5.003 \pm 1.747) + (0.059 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.39}$$

Por tanto,

$$k_5^{IV} = (0.059 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.40}$$

#### IV.5.2.- FDR para la cuarta solución sólida

Al igual que en el caso anterior, a continuación se presentan los ajustes obtenidos de los comportamientos de las FDR.

Para el par Na-O, se tiene

$$g(r) = (1.516 \pm 0.014) + (2.223 \pm 0.027) e^{-\left(\frac{T}{269.240 \pm 8.138}\right)} \quad \text{ec.4.41}$$

De donde se tiene lo siguiente,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (3.739 \pm 0.041)$$

Es de interés es la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_5 = \left(\frac{1}{269.240} \pm 0.0001\right) \quad \text{ec.4.42}$$

Para el caso del primer pico de correlación de la FDR para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.43.

$$g(r) = (23.367 \pm 1.347) + (92.984 \pm 5.667) e^{-\left(\frac{T}{160.429 \pm 17.533}\right)} \quad \text{ec.4.43}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (116.351 \pm 7.014)$$

$$k''_5 = \left( \frac{1}{160.429} \pm 0.0007 \right) \quad \text{ec.4.44}$$

Para el par Li-O, así la curva que mejor ajusto los puntos está dada por la ecuación 4.45.

$$g(r) = (1.431 \pm 0.022) + (3.092 \pm 0.064)e^{-\left(\frac{T}{208.118 \pm 8.905}\right)} \quad \text{ec.4.45}$$

Por tanto,

$$g_{\rightarrow 0}(r) = (4.523 \pm 0.086)$$

$$k''_5 = \left( \frac{1}{208.118} \pm 0.0002 \right) \quad \text{ec.4.46}$$

## IV.6.- $\text{Na}_{1.5}\text{Li}_{0.5}\text{ZrO}_3$

### IV.6.1.- DCM para la quinta solución sólida

A continuación se muestra la figura 4.21 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

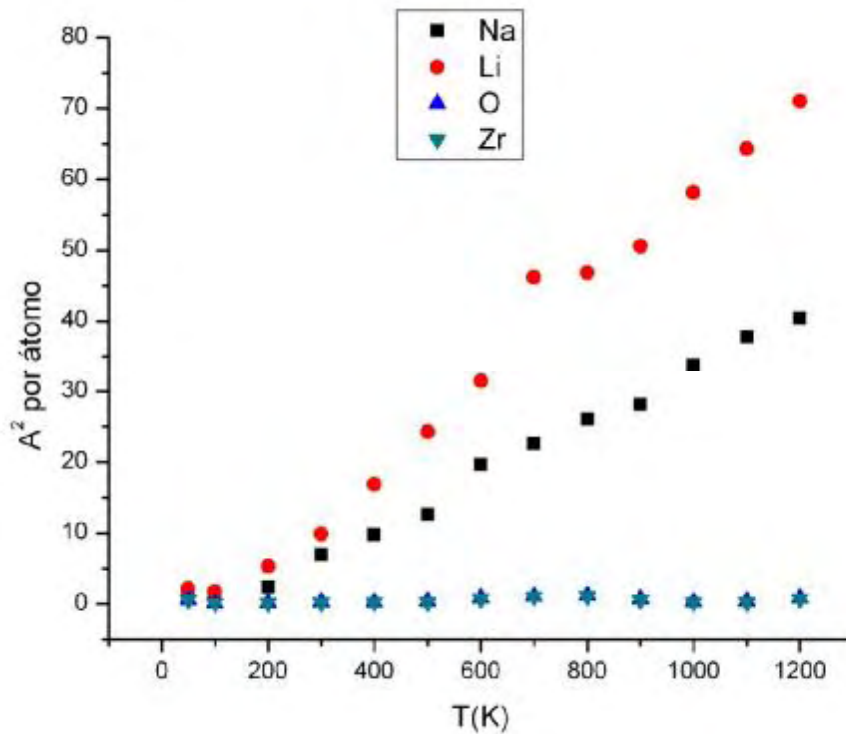


Figura 4.18, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.

Así, para el caso particular de 1200K se tiene que el DCM del Li fue  $71.009 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Na se tiene  $40.3834 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el O  $0.8606 \frac{\text{Å}^2}{s}$ , para el Zr  $0.6880 \frac{\text{Å}^2}{s}$ .

Si se ajustan ahora curvas a los DCM del Li y del Na se tiene lo siguiente,

$$D_{NaNa_{1.5}} = (-3.161 \pm 0.814) + (0.036 \pm 0.001)T \quad \text{ec.4.47}$$

La ecuación 4.47 muestra cual es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.21, en este caso se trata de una recta.

Es claro que la ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_6 = (0.036 \pm 0.001) \quad \text{ec.4.48}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.49,

$$D_{LiNa_{1.5}} = (-5.580 \pm 1.669) + (0.064 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.49}$$

Por tanto,

$$k_6^{IV} = (0.064 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.50}$$

#### IV.6.2.- FDR para la quinta solución sólida

Al igual que con el material anterior, a continuación se presentan los resultados de los ajustes hechos a los comportamientos de las FDR.

Así, para el primer pico del par Na-O,

$$g(r) = (1.547 \pm 0.017) + (2.427 \pm 0.048)e^{-\left(\frac{T}{213.533 \pm 8.883}\right)} \quad \text{ec.4.51}$$

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = (3.975 \pm 0.065)$$

Sin embargo, es de interés es la constante de normalización de la función exponencial, ésta es,

$$k'_5 = \left(\frac{1}{213.533} \pm 0.0002\right) \quad \text{ec.4.52}$$

Para el primer pico de correlación de la FDR para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.53.

$$g(r) = (23.200 \pm 1.226) + (89.963 \pm 4.842)e^{-\left(\frac{T}{167.719 \pm 16.579}\right)} \quad \text{ec.4.53}$$

Y por tanto se tiene,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = (113.163 \pm 6.069)$$

$$k''_5 = \left( \frac{1}{167.719} \pm 0.0006 \right) \quad \text{ec.4.54}$$

Para el primer pico de la FDR para el par Li-O, así la curva que mejor ajusto los puntos está dada por la ecuación 4.55.

$$g(r) = (1.396 \pm 0.014) + (3.116 \pm 0.041)e^{-\left(\frac{T}{206.384 \pm 5.659}\right)} \quad \text{ec.4.55}$$

Por tanto,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = (4.512 \pm 0.055) \quad \text{ec.4.56}$$

$$k_5^V = \left( \frac{1}{206.38385} \pm 0.0001 \right) \quad \text{ec.4.57}$$

## IV.7.- $\text{Na}_{1.4}\text{Li}_{0.6}\text{ZrO}_3$

### IV.7.1.- DCM para la sexta solución sólida

A continuación se muestra la figura 4.23 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

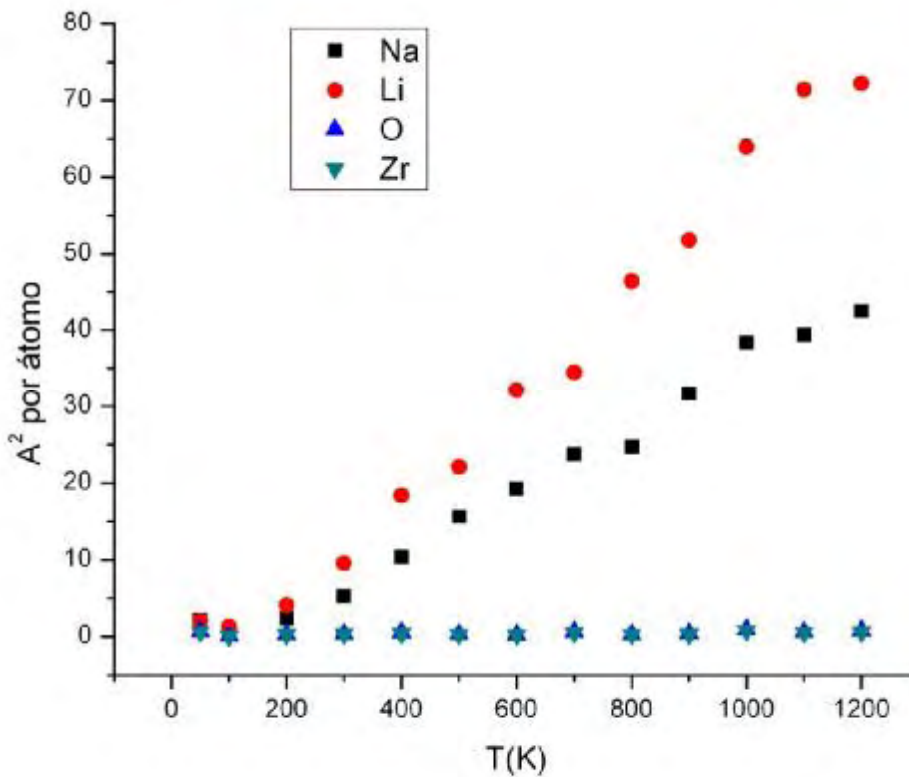


Figura 4.19, Muestra el comportamiento del DCM para los cuatro elementos presentes en el material de estudio.

Se observa que el DCM del Li fue el mayor de todos siempre. Así para el caso particular de 1200K se tiene que el DCM del Li fue de  $72.2124 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ , el del Na fue  $42.5065 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ , el del O fue  $0.7629 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$  y el del Zr fue  $0.6075 \frac{\text{Å}}{\text{s}}$ .

Así, si ajustamos el DCM del Li y del Na con curvas se tiene,

$$D_{Na_{1.4}} = (-3.767 \pm 1.092) + (0.039 \pm 0.002)T \quad \text{ec.4.58}$$

La ecuación 4.58 muestra cual es la curva que mejor ajusta los datos mostrados en la figura 4.23, en este caso se trata de una recta.

Es claro que la ordenada al origen no es importante pues lo que es de interés es la pendiente de la recta, por tanto se tiene que,

$$k_7 = (0.039 \pm 0.002) \quad \text{ec.4.59}$$

Para el caso del DCM del Li se tiene, ecuación 4.60.

$$D_{LiNa_{1.4}} = (-7.729 \pm 1.927) + (0.068 \pm 0.003)T \quad \text{ec.4.60}$$

Por tanto,

$$k_7^{IV} = (0.068 \pm 0.003) \quad \text{ec.4.61}$$

#### IV.7.2.- FDR para la sexta solución sólida

Así como para los casos a anteriores ahora se presentan los ajustes de los resultados obtenidos con la FDR.

Así, para el primer pico del par Na-O se tiene,

$$g(r) = (1.513 \pm 0.014) + (2.186 \pm 0.027)e^{-\left(\frac{T}{271.701 \pm 8.278}\right)} \quad \text{ec.4.62}$$

Por tanto si  $T \rightarrow 0$ , se tiene que,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = 3.699 \pm 0.041$$

Ahora, la constante de normalización de la función exponencial,

$$k'_7 = \left(\frac{1}{271.701} \pm 0.0001\right) \quad \text{ec.4.63}$$

Para el primer pico de correlación de la FDR para el par Zr-O se tiene la ecuación 4.64,

$$g(r) = (23.496 \pm 1.314) + (93.292 \pm 5.554)e^{-\left(\frac{T}{159.899 \pm 17.0382}\right)} \quad \text{ec.4.64}$$

Y por tanto se tiene,



Si  $T \rightarrow 0$ , se tiene que,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = 116.787 \pm 6.867$$

$$k''_7 = \left( \frac{1}{159.899} \pm 0.0007 \right) \quad \text{ec.4.65}$$

Para el primer pico del par Li-O, así la curva que mejor ajusto los puntos está dada por la ecuación 4.66,

$$g(r) = (1.367 \pm 0.023) + (2.757 \pm 0.049) e^{-\left(\frac{T}{247.574 \pm 10.412}\right)} \quad \text{ec.4.66}$$

Por tanto,

Si  $T \rightarrow 0$ , se tiene que,

$$g_{T \rightarrow 0}(r) = 4.124 \pm 0.072$$

$$k_7^V = \left( \frac{1}{247.574} \pm 0.0002 \right) \quad \text{ec.4.67}$$

## IV.8.- Análisis y discusión

### IV.8.1.- DCM para el material base y sus seis soluciones sólidas

A continuación se presenta la comparación de los resultados obtenidos para el material base y sus soluciones sólidas.

La figura 4.25 que muestra cómo son los DCM de las especies de átomos distintas.

Así,

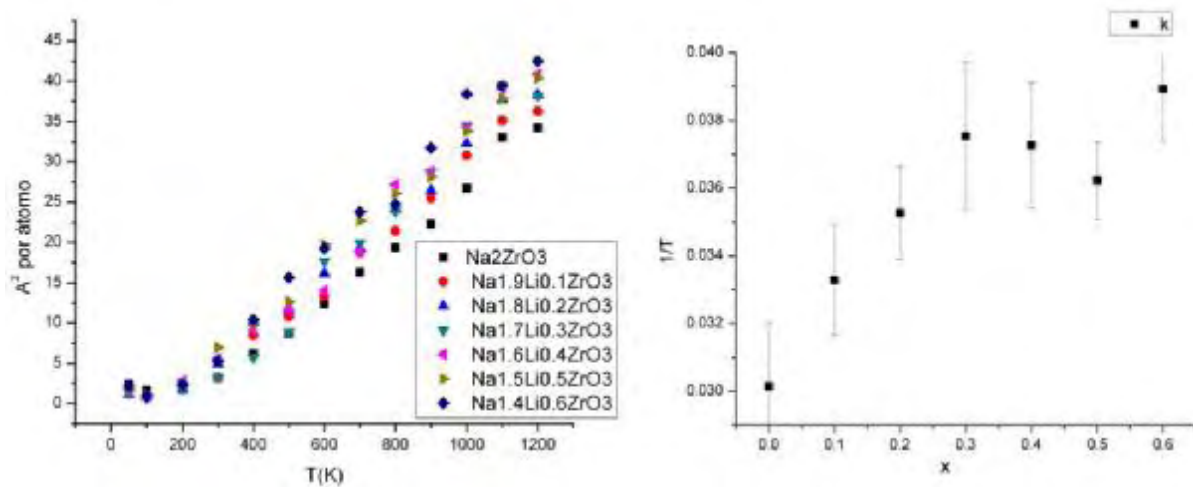


Figura 4.20, Muestra el comportamiento del DCM del Na, además en el lado derecho muestra las pendientes de las rectas que mejor ajustan los DCM del Na de los siete materiales.

Se ve que en general el DCM incrementa con el aumento de la concentración del Li, así se tiene que en general el DCM del Na para el material  $Na_{1.4}Li_{0.6}ZrO_3$  y menor para el material  $Na_2ZrO_3$ . Este resultado, concuerda perfectamente con la literatura [14].

Sin embargo una comparación analítica es necesaria, así se presenta

$$k_1 < k_2 < k_3 < k_6 < k_5 < k_4 < k_7$$

Es claro que la velocidad con la que crece la recta que mejor ajusta el DCM del Na de la última solución sólida la mayor de todas. Lo que se traduce en un mayor DCM para las mismas temperaturas.

Para el caso del Li se tiene lo siguiente,

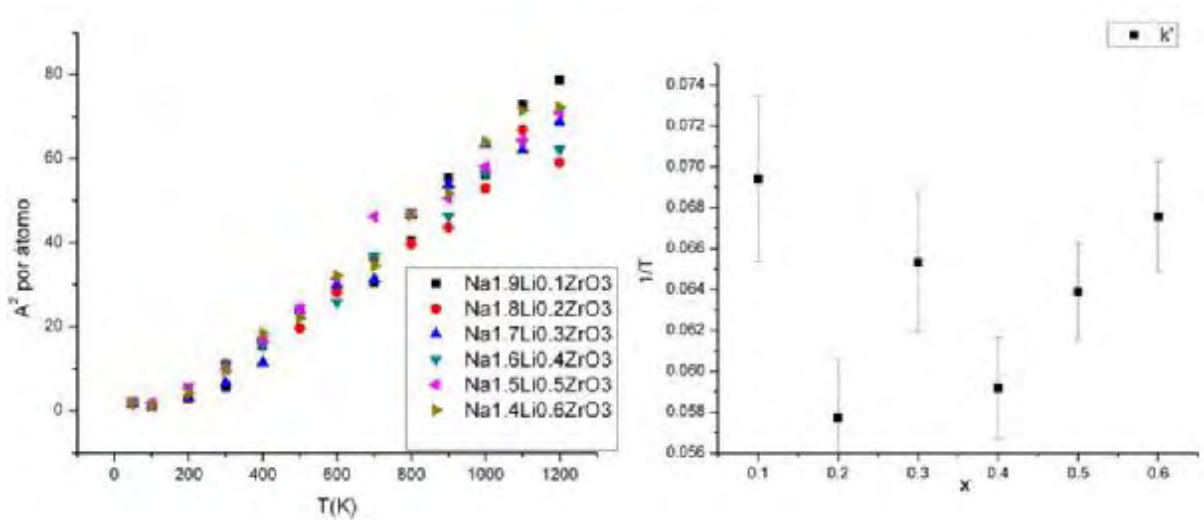


Figura 4.21, Muestra el comportamiento del DCM del Li.

Una comparación analítica es necesaria, así se presenta

$$k_2^{IV} < k_4^{IV} < k_5^{IV} < k_3^{IV} < k_6^{IV} < k_1^{IV}$$

Esto implica que el DCM del Li para la primera solución sólida es mayor que para el resto de las soluciones sólida. Sin embargo, la última solución sólida es la segunda más rápida.

#### IV.8.2.- FDR para el material base y sus seis soluciones sólidas

Se ve que la intensidad de los picos disminuye rápidamente en función de la temperatura. Para el primer pico se presenta la figura 4.27 que muestra cómo es esta disminución.

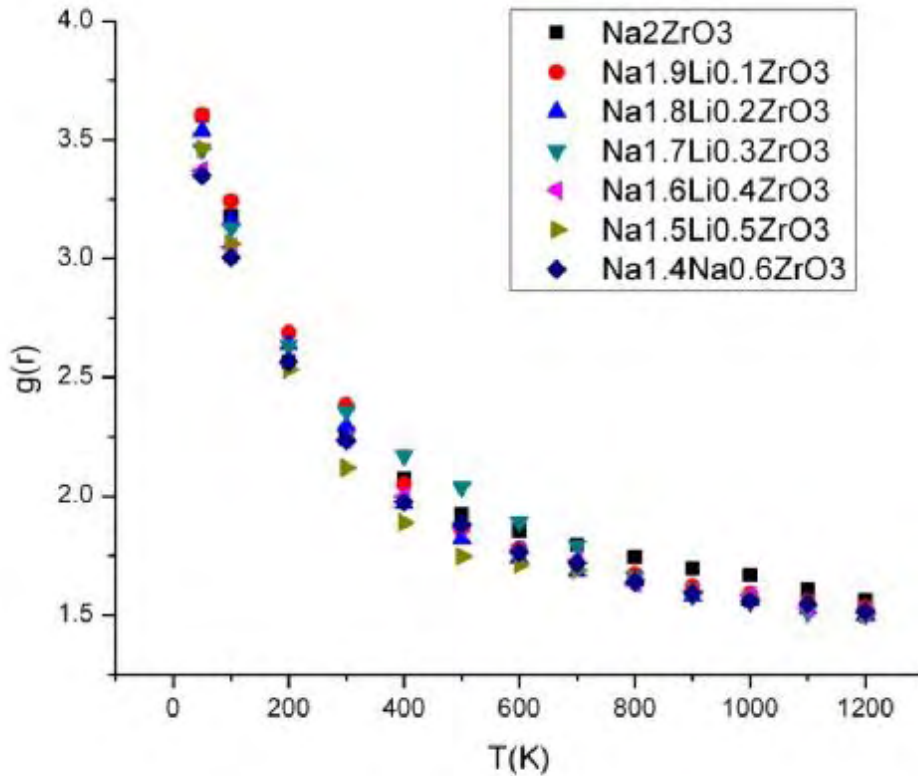


Figura 4.22, Compara la evolución del primer pico de la FDR para el par Na-O en los siete materiales.

Ciertamente la diferencia que hay para la  $g(r)$  material a material es muy pequeña, sin embargo se observa que la tendencia es que el material base tiende a tener una mayor  $g(r)$  y la última solución sólida tiende a ser el materia que menor  $g(r)$  tiene.

Para el primer pico de la FDR para el par Zr-O se tiene lo siguiente,

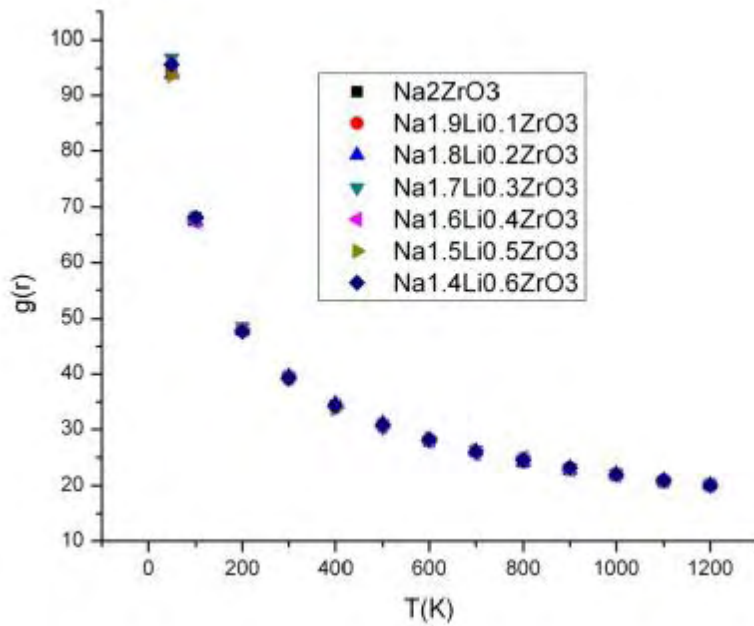


Figura 4.23, Compara la evolución del primer pico de la FDR para el par Zr-O en los siete materiales.

Se ve con claridad que las  $g(r)$  tienden a ser las mismas siempre. Y para el primer pico de la FDR para el par Li-O se tiene lo siguiente,

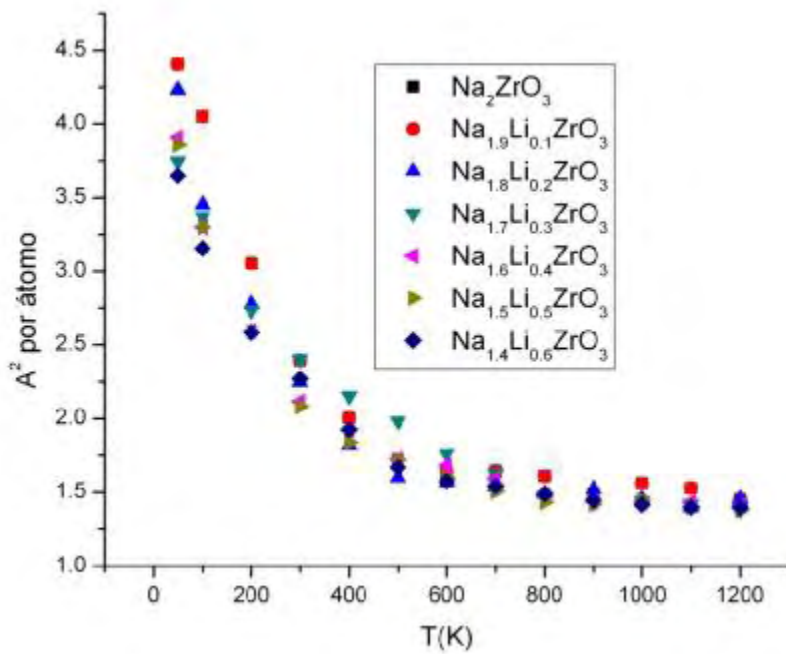


Figura 4.24, Compara el decremento del primer pico de la FDR para el par Li-O en todos los materiales.

### IV.8.3.- DRX para el material base y sus seis soluciones sólidas

A continuación se muestra la figura 4.30 que compara para todos los materiales cómo es la evolución de los patrones de DRX.

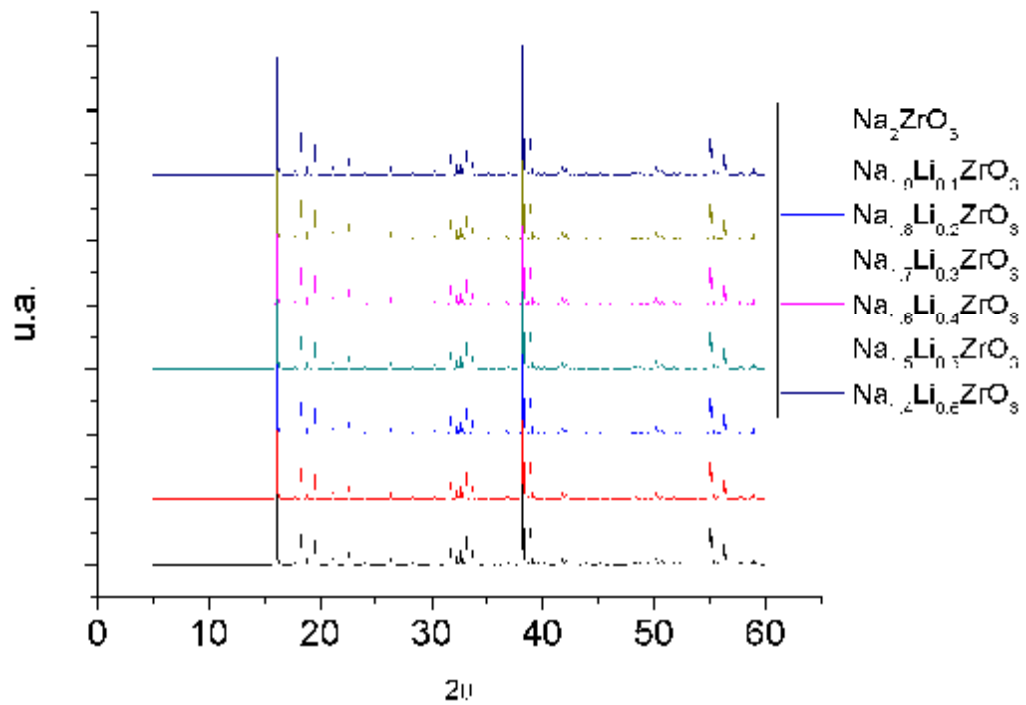


Figura 4.25, Muestra el patrón de DRX para los 6 materiales en los casos ideales.

Ahora haciendo lo mismo para 50, 400, 800 y 1200K se tiene la figura 4.31.

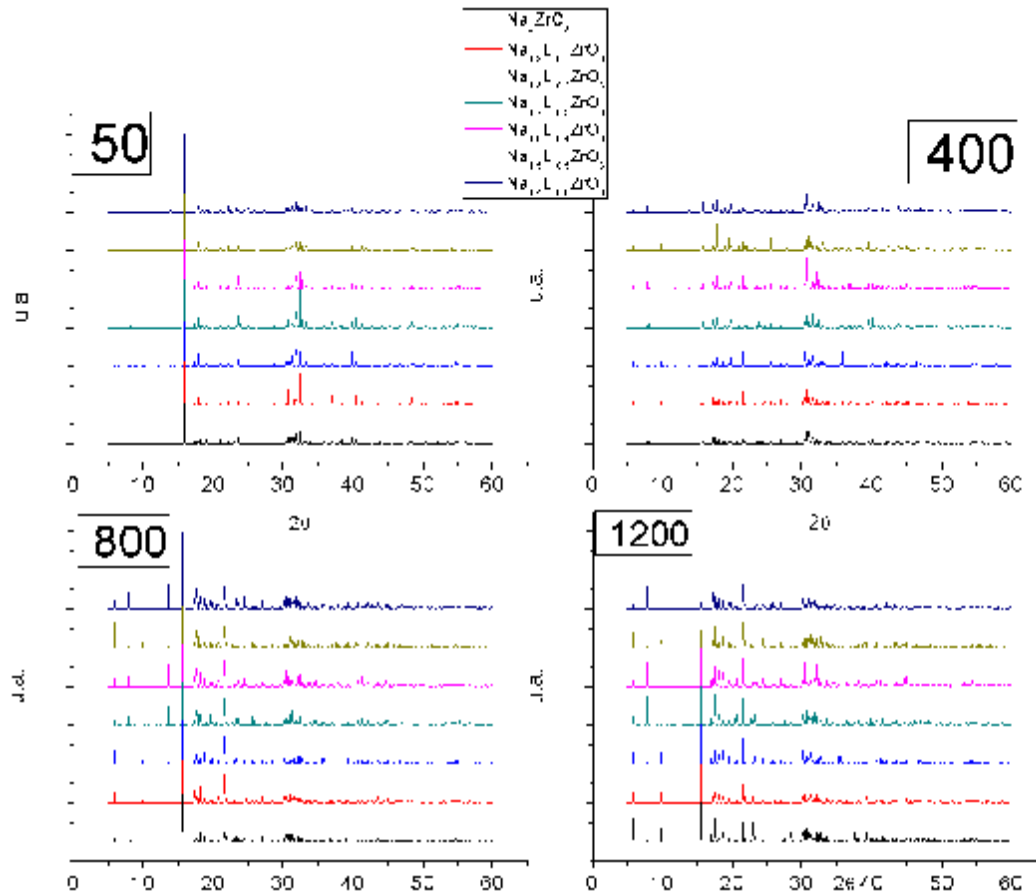


Figura 4.26, Compara la DRX de todos los materiales. En la primera fila de izquierda a derecha 50 y 400K. En la fila de abajo de izquierda a derecha 800 y 1200K.

Se ve que los difractogramas arrojan siempre lo mismo, con pequeñas variaciones como ya se mencionó antes.

Sin embargo estos resultados son de esperarse pues se está trabajando con soluciones sólidas y se espera que los patrones de difracción no cambien. Sin embargo se observan para  $2\theta < 15^\circ$  que para temperaturas altas se presentan picos que antes no estaban. Esto es porque a estas temperaturas más átomos se han desplazado generando difracción en planos donde antes no había difracción.

## IV.9.- Tendencias

Ahora, se presenta la figura 4.32 que muestra la evolución de la Energía, la Entalpia, el volumen y la densidad.

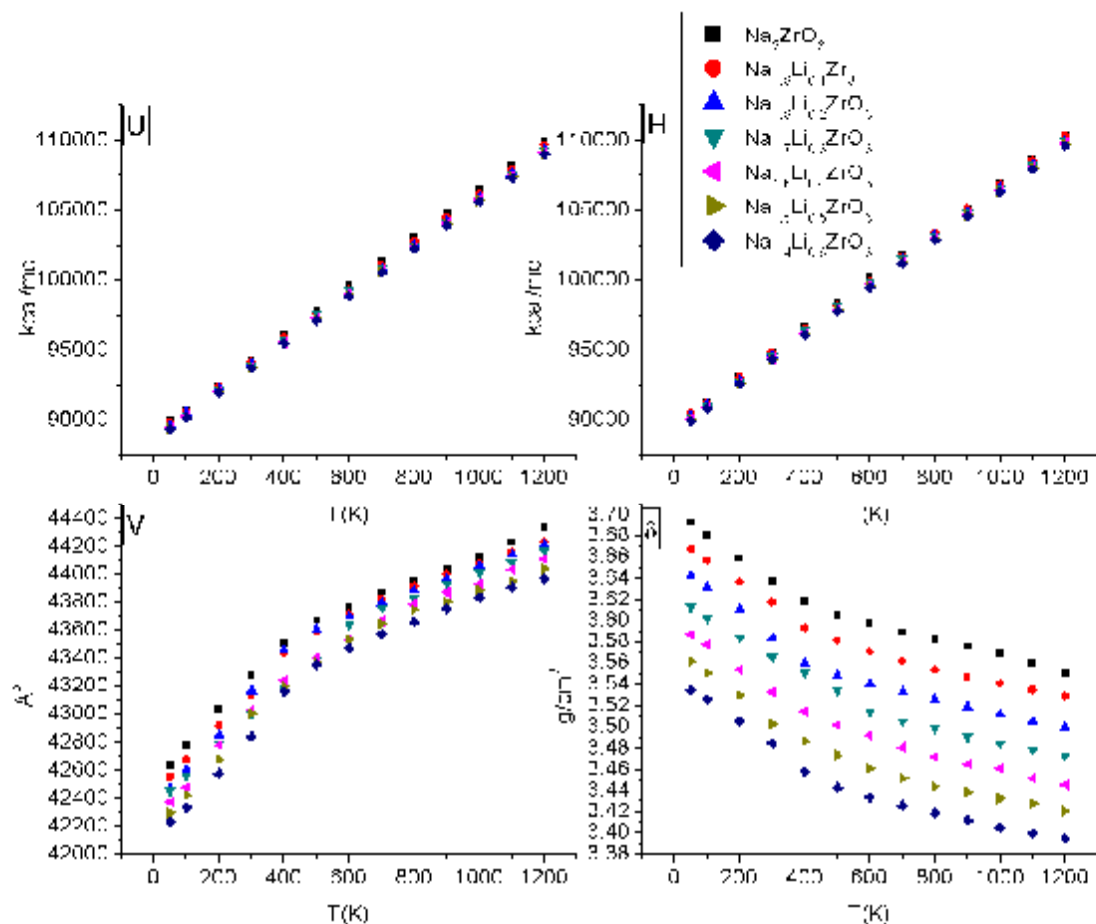


Figura 4.27, Compara de izquierda a derecha en la primera fila a la energía y a la entalpia de todos los materiales estudiados. En la fila de abajo de izquierda a derecha el volumen y la densidad de todos los materiales.

Ahora, si se ajustan ecuaciones a las rectas de la energía total y entalpia total, se tienen las siguientes relaciones,

$$U_{\text{Na}_2\text{ZrO}_3} = (88973.216 \pm 38.102) + (17.614 \pm 0.075)T \quad \text{ec.4.68}$$

$$U_{\text{Na}_{1.9}\text{Li}_{0.1}\text{ZrO}_3} = (88975.088 \pm 35.103) + (17.250 \pm 0.071)T \quad \text{ec.4.69}$$

$$U_{\text{Na}_{1.8}\text{Li}_{0.2}\text{ZrO}_3} = (88867.174 \pm 31.306) + (17.109 \pm 0.067)T \quad \text{ec.4.70}$$

$$U_{\text{Na}_{1.7}\text{Li}_{0.3}\text{ZrO}_3} = (88718.767 \pm 30.508) + (17.331 \pm 0.067)T \quad \text{ec.4.71}$$

$$U_{\text{Na}_{1.6}\text{Li}_{0.4}\text{ZrO}_3} = (88628.493 \pm 30.285) + (17.23059 \pm 0.066)T \quad \text{ec.4.72}$$

$$U_{Na_{1.5}Li_{0.5}ZrO_3} = (88572.516 \pm 30.747) + (17.210 \pm 0.066)T \quad \text{ec.4.73}$$

$$U_{Na_{1.4}Li_{0.6}ZrO_3} = (88529.617 \pm 30.335) + (17.164 \pm 0.065)T \quad \text{ec.4.74}$$

Donde se tiene que cuando la temperatura tiende a cero la energía total tenderá a la energía potencial.

De la misma forma para las entalpias totales se tiene:

$$H_{Na_2ZrO_3} = (89592.608 \pm 42.489) + (17.639 \pm 0.092)T \quad \text{ec.4.75}$$

$$H_{Na_{1.9}Li_{0.1}ZrO_3} = (89592.608 \pm 42.489) + (17.639 \pm 0.092)T \quad \text{ec.4.76}$$

$$H_{Na_{1.8}Li_{0.2}ZrO_3} = (89486.679 \pm 34.166) + (17.136 \pm 0.083)T \quad \text{ec.4.77}$$

$$H_{Na_{1.7}Li_{0.3}ZrO_3} = (89324.106 \pm 33.951) + (17.381 \pm 0.083)T \quad \text{ec.4.78}$$

$$H_{Na_{1.6}Li_{0.4}ZrO_3} = (89244.765 \pm 34.826) + (17.265 \pm 0.083)T \quad \text{ec.4.79}$$

$$H_{Na_{1.5}Li_{0.5}ZrO_3} = (89185.163 \pm 34.803) + (17.246 \pm 0.084)T \quad \text{ec.4.80}$$

$$H_{Na_{1.4}Li_{0.6}ZrO_3} = (89140.704 \pm 35.279) + (17.210 \pm 0.085)T \quad \text{ec.4.81}$$

Ahora, si se comparan las pendientes de las rectas de las energías se tiene lo siguiente.

$$m_{U_7} < m_{U_6} < m_{U_5} < m_{U_4} < m_{U_3} < m_{U_1} < m_{U_2}$$

Para las entalpias se tiene,

$$m_{H_7} < m_{H_6} < m_{H_5} < m_{H_4} < m_{H_3} < m_{H_2} < m_{H_1}$$

Es claro que la energía crece menos para la última solución sólida y es creciente con el decremento de la dopancia.

Así, en general se ve que entalpia es creciente conforme decrece la dopancia. De modo que es más creciente la entalpia del material base y menos creciente la entalpia de la última solución sólida.

Por otro lado, se ve con claridad que el volumen es creciente para todos los materiales. Sin embargo, el volumen más grande es el del material base y el más pequeño el de la última solución sólida, teniéndose que el volumen es más pequeño conforme aumenta la dopancia.

De la misma forma se tiene que la densidad es siempre decreciente, lo que es un comportamiento esperado porque el volumen es siempre creciente. Además se tiene que la mayor densidad es la del material base y la menor es la de la última solución sólida, teniéndose que la densidad disminuye conforme aumenta la dopancia. Este es un comportamiento esperado pues además del crecimiento del volumen se tiene que la masa disminuye conforme se aumenta la dopancia.

Ahora, en las imágenes 63 y 65 se mostró cómo es el comportamiento del DCM del Na y del Li.



Se ve que al graficar las constantes de normalización de las curvas que ajustan el DCM se tiene un comportamiento extraño. Para el caso de la figura 4.25 se tiene que en general existe una tendencia creciente al DCM con el incremento del dopaje.

Así mismo, se ve que aunque existen pequeñas variaciones en 0.4 y 0.5 el resultado general es un crecimiento en la velocidad del DCM. Además en la figura 4.25 se ve con claridad que en general el DCM total se incrementa con el dopaje, teniéndose que el DCM de la última solución sólida es el mayor de todos y el menor es el del material base.

Así mismo, se ve que el DCM del Li en la figura 4.26 varía mucho, sin embargo nuevamente se ve una clara tendencia a ser superior para el material en el que la cantidad de Li es mayor. A su vez la figura 4.26 muestra cómo son las constantes de normalización de las curvas que mejor ajustan los DCM. Así se ve que existe una variación en la conducta de la velocidad con la que crece la exponencial, sin embargo se puede considerar creciente.

Ahora, ya se vio que el dopar con Li a los materiales incrementa los DCM de los elementos alcalinos presentes en los materiales.

Por otro lado, se ve también que aunque la cantidad de Na disminuya con el incremento de Li se tiene que para la última solución sólida el material tiene más átomos de Li presentes. Además se vio que en general el Li se desplaza casi el doble que el Na.

Ahora, las figuras 3.27, 3.28 y 3.29 muestran cómo es el comportamiento de la  $g(r)$  de los primeros picos de las FDR para los pares, Na-O, Zr-O y Li-O respectivamente.

Para el caso de la figura 4.28, el par Zr-O, se tiene que la  $g(r)$  es la misma siempre. Sin embargo en las figuras 3.27 y 3.29 se ve que hay variaciones en la  $g(r)$  para una misma temperatura entre los materiales. Sin embargo se observa que estas variaciones son muy pequeñas.

Ahora, en la figura 4.30 se mostró que las energías son menos crecientes mientras más cantidad de Li se tenga en el material.

Esto se debe a que la energía potencial disminuye pues disminuye la masa total de átomos presentes pues el Li es un elemento menos masivo que el Na. Sin embargo, al ser menos pesado se necesita menos energía para que éste se pueda desplazar.

Esto se comprueba en la misma figura con la entalpía.

Ahora, se ve que el volumen, como ya se dijo, disminuye conforme se incrementa la cantidad de átomos de Li en los materiales. Nuevamente esto se debe a que el Li es un elemento más pequeño que el Na y por tanto al ocupar menos espacio entonces la celda se contrae.

Por último se ve que la densidad disminuye conforme aumenta la cantidad de Li presentes.

## Capítulo V Comparación

Se han presentado los resultados y las discusiones hechas para los materiales  $Li_2ZrO_3$  y  $Na_2ZrO_3$  así como para sus soluciones sólidas. Ahora es necesario presentar un análisis comparativo entre los dos materiales.

### V.1.- DCM para todos los materiales

Así, se presenta a continuación una gráfica que muestra cómo es el DCM de los átomos de Li en los materiales que contienen a este elemento, esto es,  $Li_2ZrO_3$  y sus dos soluciones sólidas así como las 6 soluciones sólidas del  $Na_2ZrO_3$  (Figura 5.1).

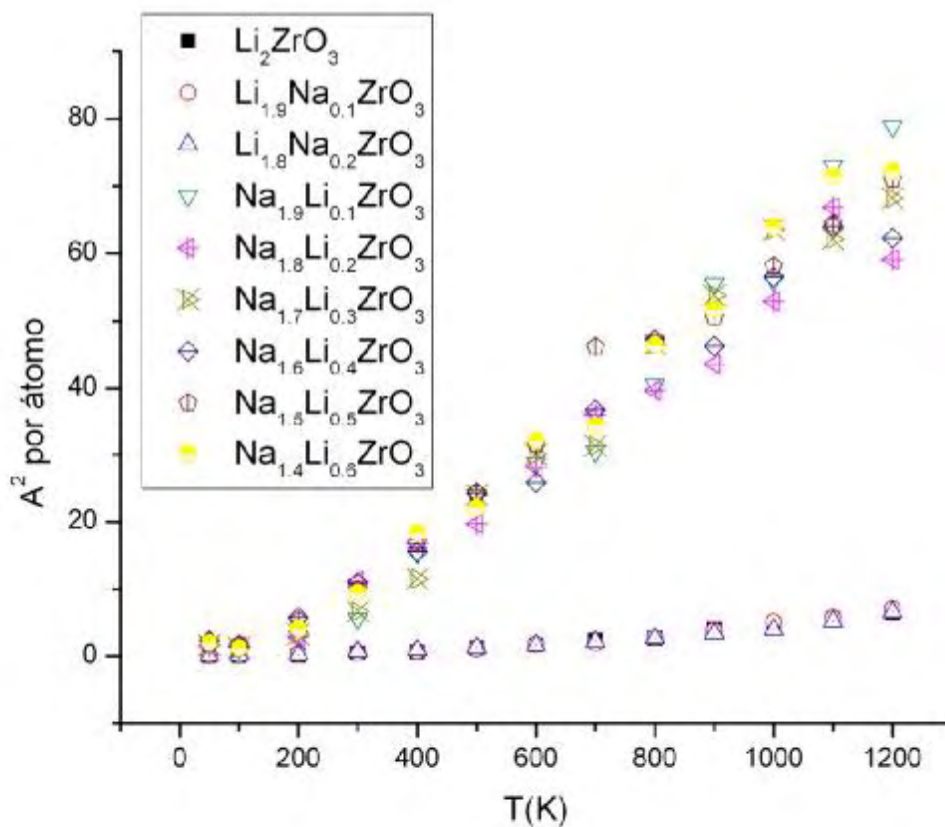


Figura 5.1, Compara el DCM del Li en los materiales que lo contienen.

Nuevamente es evidente que el DCM del Li es mucho mayor, incluso en un orden de magnitud, para las soluciones sólidas de el material  $Na_2ZrO_3$  que para el  $Li_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas, lo que necesariamente se traduce en una difusión más rápida del Li a través de la celda.

Por supuesto, las curvas que mejor ajustan los DCM de los Li presentes en el  $Li_2ZrO_3$  fueron exponenciales y las curvas que mejor ajustaron los DCM del Li en el  $Na_2ZrO_3$  fueron rectas y como es sabido, siempre las exponenciales son más rápidas que cualquiera recta. Sin embargo, en la región dentro de la cual se ha establecido que serán los estudios y análisis realizados, las rectas obtenidas son más rápidas. Ciertamente si se calcularan los límites matemáticos de las funciones obtenidas, las exponenciales llegarían más rápido al infinito que las rectas, pero esto no es el caso de estudio que compete a este trabajo.

A pesar de que los DCM del Li presentes en las soluciones sólidas del  $Na_2ZrO_3$  son más rápidos, se puede pensar que debido a que su cantidad es menor, las soluciones sólidas del  $Na_2ZrO_3$  se saturan mucho más rápido que el  $Li_2ZrO_3$  y por tanto se podría pensar que es un mejor sorbente de  $CO_2$  el  $Li_2ZrO_3$ , sin embargo, ¿se puede concluir esto con semejante facilidad?. Así se ve a continuación la figura 5.2,

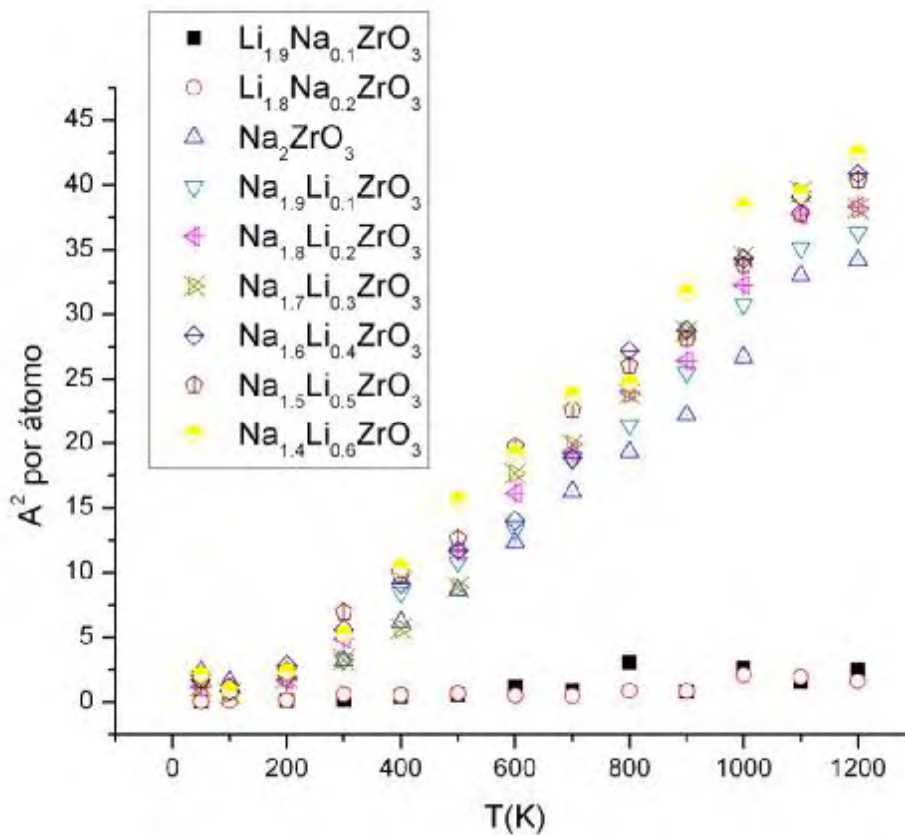


Figura 5.2, Compara el DCM del Na en los materiales que lo contienen.

En la figura 5.2 se ve con claridad que el DCM de los átomos de Na presentes en el material  $Na_2ZrO_3$  se desplazan mucho más en el intervalo de estudio. Así, como en el caso anterior, los

presentes en el material  $Na_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas se desplazan un orden de magnitud mayor lo que se desplazan los átomos de Na dopantes en el  $Li_2ZrO_3$ .

Sin embargo, debido a que la tendencia de los Na dopantes en las soluciones sólidas del  $Li_2ZrO_3$  fueron crecientes pero no presentaron una tendencia clara, no es posible hacer una comparación cuantitativa sobre las constantes de normalización. Por tanto, fue necesario restringirse a un análisis cualitativo para este caso. Así con el fin de responder a la pregunta que se quedó abierta se tiene lo siguiente.

Claramente el Na se desplaza más y más rápidamente en el  $Na_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas. Así, que se descarta de inmediato el hecho de que el  $Na_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas se saturan más rápidamente que el  $Li_2ZrO_3$ . Esto es, porque la cantidad de Na presentes es muy superior a la cantidad de Li dopantes en el  $Na_2ZrO_3$  y mayor a la cantidad de Na presentes en el  $Li_2ZrO_3$ .

## V.2.- FDR para todos los materiales

Ahora, se presentan los análisis realizados con la FDR y para esto es se presenta la figura 5.3,

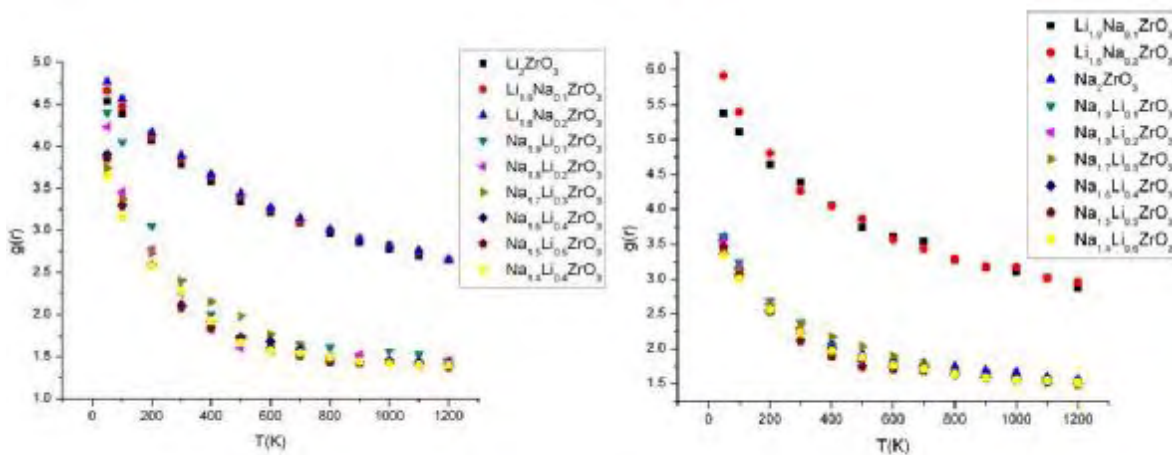


Figura 5.3, Muestra la evolución de las FDR para los pares Li-O (a la izquierda) y Na-O (a la derecha) comparando para cada posible en todos los materiales.

En la figura 5.3 al lado izquierdo, correspondiente al par Li-O, se ve con claridad que la densidad de oxígenos por litio para el primer pico de las FDR correspondientes es siempre mayor, lo que significa que la cantidad de O por cada Li presente es siempre mayor. Sin embargo para las temperaturas más bajas las densidades se parecen mucho.

Sin embargo, con el incremento de la temperatura se ve que la disminución de la densidad de O por Li decrece mucho más rápidamente para las soluciones sólidas del metazirconato de Na. Ésta es una conducta esperada y sirve para reafirmar el comportamiento del DCM del Li, pues si el Li en las soluciones sólidas de este último material se desplaza más con la temperatura que en el metazirconato de Li y sus soluciones sólidas, entonces es claro que la densidad tendrá que disminuir.

Sin embargo la gráfica de la derecha de la figura en cuestión es sorprendente, pues muestra que la densidad para el par Na-O es menor en el metazirconato de Na y sus soluciones sólidas que para los Na dopantes en las soluciones sólidas del metazirconato de Li. Esto puede tener dos posibles soluciones, las cuales son:

- Es posible que al haber menor cantidad de Na presentes, la cantidad de O por cada Na sea mayor, permitiendo así que para el caso del Li ocurra lo presentado ya.
- Es una propiedad geométrica del material a nivel atómico. Es decir, la forma en la que los átomos se acomodan en el interior de la celda.

Sin embargo esto se retomará después, en este mismo capítulo, para su discusión final.

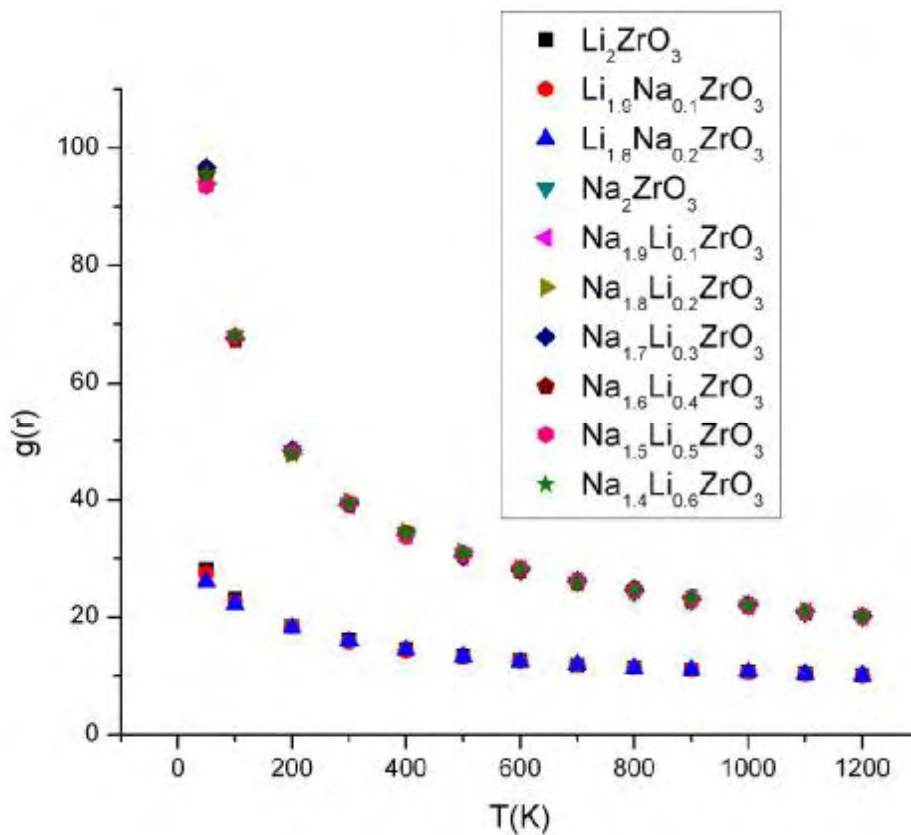


Figura 5.4, Muestra para todos los materiales la evolución de las FDR para los pares Zr-O.

En la figura 5.4 se ve que la densidad de O por Zr es mucho mayor para las temperaturas más bajas y así también es mayor para las temperaturas más altas. Además se ve que la densidad de átomos de O por cada Zr disminuye con mucha más rapidez en las superceldas de los metazirconatos de Na y soluciones que en el caso del Li y sus soluciones correspondientes.

Así mismo se ve que dada una temperatura, los valores que  $g(r)$  para cualquiera de los metazirconatos y sus respectivas soluciones sólidas no difieren. Esto es por el enlace covalente que mantiene juntos a estas dos especies atómicas.

### V.3.- Diferencias estructurales en los materiales base

Ahora, se presentan las figuras de la 5.5 a la 5.7 que sirven para comparar los perfiles de las dos superceldas.

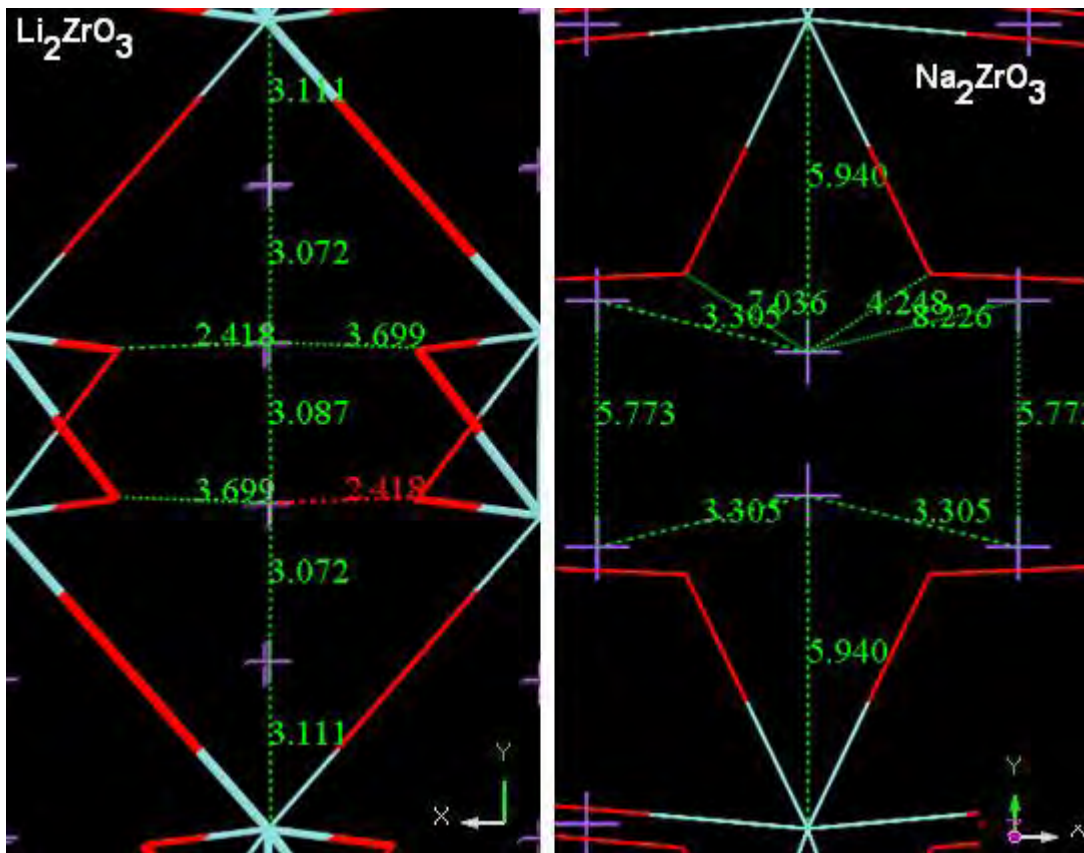


Figura 5.5, Compara los perfiles definidos en el plano XY, a la izquierda  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  y a la derecha  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ . En esta figura el color púrpura hace referencia a los átomos alcalinos, el rojo al oxígeno y el azul verdoso al zirconio.

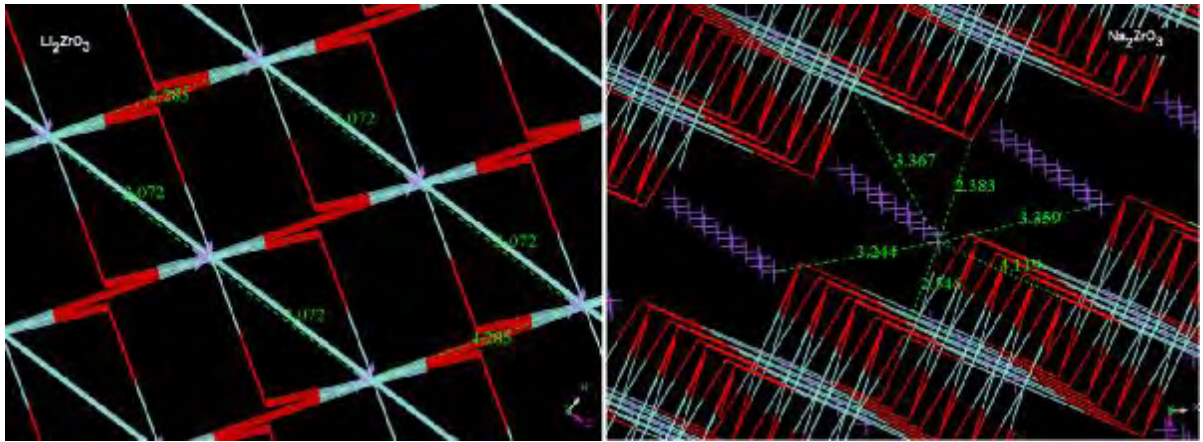


Figura 5.6, Compara los perfiles definidos en el plano XZ, a la izquierda  $Li_2ZrO_3$  y a la derecha  $Na_2ZrO_3$ . En esta figura el color púrpura hace referencia a los átomos alcalinos, el rojo al oxígeno y el azul verdoso al zirconio.

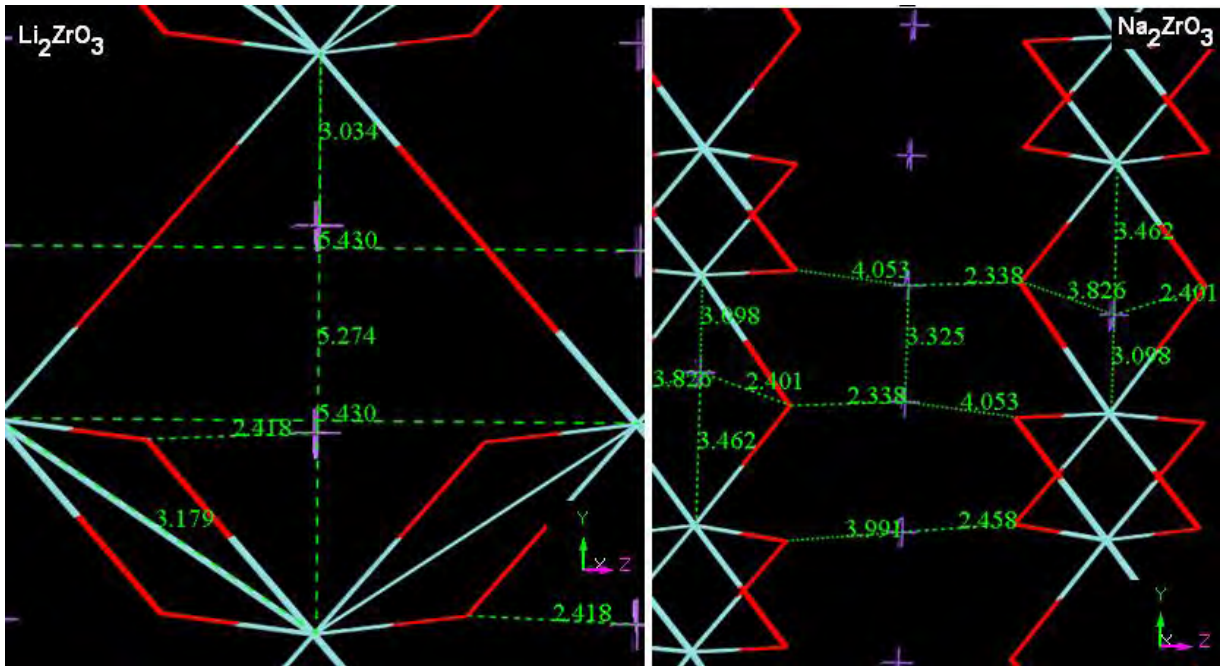


Figura 5.7, Compara los perfiles definidos en el plano YZ, a la izquierda  $Li_2ZrO_3$  y a la derecha  $Na_2ZrO_3$ . En esta figura el color púrpura hace referencia a los átomos alcalinos, el rojo al oxígeno y el azul verdoso al zirconio.

Para el plano XY, figura 5.5, se presento una figura comparativa de la posición que toman los átomos en la supercelda. En ella se ve que las posiciones son muy diferentes, porque aunque en ambos casos se forman canales en cuyo interior se encuentran los átomos de los elementos alcalinos, se tiene que las distancias entre un átomo y otro, para el material  $Na_2ZrO_3$  son mayores que para el material  $Li_2ZrO_3$ .

La figura 5.6 muestra el plano XZ, y así se ve que para el caso del material  $Li_2ZrO_3$  los átomos de los elementos alcalinos se encuentran muy cerca del O y del Zr, y no están en canales francos por

los que se puedan desplazar. Sin embargo, para el  $Na_2ZrO_3$  se ve con claridad que el espacio entre átomos alcalinos y átomos de otra especie es muy grande (mayor a  $3\text{\AA}$ ) y se ve con claridad que existe un plano completo de átomos de elementos alcalinos libres que se pueden desplazar sobre los planos XY y XZ. Incrementando su movilidad de forma considerable.

Y por último la figura 5.7, plano YZ, muestra que para el material  $Li_2ZrO_3$  los átomos alcalinos están encerrados dentro de canales. Los cuales ciertamente son amplios (el eje vertical mayor tiene una longitud más grande a  $5\text{\AA}$  y el eje horizontal mayor tiene una longitud más grande a  $5\text{\AA}$ ), lo que presupone una gran movilidad de los elementos alcalinos. Pero si esto se compara con la parte derecha de la misma figura, para el material  $Na_2ZrO_3$  se tiene que se presentan átomos alcalinos encerrados en canales y en planos libres.

Ciertamente, dado un átomo alcalino en un canal se tiene que la distancia a cualquiera de los otros átomos de distintas especies es mayor a  $2\text{\AA}$ . Sin embargo, los átomos alcalinos presentes en el plano están separados de los átomos más cercanos por distancias mayores a  $2\text{\AA}$  alcanzando distancias mayores a  $4\text{\AA}$ . Y al no estar metidos en un canal, sino libres en un plano, su movilidad se incrementa.

Ahora, para tratar de resolver la duda sobre las  $g(r)$  planteada en los párrafos anteriores se plantea lo siguiente.

Si se observan las imágenes de la 5 a la 7 se tiene lo siguiente,

Para  $Li_2ZrO_3$ :

Si se tienen pocos Na al momento de calcular las superficies de correlación considerando los O presentes, se tiene que en efecto mayor será la cantidad de O presentes para el primer pico. Esto es, al momento de calcular para un Na dado la cantidad de O presentes y sus distancias al Na sólo se consideran los Na y así los Li o Zr que queden circunscritos en las superficies de correlación no serán considerados. Si fuera el Li el estudiado entonces una mayor cantidad de Li generaría una menor superficie de correlación, lo que se ve con absoluta claridad en la figura 5.3.

Esto es, se ve que a bajas temperaturas pocos Li en el  $Na_2ZrO_3$  tienen una  $g(r)$  muy similar a los  $Li_2ZrO_3$ .

Ahora bien, dado esto último las figuras 5.1 y 5.2 están plenamente justificadas y explicadas.

Además, cómo se vio en las DRX de los dos capítulos anteriores, para temperaturas altas el  $Li_2ZrO_3$  conserva más su estructura cristaliana ideal que  $Na_2ZrO_3$ , lo que nuevamente es completamente obvio pues al tenerse los planos con los elementos alcalinos y mayor movilidad los átomos ahora con mayor facilidad se desplazan a posiciones en las que antes no estaban.



## V.4.- Tendencias para todos los materiales

Sin embargo, todo esto se tiene que reflejar en su energía y en su volumen. Así se presenta la figura 5.8 que compara las energías, entalpías, volúmenes y densidades de los dos materiales bases y de todas las soluciones sólidas.

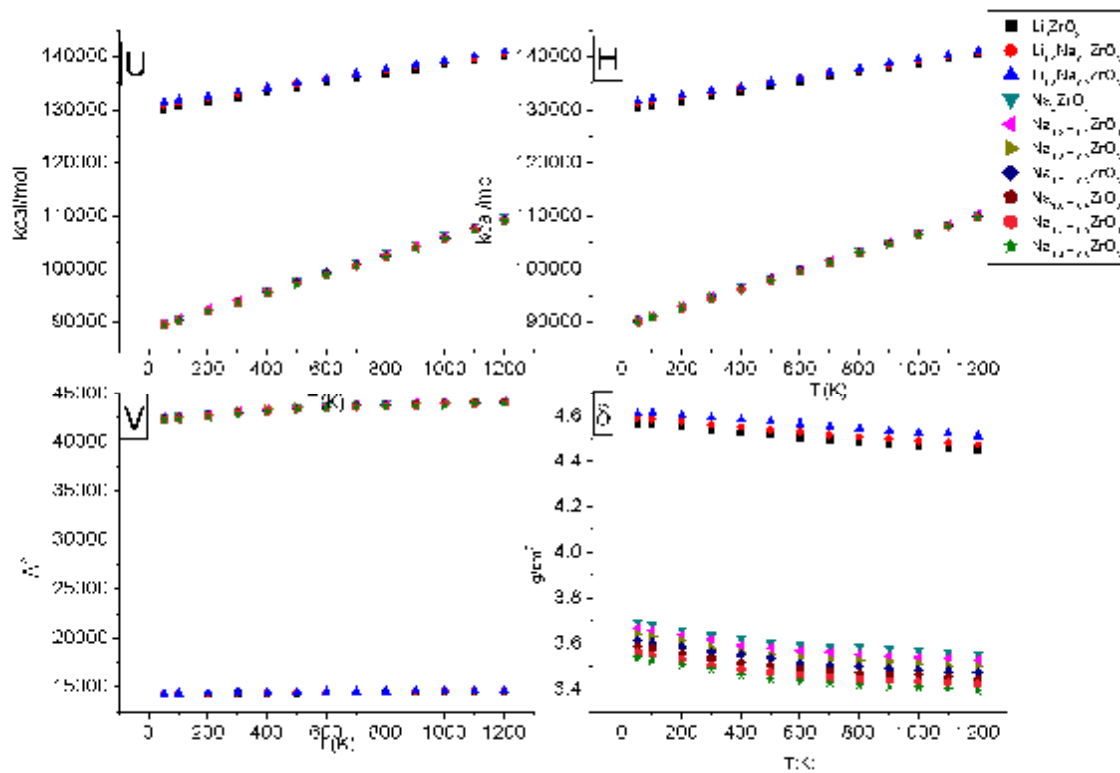


Figura 5.8, De izquierda a derecha, en la fila superior: Energía total, entalpía total. En la fila inferior de izquierda a derecha: Volumen de la supercelda, densidad de la supercelda.

En la figura 5.8 se observa con claridad que el volumen del  $Na_2ZrO_3$  así como de sus soluciones sólidas son siempre mayores a aquellos correspondientes al  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas. Así mismo, se observa que la densidad del  $Na_2ZrO_3$  así como de sus soluciones sólidas son siempre menores a aquellas correspondientes al  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas. Todo esto está de acuerdo con el comportamiento del DCM de las dos especies atómicas alcalinas.

Sin embargo en la primera fila de la figura 5.8 se observa una peculiaridad; ésta es que la energía total de los átomos del material  $Na_2ZrO_3$  y sus soluciones sólidas es menor que la energía total de los átomos del  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas. Así mismo la energía la entalpía.

Esto último lleva a una duda importante, ¿por qué el DCM de los elementos alcalinos es mayor para el  $Na_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas que para el  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas, si estos últimos cuentan con más energía total?

Esto tiene dos soluciones,

- Porque la geometría de la red permite que estos se desplacen más.
- Porque a pesar de que la energía total es mayor para el  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas, la energía cinética de los átomos es mayor para el  $Na_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas.
- En la figura 5.9 se ve con claridad que la energía potencial (izquierda) es mayor para el  $Li_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas. Sin embargo, la energía cinética es mayor y crece más rápido para los átomos del  $Na_2ZrO_3$  y a sus soluciones sólidas.

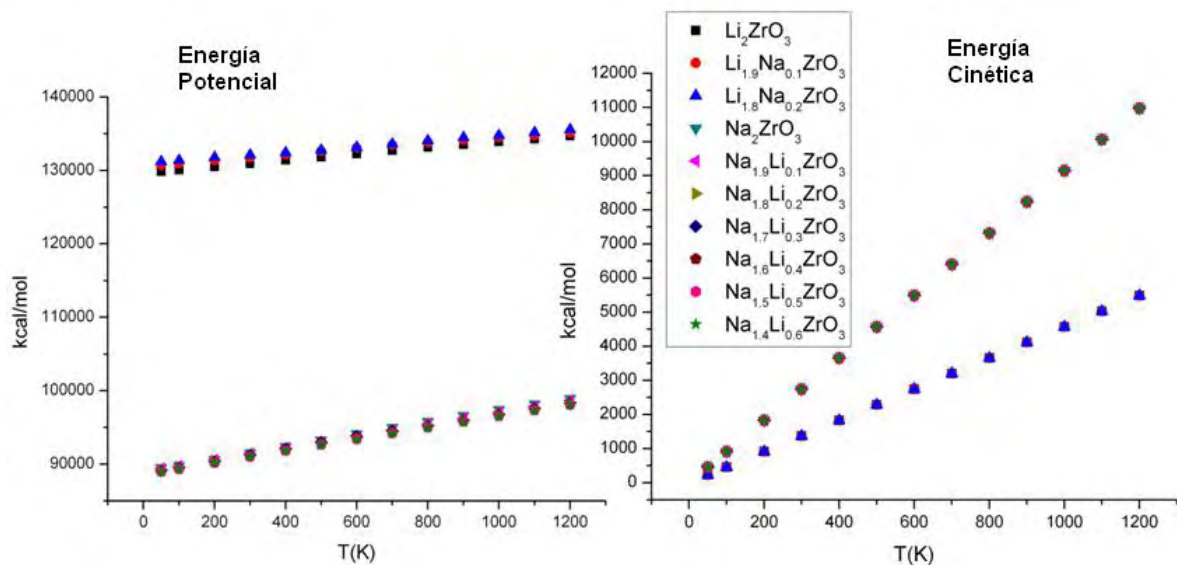


Figura 5.9, Energía potencia y energía cinética de los átomos de la supercelda.

Así, aunque la energía total para el metazirconato de Li y sus soluciones sólidas sea mayor, los átomos del metazirconato de Na cuentan con una energía cinética mayor para moverse y las propiedades geométricas favorecen esto.

## Capítulo VI

### Conclusiones

Para el caso del metazirconato de litio los resultados obtenidos predicen que los tres materiales mantuvieron su estructura cristalina monoclinica centrada C12/c1, hasta una temperatura de 1200 K. Sin embargo, el volumen para la segunda solución sólida así como su densidad se predicen mayores. Así mismo, la energía total y la entalpia total obtenidas en las simulaciones tienden a ser mayores para la segunda solución sólida.

A su vez se predice que el DCM del Li y del Na para la segunda solución sólida siempre es mayor según lo indica la velocidad con la que crece la curva que mejor ajusta los datos. El decremento de las intensidades de los picos de correlación de los pares Na-O y Li-O confirman un desplazamiento de los átomos de Li y Na a través de la celda.

Por otro lado, se predice que debido a que el átomo de Na es mayor que el del Li, al momento de substituir Li por Na se generan canales en la celda por los que el Li y el Na mismo se pueden desplazar. Así, dentro de los mismos parámetros se tiene que el Zr y el O se desplazaron muy poco.

Por tanto, de las simulaciones hechas se predice que son el Li y el Na los átomos que se desplazan para llegar a la superficie del material para reaccionar con el CO<sub>2</sub>. Por otro lado, el hecho de que el Zr y el O se desplacen poco es lo que favorece la formación del ZrO<sub>2</sub>.

Para el caso el metazirconato de sodio y sus soluciones sólidas se tiene que concluir, de las simulaciones hechas, que con el incremento de la dopancia de Li en los materiales se tiene que el Li y el Na pueden desplazarse mejor hacia fuera de la supercelda que los contiene. Esto es así a pesar de que su energía total disminuya con respecto a la dopancia. Sin embargo, como ya se dijo antes, esto no es problema porque al ser menos masivos los átomos de Li necesitan de menos energía para moverse. Por otro lado se ve que la densidad disminuye conforme aumenta la cantidad de Li presentes en la supercelda. Esto facilita el movimiento de los átomos de Li y Na porque se desplazan por un medio menos denso.

Así mismo, se confirmó una y otra vez que ciertamente son soluciones sólidas del material base los materiales dopados porque sus patrones de DRX son siempre los mismos.

El hecho de observar picos en regiones donde para los casos a bajas temperaturas o casos ideales no se observen y el decremento en los picos de las FDR facilitan predecir que movilidad del Na y del Li. Además, como resultado de las simulaciones realizadas se tiene que el Zr y el O casi no se desplazan, caso similar al que ocurrió para el metazirconato de litio.

En el capítulo 5 se predijo que el DCM de los átomos de Li y de Na en el Na<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> son mucho mayores que para el Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> en el mismo intervalo de temperaturas. Esto está de acuerdo y reafirma el hecho de que los patrones de DRX para las temperaturas altas muestran variaciones en los planos cristalinos para este material.

De las simulaciones realizadas con las FDR para el par Zr-O se predice que es determinante el enlace covalente para que ni el O ni el Zr se muevan favoreciendo así la alta difusividad de los átomos alcalinos, pues predice que sus interacciones con estos se son casi nulas.

A pesar de esto, el hecho de que los espacios o canales en el  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  sean menores desfavorece el DCM. Lo contrario ocurre en el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  donde ahora los átomos de las especies alcalinas están dispuestos en planos y no en túneles o canales. Teniendo así, una distancia mayor entre los átomos alcalinos, los O y Zr.

En parte, se puede decir que el hecho de que las posiciones de los O-Zr no se pierdan, según estas simulaciones, con un DCM mayor favorece también que la cristalinidad se mantenga.

Además de todo, se predice que aunque el DCM del Li y del Na es mayor para el material  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , su velocidad es mayor. Así se tiene, un material que absorbe más  $\text{CO}_2$  y más rápido.

Por tanto, teóricamente se predice que las cualidades absorbentes de  $\text{CO}_2$  son mayores para el  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  y así, es un mejor candidato para este fin.

Así todo, esto ofrece una explicación al proceso mismo de captura y el porqué los materiales incrementan sus propiedades captoras de  $\text{CO}_2$  con el incremento de la temperatura.

## VII Bibliografía

- [1] <http://www.uv.es/ivorra/Historia/Prehistoria/Hominizacion.htm>
- [2] <http://www.harrypotterforseekers.com/articles/siriusforseekers.php>
- [3] Estrecho de Bering,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Estrecho\\_de\\_Bering#Historia\\_relacionada](http://es.wikipedia.org/wiki/Estrecho_de_Bering#Historia_relacionada)
- [4] <http://ram.meteored.com/numero39/historia-clima.asp>
- [5] Industrial Revolution,  
[http://en.wikipedia.org/wiki/Industrial\\_Revolution#Causes](http://en.wikipedia.org/wiki/Industrial_Revolution#Causes)
- [6] Química, A. Garritz, J.A. Chamizo, Addison Wesley Longman, 1998. Pag. 407
- [7] Gas de efecto invernadero,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Gas\\_de\\_efecto\\_invernadero](http://es.wikipedia.org/wiki/Gas_de_efecto_invernadero)
- [8] <http://www.infonatura.net/>
- [9] <http://www.mimorelia.com/vernota.php?id=18248>
- [10] <http://www.lajornadaguerrero.com.mx/2007/03/31/index.php?section=sociedad&article=004n1soc>
- [11] <http://html.rincondelvago.com/contaminacion-sonora.html>
- [12] Contaminación Atmosférica,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Contaminaci%C3%B3n\\_atmosf%C3%A9rica](http://es.wikipedia.org/wiki/Contaminaci%C3%B3n_atmosf%C3%A9rica)
- [13] <http://www.infonatura.net/contaminacion.html>
- [14] <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2001/santa-fe-sur/motor/queconta.htm>
- [15] [http://www.biocrawler.com/encyclopedia/Industrial\\_Revolution](http://www.biocrawler.com/encyclopedia/Industrial_Revolution)
- [16] Calentamiento Global,  
[http://es.wikipedia.org/wiki/Calentamiento\\_global](http://es.wikipedia.org/wiki/Calentamiento_global)
- [17] Kinetic and Reaction Mechanism of  $CO_2$  Sorption on  $Li_4SiO_4$  Study of the Particle Size Effect, M. J. Venegas, E. Fregoso-Israel, R. Escamilla and H. Pfeiffer, Ind. Eng. Chem. Res., 46 (8), 2407 - 2412, 2007.
- [18] Chemical Sorption of Carbon Dioxide ( $CO_2$ ) on Lithium Oxide, H. A. Mosqueda, C. Vazquez, P. Bosch and H. Pfeiffer, Chem. Mater., 18 (9), 2307 -2310, 2006.
- [19] The physics and chemistry of materials, Joel I. Gersten, Frederick W. Smith, John Wiley & Sons, Inc., 2001. Pag., 465.
- [20] Lithium-Sodium Metazirconate Solid Solutions,  $Li_2-xNa_xCO_3$  ( $0 \leq x \leq 2$ ): A Hierarchical Architecture, H. Pfeiffer, E. Lima and P. Bosch, Chem. Mater., 19 (4), 922 -926, 2007.
- [21] Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate, H. Pfeiffer and P. Bosch, Chem. Mater., 17 (7), 1704 -1710, 2005.
- [22]  $CO_2$  Absorption on  $Na_2ZrO_3$ : A Kinetic Analysis of the Chemisorption and Diffusion Processes, I. Alcéraca-Corte, E. Fregoso-Israel and H. Pfeiffer, Phys. Chem. C, 112 (16), 6520 -6525, 2008.
- [23] Thermal Behavior and  $CO_2$  Absorption of  $Li_{2-x}Na_xZrO_3$  Solid Solutions, H. Pfeiffer, C. Vázquez, V. H. Lara and P. Bosch, Chem. Mater., 19 (4), 922 -926, 2007.
- [24] Forcite, Material Studio Studio en line Help.
- [25] Molecular Dynamics Simulation Elementary Methods, J.M. Haile, John Wiley and Sons. N.Y. 1997, Pag. 37-38
- [26] Barostat – Forcite Dynamics, Material Studio on line Help Manual.
- [27] Thermostat – Forcite Dynamics, Material Studio on line Help Manual.
- [28] Molecular Dynamics Simulations, elementary methods, J.M. Haile, John Wiley and Sons, Inc.,

1997. Pag., 296-297.
- [29] Introduction to Solid State Physics, Eighth Edition, C. Kittel, John Wiley and Sons, Inc., 2005. Pag., 25.
- [30] Physics of Amorphous Material, Second Edition, S.R. Elliot, 1990., Pag. 73-75
- [31] Diffraction from powder samples, Material Studio on line Help Manual.
- [32] Molecular Dynamics Simulations, elementary methods, J.M. Haile, John Wiley and Sons, Inc., 1997, Pag. 315
- [33] Structural and anisotropic thermal expansion correlation of  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  at different temperatures, Z.K Heiba and Karimat El-Sayed, J. Appl. Cryst. (2002). 35, 634-636.
- [34] Análisis Vectorial Hwei P. Hsu, 1987. Pag., 10
- [35] Structural characterization of  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$ , T.J. Bastow, M.E. Hobday, M.E. Smith and H.J. Whitfield, Solid State Nuclear Magnetic resonance (1994) 3, 49-57.
- [36] Molecular Dynamics Simulations, elementary methods, J.M. Haile, John Wiley and Sons, Inc., 1997, Pag. 17
- [37] Fundamentos de Fisicoquímica, S.H. Maron y C.F. Prutton, Editorial Limusa, S.A. de C.V., 2006, pag 766.
- [38] Thermodynamics and an introduction to thermostatitcs, Second Edition, H. B. Callen, John Wiley and Sons, Inc., 1985. Pag., 147.