

4  
2 ej

Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Química



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUÍMICA

# “NUEVAS SOLUCIONES SOLIDAS DEL RUTILO”

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
PRESENTA

Jorge Alejandro Andrade Rodríguez



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

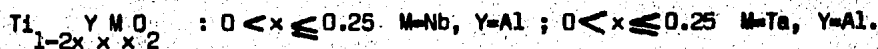
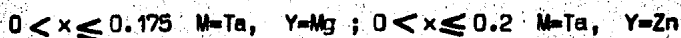
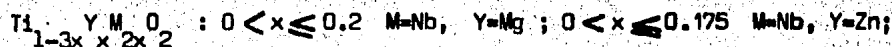
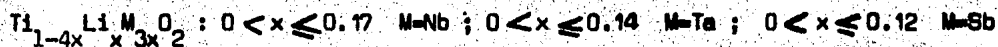
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

# INDICE

	Página
I - RESUMEN .....	1
II - INTRODUCCION .....	2
II.1 Rayos X .....	4
Redes Cristalinas .....	8
Sistemas Cristalinos .....	9
Estructura Cristalina .....	14
Empacamiento en cristales iónicos .....	19
II.2 Indices de Miller .....	22
II.3 Determinación de los parámetros de la celda unitaria .....	30
II.4 Determinación de la densidad teórica .....	32
II.5 Relación existente entre la composición X y la fracción molar de los componentes de la solución sólida .....	33
II.6 Soluciones sólidas .....	34
III - PARTE EXPERIMENTAL .....	37
IV - RESULTADOS Y DISCUSION .....	41
V - CONCLUSIONES .....	61
VI - BIBLIOGRAFIA .....	62

Se prepararon nueve series de soluciones sólidas del rutilo, en tres de las cuales el  $Ti^{4+}$  del rutilo se reemplaza por la combinación de  $Li^+$  y un catión pentavalente:  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ ; en las siguientes cuatro series el  $Ti^{4+}$  se reemplaza por la combinación de  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$  con los cationes divalentes:  $Mg^{2+}$  y  $Zn^{2+}$ ; y en las dos series restantes el  $Ti^{4+}$  se reemplaza por la combinación de  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$  con el  $Al^{3+}$ .

Respetando el orden en que se mencionaron, las fórmulas que se obtienen de las combinaciones anteriores y los intervalos de composición en que existen las soluciones sólidas son:



Las soluciones sólidas se caracterizaron por difracción de rayos X por el método de polvos y por mediciones de densidad.

## II - INTRODUCCION

El rutilo,  $TiO_2$  es un material importante con diversas aplicaciones, en pigmentos, la industria electrónica y electroquímica.

Su conductividad electrónica se incrementa con la adición de niobio o tántalo, esto hace que sea considerado como posible material para la fabricación de electrodos en una batería Na/S (1,2).

Es un material que en celdas fotoelectroquímicas tal vez podrá descomponer el agua en sus elementos (3).

El rutilo y algunos compuestos relacionados con él, son de interés como materiales de intercalación para el litio, es decir, permiten que los átomos de éste ocupen sitios intersticiales en sus estructuras cristalinas, y se pueden usar como electrodos reversibles en baterías secundarias (4,5).

En todas esas aplicaciones, es deseable optimizar las propiedades específicas del rutilo y un camino para lograrlo es a través de una solución sólida adecuada.

Las soluciones sólidas presentan diversas aplicaciones, por ejemplo, el zinc disuelto en cobre comunica a la aleación una alta resistencia mecánica; el fósforo en silicio da como resultado un semiconductor que tiene amplias aplicaciones en la electrónica; el óxido de cromo III disuelto en óxido de aluminio da como resultado el rubí, que posee cualidades ópticas utilizadas en el laser; el carbón y el hierro forman una solución sólida de tipo intersticial dando como resultado el acero; algunas soluciones sólidas presentan propiedades magnéticas que varían proporcionalmente con la composición, principio en el que se basan algunos tipos de cautines e interruptores.

En un estudio del sistema cuaternario,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ , se encontraron nuevas series de soluciones sólidas del rutilo, estos resultados se reportan en este trabajo, junto con los estudios realizados en los sistemas:

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ,  
 $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{ZnO}-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ .

La comprensión de los resultados presupone tener conocimientos de: difracción de rayos X, redes cristalinas, estructura cristalina, empaquetamiento en cristales iónicos, sistemas cristalinos, índices de Miller, soluciones sólidas y determinación de la densidad de un sólido. Estos temas se exponen a continuación, en forma resumida.

## II.1 RAYOS X

Cuando un haz de rayos X se propaga a través de un cristal, es objeto de reflexiones en todos los planos atómicos posibles, según la ley de reflexión especular común; el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Como existen muchos planos atómicos diferentes, todos orientados en ángulos diferentes respecto al haz incidente, es de esperar que el ángulo emergente sea completamente difuso para todos los ángulos. En realidad, el rayo emergente aparece sólo en ciertos ángulos particulares. Esto sucede debido a que un plano de átomos no se presenta solo, sino con un número enorme de planos semejantes paralelos a él. Como regla general, los haces reflejados por estos planos se interfieren destructivamente, sin que exista un haz emergente en la mayoría de las direcciones.

La condición que deben cumplir los rayos reflejados por un conjunto de planos paralelos de que se refuercen mutuamente se puede deducir fácilmente. En la Fig. 1 se ilustra un conjunto de planos en un cristal con distancia interplanar  $d$ . El ángulo entre los planos y la dirección del haz es  $\Theta$ . El rayo  $R_1$  se refleja especularmente en el primer plano y produce  $R_1'$ . Análogamente, cuando el rayo  $R_2$  se refleja especularmente, tenemos  $R_2'$ . Si los rayos  $R_1'$  y  $R_2'$  están en fase, se refuerzan, esta condición se cumple si la distancia extra recorrida por  $R_2R_2'$  es igual a un número entero de longitudes de onda del rayo X.

La distancia extra recorrida es  $2x$ , de manera que  $2x = n\lambda$ , donde  $n$  es un número entero. Por geometría,  $x = d \sin \Theta$ . Por tanto, en términos de la distancia interplanar  $d$ , la condición para la interferencia constructiva será:

$$2d \sin \Theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

que es la ley fundamental para el análisis de cristales mediante rayos X, la -



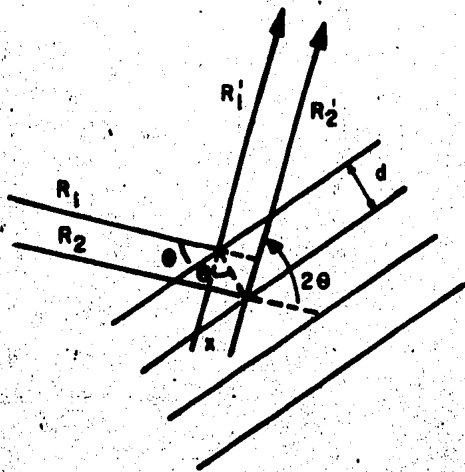


Fig. 1 Reflexión de rayos X en un conjunto de planos

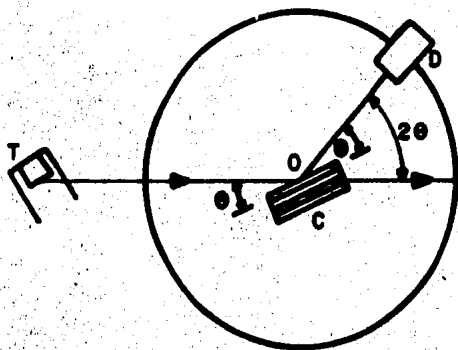


Fig. 2 Difractómetro de rayos X.

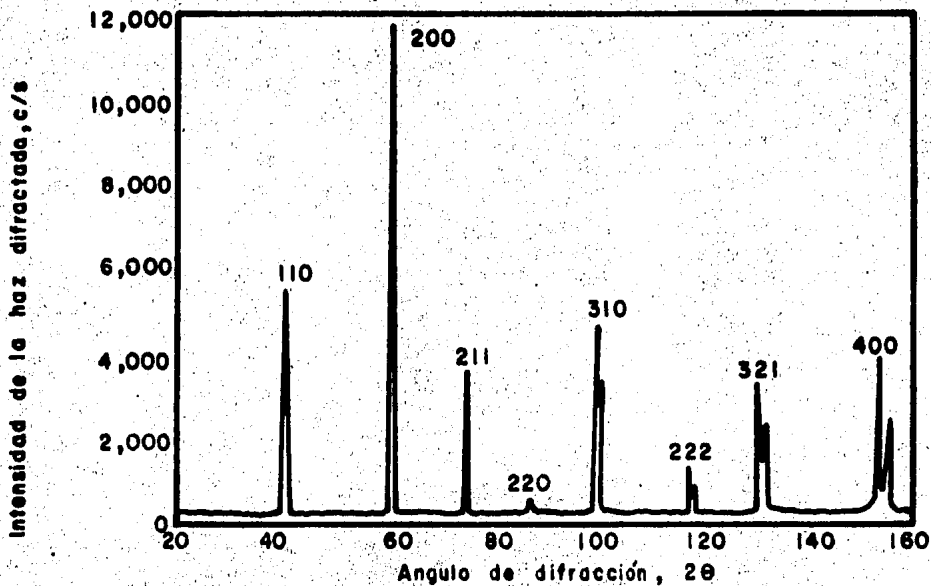


Fig. 3 Diagrama típico de difracción. Intensidad para diversos ángulos en el tungsteno.

condición o la ley de Bragg. Esta ley establece que para una longitud de onda de rayos X dada, el rayo reflejado emergerá sólo en aquellos ángulos para los cuales se satisface esta condición. Como cada conjunto de planos está ordenado en el cristal según la simetría del cristal, el haz reflejado forma un ángulo de  $2\theta$  con la dirección del haz incidente. Esto se demuestra mediante conceptos elementales de geometría en la Fig. 1.

En el difractómetro de rayos X, mostrado en la Fig. 2, la radiación X — producida por el tubo T incide sobre un cristal C, montado de manera que puede girar; el ángulo de rotación se puede medir sobre la escala del instrumento. Mediante la rotación del cristal es posible llevar el haz coherente dispersado por cada conjunto de planos a una cámara detectora, D. La respuesta del detector, para varios ángulos se puede registrar para lograr un diagrama como el ilustrado en la Fig. 3.

Los números sobre los máximos de difracción son los índices de los planos que producen los máximos de difracción. Midiendo los valores de  $\theta$  se puede calcular la distancia interplanar mediante la ecuación de Bragg. En esta tesis los máximos de difracción que corresponden a los índices de Miller 002 y 310 son los que se miden para determinar los parámetros  $a$  y  $c$  de la celda.

Debido a que algunos planos tienen una mayor densidad atómica que otros, la intensidad de los haces difractados varía para diferentes conjuntos de planos, un hecho obvio se puede ver en la Fig. 3.

#### Fase sólida

Se cuenta de Kepler que al contemplar los cristales de nieve supuso que estaban formados de pequeñas esferas arregladas en una forma compacta, es decir, dejando el mínimo espacio vacío. Así, comienza la historia de la física

de los cristales, con una hipótesis plausible, que sólo pudo ser puesta a prueba experimental durante el presente siglo. Por medio de los rayos X se ha podido "ver" que la nieve tiene una estructura hueca, pero también se ha encontrado que en muchos sólidos los átomos están densamente empaquetados, verificando en otros casos, la validez de la atrevida hipótesis de Kepler.

Sólidos cristalinos y sólidos amorfos.- Fácilmente podemos distinguir entre un sólido y un líquido o un gas. Lo que no podemos hacer es discernir a simple vista si un sólido pertenece a alguna de las dos grandes familias: la cristalina y la amorfa. En un sólido cristalino los átomos están ubicados de tal modo que presenta la apariencia de estar formado por una unidad que se repite regularmente en el espacio, sin dejar vacío.

Clases de cristales.- En todos los sólidos cristalinos puede reconocerse una unidad estructural -que al repetirla a lo largo, a lo ancho y a lo profundo- reproduce la estructura total del cristal. A esta unidad se le ha dado el nombre de celda unitaria o celda unidad, y a la estructura resultante de repetirla en las tres direcciones, se le ha llamado red cristalina. Las formas posibles de las celdas unitarias pueden clasificarse en siete sistemas cristalinos mostrados en la Tabla 1. Para especificar cada uno de ellos bastará indicar las longitudes de las tres aristas de la celda que convergen en un vértice y los ángulos que entre ellos forman.

Cuando la celda contiene un átomo (o molécula) ubicado en su centro, se dice que es una celda centrada en el cuerpo; y cuando contiene un átomo en cada una de sus seis caras, recibe el nombre de centrada en la cara. Hay un modo de clasificar arreglos de átomos o moléculas esencialmente esféricas. Ya que éstas poseen la propiedad de empaquetarse ocupando el mínimo espacio posible, los arreglos reciben el calificativo de compactos: el hexagonal y el cúbico.

bico. Obviamente, el hexagonal compacto corresponde a una red hexagonal y el cúbico compacto a una red cúbica centrada en la cara.

## REDES CRISTALINAS

Con frecuencia es conveniente ignorar la composición atómica de un cristal, y su colocación periódica en el espacio, y pensar en lugar de ello, en un conjunto de planos imaginarios, los cuales tienen una relación fija con los átomos del cristal y se pueden considerar como una especie de estructura o esqueleto sobre el cual se construye el cristal.

Este conjunto de puntos se puede formar como sigue: imagínese que el espacio se divide en tres conjuntos de planos, los planos de cada conjunto son paralelos e igualmente espaciados. Esta división del espacio producirá un conjunto de celdas idénticas en tamaño, forma y orientación, a la de sus vecinos. Cada celda es un paralelepípedo, puesto que sus caras opuestas son paralelas y cada cara es un paralelogramo. Este conjunto de planos así formados tiene una importante propiedad: constituye una red puntual, la cual está definida como una organización de puntos en el espacio, de tal manera que cada arreglo de puntos en el espacio tienen alrededores idénticos. Por alrededores idénticos se quiere decir que cuando los puntos de la red se ven desde un punto determinado de la red en una dirección particular, tendrán exactamente la misma apariencia que cuando se ven en la misma dirección desde cualquier otro punto de la red. Puesto que todas las celdas de la red mostradas en la Fig. 4(a) son idénticas, podemos elegir cualquiera de ellas por ejemplo la dibujada más intensamente, como la celda unitaria.

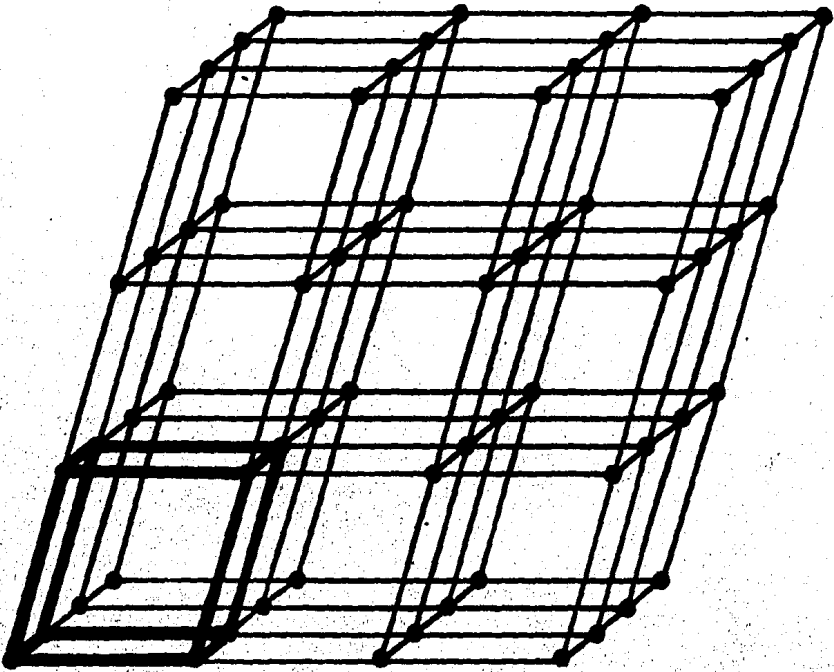
El tamaño y forma de la celda unitaria se puede describir por tres vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  dibujados en una esquina de la celda y se les llama ejes crist

lográficos de la celda. Estos se pueden describir en términos de sus longitudes ( $a$ ,  $b$ , y  $c$ ), y los ángulos que forman entre ellos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). Estas longitudes y ángulos son las constantes de red o parámetros de la celda unitaria, ilustrados en la Fig. 4(b). Nótese que los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  definen no sólo a la celda unitaria, sino además todos los puntos de la red a través de las translaciones proporcionadas por esos vectores.

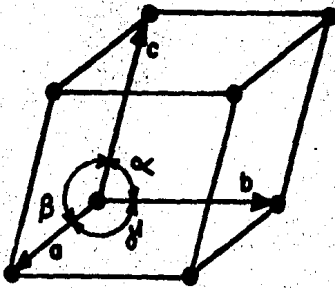
En otras palabras, todo conjunto de puntos se puede producir por una acción repetida de los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  sobre un punto de la red localizado en el origen, o alternativamente se establece que las coordenadas del vector de cualquier punto en la red son  $P_a$ ,  $Q_b$ , y  $R_c$  donde  $P$ ,  $Q$ , y  $R$  son números enteros. Esto conduce a que el arreglo de los puntos en una red puntual es absolutamente periódico en tres dimensiones, los puntos se repiten, a intervalos regulares a lo largo de cualquier línea que se escoja para dibujar la red.

## SISTEMAS CRISTALINOS

Al dividir el espacio por tres conjuntos de planos, podemos producir celdas unitarias de varias formas dependiendo de como arreglemos los planos. Por ejemplo si los planos en los tres conjuntos están igualmente espaciados y son mutuamente perpendiculares, la celda unitaria es cúbica. En este caso los vectores  $a$ ,  $b$ , y  $c$  son iguales y forman ángulos rectos uno con otro, o  $a = b = c$  y  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ . Así, si damos valores determinados a las longitudes axiales y a los ángulos, podemos producir celdas unitarias de varios tipos y formas y por lo tanto varios tipos de redes, puesto que los puntos de la red se localizan en los vértices de las celdas. Esto conduce a que sólo son necesarias siete diferentes tipos de celdas para incluir todas las posibles redes puntuales. También quiere decir que hay siete sistemas cristali-



(a)



(b)

Fig. 4 Una celda unitaria

nos dentro de los cuales todos los cristales se pueden clasificar. Estos sistemas se enlistan en la Tabla 1.

Siete redes puntuales se pueden obtener simplemente colocando los puntos en los vértices de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos. Sin embargo, hay otros arreglos de puntos, los cuales cumplen con los requerimientos de una red puntual, esto es, cada punto tiene alrededores idénticos. El cristalógrafo francés Bravais trabajó sobre este problema y en 1948 demostró que hay catorce posibles redes puntuales y no más. Por ejemplo si un punto se coloca en el centro de cada celda de una red puntual, el nuevo arreglo de los puntos forma además una red puntual. Similarmente otra red puntual se puede basar en una celda unitaria cúbica que tiene puntos en cada vértice y en el centro de cada cara. Las catorce redes de Bravais se describen en la Tabla 1. y se ilustran en la Fig. 5 donde los símbolos P, F, I, etc. tienen los siguientes significados.

Primero debemos distinguir entre una celda simple o primitiva (símbolo P o R) y celdas no primitivas (cualquier otro símbolo). Las celdas primitivas tienen un solo punto de red por celda mientras las no primitivas tienen más de uno. Un punto de red en el interior de una celda "corresponde" a esa celda, mientras que uno en la cara de la celda está compartido por dos celdas y uno en el vértice está compartido por ocho celdas.

El número de puntos red por celda está dado por la siguiente ecuación:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}$$

Donde  $N_i$  = número de puntos interiores,  $N_f$  = número de puntos sobre las caras y  $N_c$  = número de puntos sobre los vértices. Cualquier celda que contiene so

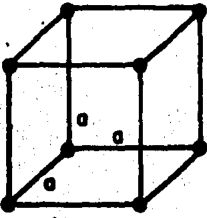
TABLA 1

Sistemas cristalinos y redes de Bravais

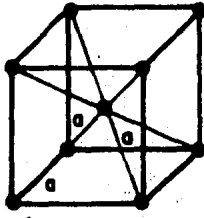
Sistema	Longitudes axiales y ángulos	Red de Bravais	Símbolo de la red
Cúbico	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Cuerpo-centrado	I
		Cara-centrada	F
Romboédrico (trigonal)	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma$	Simple	R
Tetraogonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Cuerpo-centrado	I
Hexagonal	$a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Simple	P
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Simple	P
		Cuerpo-centrado	I
		Cara-centrada	F
Monoclínico	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Simple	P
		Base-centrada	C
Triclínico	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Simple	P



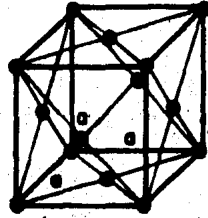
Fig. 5



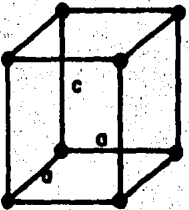
Cúbica simple (P)



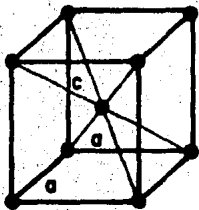
Cúbica de cuerpo centrado (I)



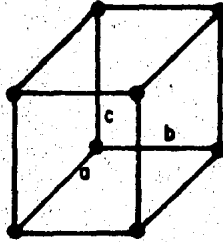
Cúbica de faceta centrada (F)



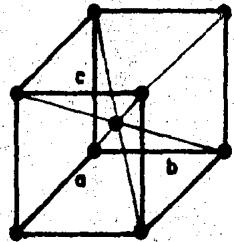
Tetragonal simple (P)



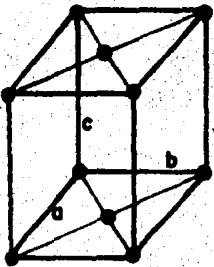
Tetragonal de cuerpo centrado (I)



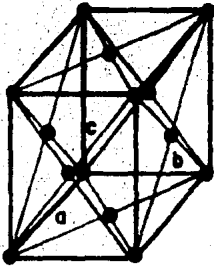
Ortorrómbica simple (P)



Ortorrómbica de cuerpo centrado (I)



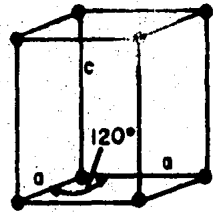
Ortorrómbica de base centrada (C)



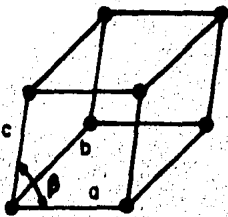
Ortorrómbica de faceta centrada (F)



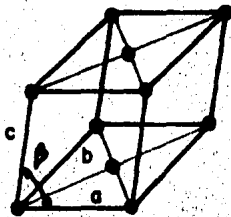
Romboédrica (R)



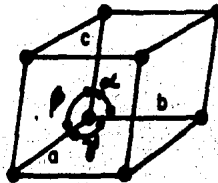
Hexagonal (P)



Monoclínica simple (P)



Monoclínica de base centrada (C)



Triclínica (P)

lamente puntos de red sobre los vértices es una celda primitiva, mientras que una que contiene puntos adicionales en el interior o en las caras es no primitiva. Los símbolos F e I se refieren a las celdas de cara centrada y celdas de cuerpo centrado respectivamente, mientras A, B, y C se refieren a las celdas de base centrada, centradas en un par de caras opuestas A, B, o C (la cara A es la cara definida por los ejes b y c, etc.). El símbolo R se usa especialmente para el sistema romboédrico.

En la Fig. 5 a los ejes de igual longitud en un sistema particular se les da el mismo símbolo para indicar su igualdad, por ejemplo todos los ejes cúbicos son marcados a, los dos ejes tetragonales iguales se marcan a, y el tercero c, etc.

#### ESTRUCTURA CRISTALINA

Si nos preguntamos cómo se pueden ordenar los átomos o las moléculas para construir un cristal, vemos que las posibilidades pueden ser ilimitadas. Aunque existe un número de posibles ordenamientos se repite con frecuencia sólo un pequeño número de éstos. Un factor que limita las posibilidades es la exigencia de que el ordenamiento sea el más estable energéticamente. Es posible alguna desviación respecto a este principio, pero, generalmente, las diferentes formas cristalinas de una misma sustancia no difieren mucho en energía. Las energías de transición entre dos formas cristalinas de una sustancia, generalmente, son sólo unas décimas de kilocalorías por mol.

Consideremos primeramente aquellos cristales para los cuales la energía de interacción entre las partículas no depende de la dirección de aproximación. Cuando dos partículas se aproximan, la energía del sistema disminuye y

pasa por un mínimo a una determinada distancia. En este punto el sistema de dos partículas tiene gran estabilidad. Si se introduce una tercera partícula, la energía del sistema disminuye mucho más. Se logra un máximo de estabilidad cuando cada partícula del agregado está rodeada por el mayor número posible de vecinas. En resumen, las partículas deben estar empaquetadas tan compactamente como sea posible. Si las partículas son esferas de iguales dimensiones, el problema se reduce a cómo empaquetar el mayor número posible en un espacio dado.

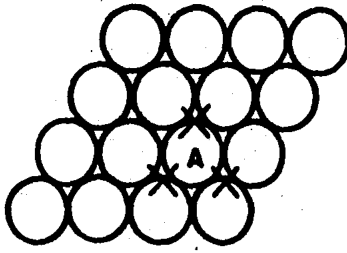
Evidentemente, las esferas deben empaquetarse en capas y cada capa debe empaquetarse compactamente. Comencemos por empaquetar la capa como se muestra en la Fig. 6. En la capa cada esfera tiene seis vecinas. Para construir el cristal en tres dimensiones, acomodamos las capas una sobre la otra de manera regular. Una vez colocada la segunda capa, existen dos posibilidades. Observemos la esfera A (Fig. 6); supongamos que las esferas de la siguiente capa encajan en las ranuras correspondientes a las posiciones marcadas con equis. Tres de éstas estarán en contacto con A. En esta segunda capa existe una ranura sobre A, pero también hay ranuras en las posiciones marcadas con equis. La tercera capa puede ser o no una repetición del ordenamiento de la primera. Si la tercera capa repite la primera, existirán solo dos tipos de capas, designadas como x e y, y la disposición de las capas es xyxy... Si la tercera capa no es una repetición de la primera, la denominamos z y la disposición de las capas es xyzxyz... Estos dos ordenamientos son los más comunes en metales y en cristales de van der Waals compuestos de moléculas efectivamente esféricas tales como  $\text{CH}_4$ , Ar.

El ordenamiento de capas de empaquetamiento compacto en la configuración xyxy... es la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hc); la configura

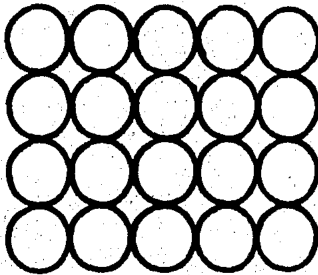
ción  $xyzzyz...$  es la estructura cúbica de empacamiento compacto, o cúbica de faceta centrada (cf). En cada una de estas estructuras toda esfera está en contacto con otras doce: seis en su propia capa, tres en la capa superior y tres en la inferior. La coordinación de las doce esferas en estas estructuras se muestra separada por piezas en la Fig. 9. Las estructuras hC y cf son estructuras típicas que se encuentran en los metales. El alto número de coordinación (doce) de estas estructuras da cristales de densidad comparativamente alta.

Otra disposición común de esferas que se presenta en algunos metales es la cúbica de cuerpo centrado (cI), constituida por capas ordenadas tal como se ilustra en la Fig. 7. La segunda capa encaja en las ranuras de la primera y la configuración de capas se repite,  $xyxy...$  En estas capas el número de vecinos próximos en torno a cada esfera es cuatro, en comparación con seis en las capas compactamente empacadas. En las estructuras de cuerpo centrado el número de coordinación total es ocho. Existen cuatro vecinos en la capa más compactamente empacada, dos en la capa de abajo y dos en la de arriba. Como resultado de este empacamiento poco eficiente, la estructura cI tiene una densidad intrínsecamente menor que las estructuras hC y cf.

Las posiciones de los centros atómicos se ilustran de forma diferente en la Fig. 8. Para describir completamente estas estructuras es necesario especificar la longitud de la arista  $a$  del cubo fundamental en las disposiciones cúbicas de faceta centrada y cuerpo centrado. Las estructuras hexagonales de empacamiento compacto requieren la especificación de dos longitudes: la distancia al vecino más próximo en la capa de empacamiento compacto, y la distancia  $c$  entre dos capas idénticas. Si las esferas fuesen en realidad rígidas, su geometría exigiría que  $c = 1,633 a$ . Como las partículas de un cristal no cumplen esta condición, la relación anterior no se satisface exactamente;  $a$  y



**Fig. 6**



**Fig. 7** Capa mas densa de la estructura C.I.

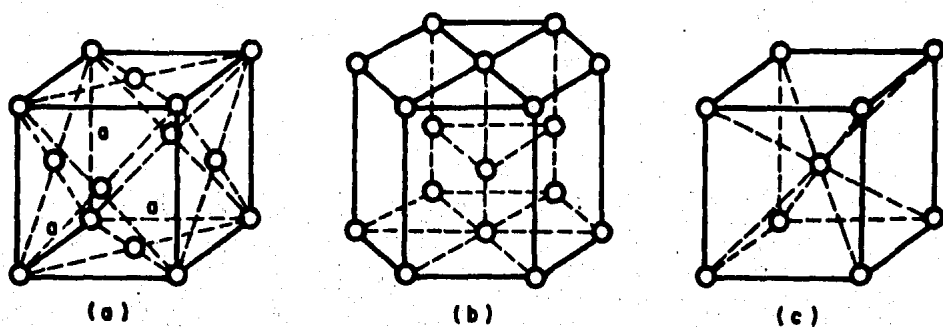


Fig. 8. Celdas unitarias de las estructuras cF, hC, cI

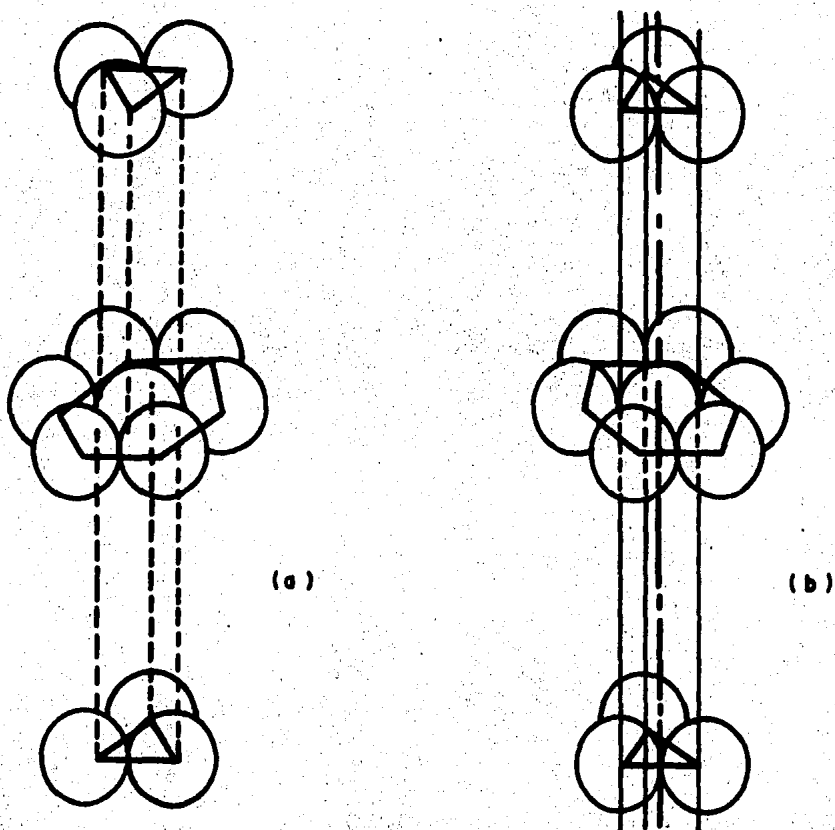


Fig. 9. Estructuras compactas (a) cF, (b) hC

c se deben especificar separadamente. En los metales de estructura hC, la relación se satisface aproximadamente.

#### EMPACAMIENTO EN CRISTALES IONICOS

El empaquetamiento de esferas en cristales iónicos es complicado, debido a que los iones están cargados positiva y negativamente.

Supongamos que las cargas eléctricas de los iones positivo y negativo — son iguales pero de signo opuesto. Para construir una estructura eléctrica — mente neutra, se requiere que el número de iones negativos en torno a cada — ion positivo sea igual al número de iones positivos en torno a cada ion nega — tivo. Si los iones positivo y negativo tienen el mismo tamaño, encontramos — que no es posible construir una capa de iones alternando positivos y negati — vos con seis iones positivos en torno a cada ion negativo y viceversa, para — lograr una coordinación total de doce iones positivos en torno a cada ion ne — gativo. La coordinación más alta posible con estructura eléctricamente neu — tra es la que tenga las capas empaquetadas al máximo. La Fig. 10 ilustra este — caso. En la capa cada ion positivo (círculos sombreados) está rodeado de cua — tro iones negativos (círculos vacíos) y cada ion negativo por cuatro iones po — sitivos. Acomodando capas de esta clase en el orden xxyy... obtenemos una es — tructura de tipo cúbico en la cual la partícula central es un ion de carga — con ocho iones cargados opuestamente en los vértices; la estructura está for — mada por dos redes cúbicas simples que se interpenetran. Las posiciones de — una red están ocupadas por iones positivos, mientras que la de la otra están — ocupadas por iones negativos. El cloruro de cesio, CsCl, presenta esta es — tructura: Fig. 10.

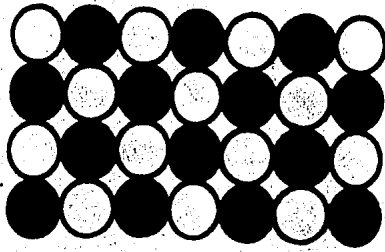
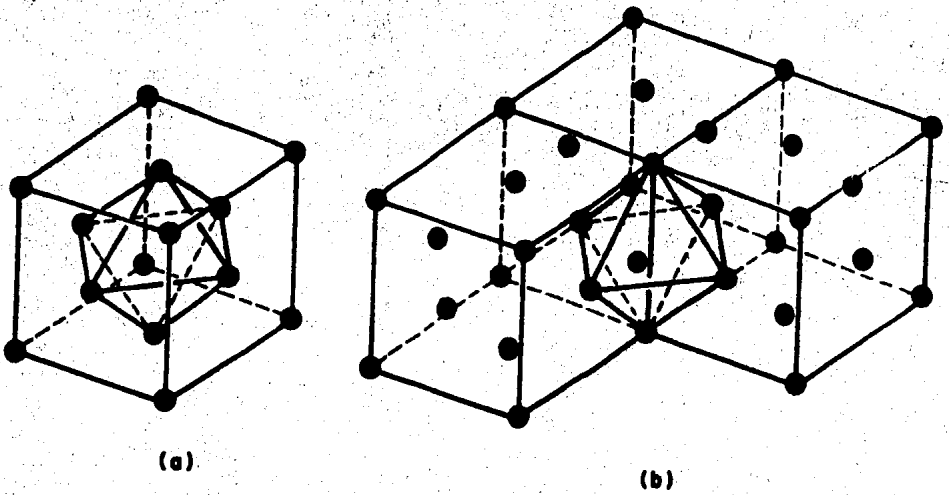


Fig. 10 Una capa de la estructura del  $\text{CaCl}_2$ .



(a)

(b)

Fig. 11. Sitios octaédricos en estructuras cF

(a) Centrado en el cuerpo

(b) Centrado en una arista



En algunos cristales iónicos se presenta una curiosa avenencia. El cristal de NaCl, por ejemplo, consta de dos redes (cF) compactamente empacadas — que se interpenetran. Las posiciones de una red están ocupadas por iones positivos, mientras que las de la otra por iones negativos. Consideremos un cubo unitario de estructura cF Fig. 11(a). Existe un espacio o hueco, esbozado por el octaedro, en el centro del cubo. Huecos octaédricos análogos se encuentran centrados en cada arista del cubo unitario, Fig. 11(b). Cada hueco se encuentra en el centro de un octaedro que tiene átomos en cada uno de sus seis ápices. Los centros de los sitios octaédricos ocupan las posiciones de una red cF que interpenetra la red de átomos. Pequeños átomos foráneos, tales como H, B, C, N, pueden ocupar estos huecos. Si deseamos colocar en estos huecos partículas comparativamente más grandes, todas las partículas de la red original deben separarse; la estructura se expande hasta que los huecos tengan el tamaño suficiente. Podemos concebir la estructura del cloruro de sodio como la disposición cF de iones cloruros que se han expandido lo suficiente para admitir los iones sodio en los huecos octaédricos. En consecuencia, ninguna de estas estructuras que se interpenetran son de empaquetamiento compacto en el sentido de tener todas las partículas en contacto tal como sucede en los metales; sin embargo, las dos tienen la simetría de las redes cF empacadas compactamente. Cada ion sodio está en contacto con seis iones de cloruro y cada cloruro con seis iones de sodio; coordinación 6-6. La Fig. 12 ilustra la estructura del NaCl; la disposición cF de los iones negativos de cloruro es clara en la Fig. 12; existe un ion de sodio en el centro del cubo. Para compuestos del tipo de valencia 1-2, las estructuras típicas son la fluorita (CaF<sub>2</sub>) y el rutilo (TiO<sub>2</sub>) Fig. 13.

Los iones Ca<sup>2+</sup> de la fluorita están en una disposición cúbica de facetas centradas. Además de los huecos octaédricos mencionados anteriormente, esta red tiene huecos coordinados tetraédricamente. La coordinación de los iones

$\text{Ca}^{2+}$  es ocho y la estructura de la fluorita se describe como de coordinación 8-4, se puede considerar como una red cúbica de faceta centrada de iones  $\text{Ca}^{2+}$  interpenetrada por una red cúbica simple de iones  $\text{F}^-$ . En el rutilo con coordinación 6-3, la coordinación octaédrica del  $\text{Ti}^{4+}$  con respecto al  $\text{O}^{2-}$  y la coordinación triangular del  $\text{O}^{2-}$  con respecto al  $\text{Ti}^{4+}$  se ilustran en la Fig. 13 (b).

## II.2 INDICES DE MILLER

Según penetramos más y más en el estudio de cristales, se hace evidente la necesidad de simbolismos para describir la orientación en el espacio de las direcciones y planos cristalográficos importantes. El sistema de Miller para la designación de los índices para planos y direcciones cristalográficas es aceptado universalmente para este propósito.

### Índices de dirección en la red cúbica

Tomemos un sistema de coordenadas cartesianas con ejes paralelos al borde de la celda unitaria de un cristal cúbico Fig. 14. En este sistema de coordenadas, la unidad de medición a lo largo de los tres ejes es la longitud del borde de una celda unitaria, designado por el símbolo  $a$  en la figura. En esta forma, la diagonal del cubo  $m$  de la Fig. 14 tiene la misma dirección que el vector  $t$  con una longitud que iguala la distancia diagonal a través de la celda. La componente del vector  $t$  en cada uno de los ejes coordenados es igual a  $a$ .

Como la unidad de medición a lo largo de cada eje es igual a  $a$ , el vector

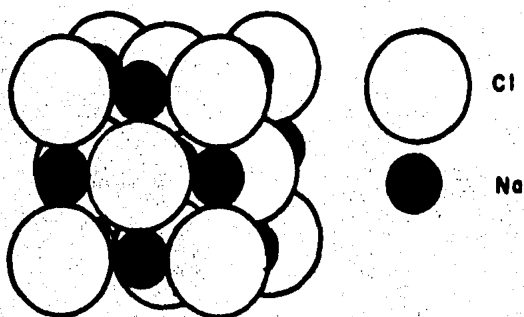


Fig. 12. Estructura del NaCl.

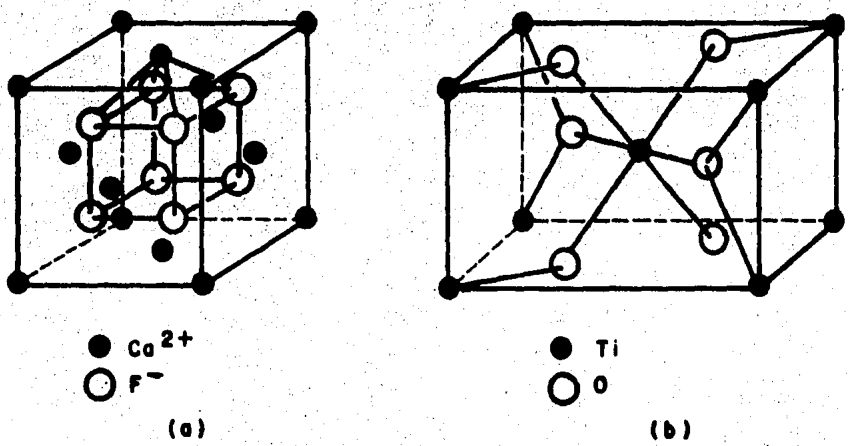


Fig. 13 Celdas unitarias en (a) fluorita y (b) rutilo.

tiene componentes 1, 1, y 1 sobre los ejes x, y, y z respectivamente. Ahora se escriben los índices de la dirección m  $[111]$ . En la misma manera, la dirección n, que cruza diagonalmente una cara de la celda unitaria, tiene la misma dirección que un vector s cuya longitud es la diagonal de la cara de la celda unitaria. Las componentes x, y, y z de este vector son 1, 0, y 1 respectivamente; los índices de Miller correspondientes son  $[101]$ . Los índices del eje x son  $[100]$  del eje y  $[010]$  y del eje z  $[001]$ .

Ahora puede establecerse una regla general para hallar los índices de Miller de una dirección cristalográfica. Trazar un vector desde el origen, paralelo a la dirección cuyos índices se desean. Hacer la magnitud del vector tal que sus componentes sobre los tres ejes coordenados tengan longitudes que sean números enteros simples.

Estos números deben ser los más pequeños que den la dirección deseada. Así, los enteros 1, 1, y 1, y 2, 2, y 2 representan la misma dirección en el espacio; pero, por convención, los índices de Miller son  $[111]$  y no  $[222]$ . Apliquemos la regla anterior para la determinación de los índices Miller de una segunda diagonal del cubo; que está indicada por el símbolo p en la Fig. 15. El vector q (que comienza en el origen en la Fig. 15 (B)), es paralelo a la dirección p. Las componentes de q son 1, -1 y 1, según la definición anterior, los índices de Miller correspondientes de p son  $[\bar{1}11]$ , donde el signo negativo del índice y está indicado por una barra sobre el entero correspondiente. Los índices de la diagonal m en la Fig. 15(A) han demostrado ya que son  $[111]$ , y se puede demostrar también que los índices de las longitudes u y v son  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$  y  $[\bar{1}\bar{1}1]$ . En esta forma, las cuatro diagonales del cubo tienen índices  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}1]$  y  $[\bar{1}1\bar{1}]$ . Cuando se hace referencia a una dirección cristalográfica específica, los índices de Miller se encierran en corchetes cuadrados como los anteriores. Sin embargo, algunas veces se desea -

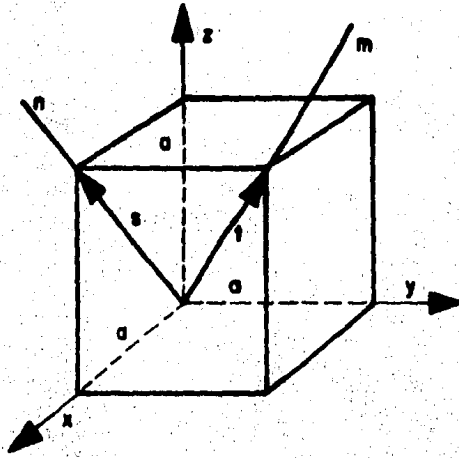


Fig. 14 Las direcciones  $[111]$  y  $[101]$  en un cristal cúbico, direcciones m y n respectivamente.

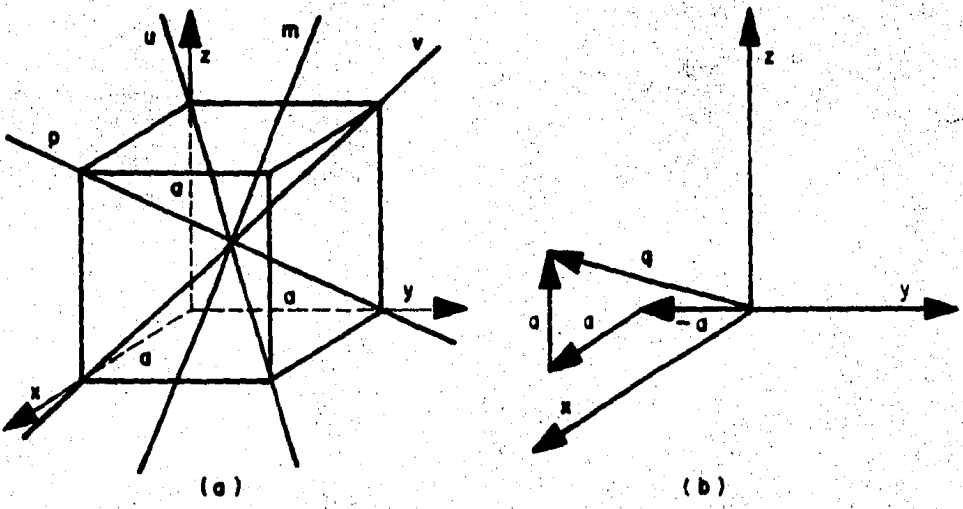


Fig. 15 (a) Las cuatro diagonales del cubo de una red cúbica, m, n, u, y v. (b) Las componentes de un vector q paralelas a la diagonal del cubo p son a, -a y a. En consecuencia, los índices de q son  $[\bar{1}\bar{1}1]$

hacer referencia a todas las direcciones de la misma forma. En este caso, -- los índices de una de estas direcciones se encierran en signos tales como --  $\langle 111 \rangle$ , y el símbolo se lee para significar las cuatro direcciones (  $[111]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ ,  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}\bar{1}]$  ).

### Índices cúbicos para planos

Los planos cristalográficos se identifican también por juegos de números enteros. Estos se obtienen de la intercepción que forman los planos con los ejes coordenados. Así, en la Fig. 16 el plano indicado intercepta a los -- ejes x, y, y z en las distancias de las celdas unitarias 1, 3, y 2 respectivamente. Una dificultad surge cuando el plano es paralelo a cierto eje y esta intercepción puede ser sólo descrita como "infinita". Para evitar la introducción de infinito dentro de la descripción de orientación de planos podemos usar el recíproco de la fracción interceptora, este recíproco es cero cuando el plano y el eje son paralelos. Por lo tanto, los índices de Miller son proporcionales no a estos interceptores sino a sus recíprocos  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$  y, por definición, los índices de Miller son los números enteros que tengan la misma relación que estos recíprocos. Por lo tanto, los números enteros deseados son 6, 2, 3. Los índices de Miller de un plano están encerrados entre paréntesis, en lugar de corchetes, por ejemplo (623), haciendo posible así diferenciar entre direcciones y planos.

Determinemos ahora los índices de Miller de varios planos importantes de cristales cúbicos. El plano de la cara a del cubo mostrado en la Fig. 17 (A) es paralelo a los ejes y y z y, en consecuencia, puede decirse que intercepta a estos ejes en el infinito. La intercepción en x, sin embargo, es igual a 1, y los recíprocos de estas tres intercepciones son  $\frac{1}{1}$ ,  $\frac{1}{\infty}$ ,  $\frac{1}{\infty}$ . Los índices

de Miller correspondientes son  $(100)$ . Los índices de la cara  $b$  son  $(010)$ , - en tanto que los índices de  $c$  son  $(001)$ . El plano en la Fig. 17(B) tiene índices  $(111)$ . El último plano es un plano octaédrico. Otros planos octaédricos tienen índices  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ , y  $(11\bar{1})$ , donde la barra sobre el dígito re presenta una intercepción negativa. Por vía de ilustración el plano  $(\bar{1}11)$  se ilustra en la Fig. 18, donde se puede ver que la intercepción  $x$  es negativa, en tanto que las intercepciones  $y$  y  $z$  son positivas. Esta figura muestra también que el plano  $(1\bar{1}\bar{1})$  es paralelo al plano  $(\bar{1}11)$  y, por lo tanto, es el mismo plano cristalográfico. En forma similar, los índices  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  y  $(\bar{1}\bar{1}1)$  representan los mismos planos que  $(1\bar{1}\bar{1})$  y  $(11\bar{1})$ .

El juego de planos de una forma dada, tal como los cuatro planos octaédricos  $(111)$ ,  $(\bar{1}11)$ ,  $(1\bar{1}1)$ ,  $(11\bar{1})$ , se representan como un grupo con la ayuda de llaves que encierran uno de los índices, esto es  $\{111\}$ .

Así, si se desea hacer referencia a un plano específico en un cristal de orientación conocida, se emplean los paréntesis, pero si la referencia se hace en cuanto a la clase de los planos se emplean llaves.

Una característica importante de los índices de Miller para cristales cúbicos es que los cristales de los índices de un plano y los de la dirección normal al plano son idénticos. Así, la cara  $a$  del cubo en la Fig. 17 (A) tiene índices  $(100)$ , y el eje  $x$  perpendicular a este plano, tiene índices  $[100]$ . De la misma manera, el plano octaédrico de la Fig. 17(B) y su normal, la diagonal del cubo, tiene índices  $(111)$  y  $[111]$  respectivamente. Los cristales no cúbicos, en general, no poseen esta equivalencia entre los índices de los planos y las normales a los mismos.

Por ejemplo, si los índices de Miller de un plano son  $(hkl)$ , escritos -

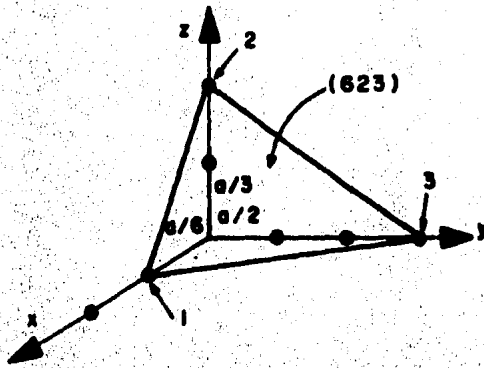


Fig. 16 Intersecciones del plano (623) con los ejes coordenados.

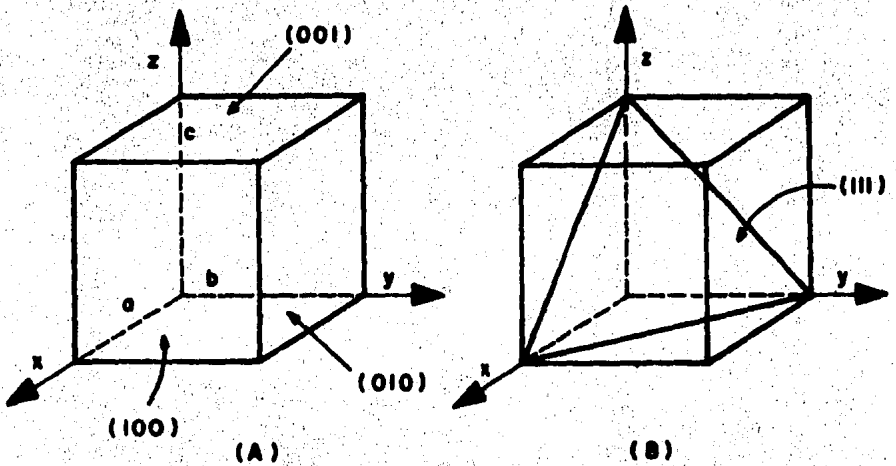


Fig. 17 (A) Planos del cubo de un cristal cúbico: a (100); b (010); c (001). (B) El plano (111).



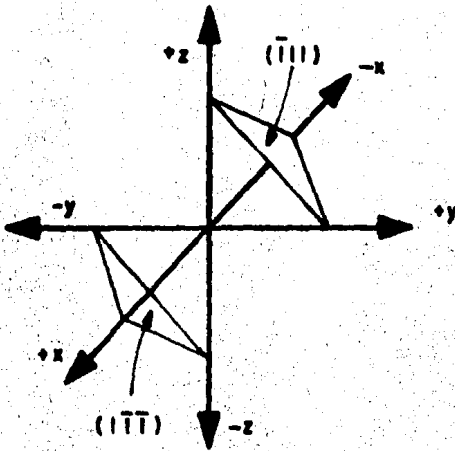


Fig. 18 Los planos  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$  y  $(111)$  son paralelos uno con el otro y en consecuencia representan el mismo plano cristalográfico.

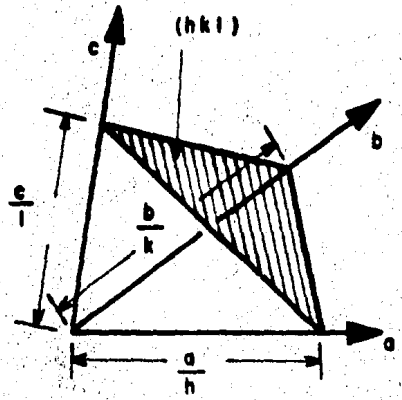
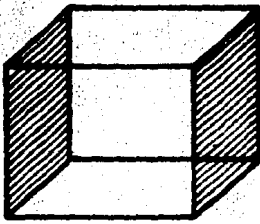
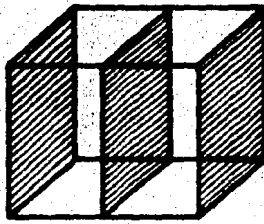


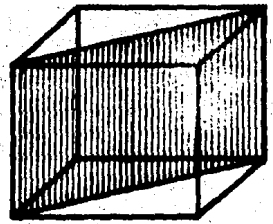
Fig. 19



(100)



(020)



(110)

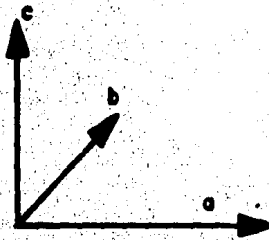


Fig. 20 Indices de Miller

entre paréntesis, entonces el plano hace intercepción fraccional de  $\frac{1}{h}$ ,  $\frac{1}{k}$ ,  $\frac{1}{l}$ , con los ejes, y si las longitudes axiales son  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , entonces el plano hace intercepciones de  $\frac{a}{h}$ ,  $\frac{b}{k}$ ,  $\frac{c}{l}$ , como se muestra en la Fig. 19.

Ejemplos de los índices de Miller de diferentes planos en el sistema cúbico se muestran en la Fig. 20.

### Espacio interplanar

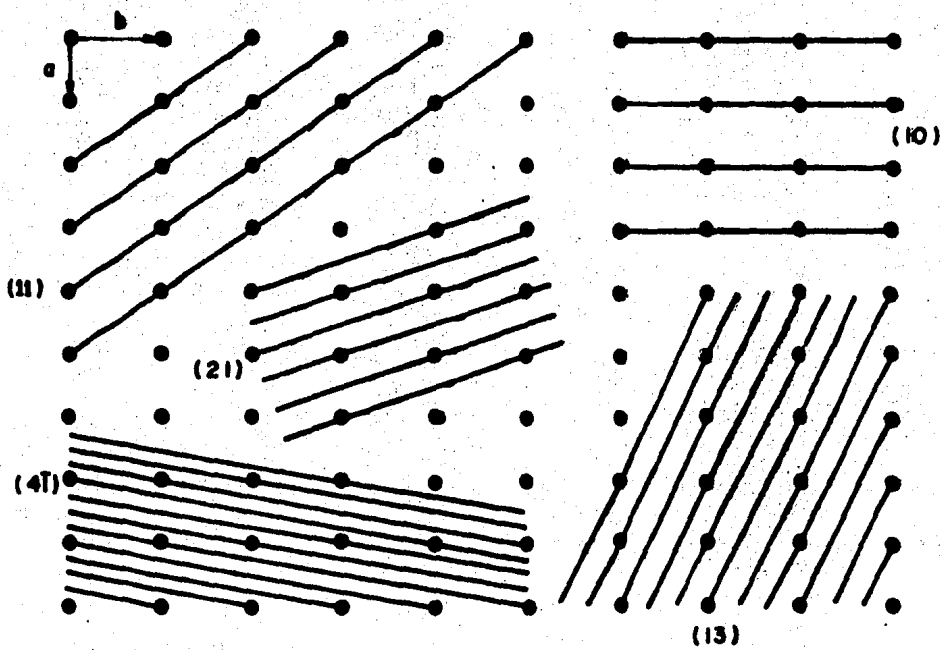
Los varios conjuntos de planos en una red tiene varios valores de espacio interplanar. La Fig. 21 ilustra esto para una red en dos dimensiones, y esto es igualmente cierto en tres dimensiones, el espacio interplanar  $d_{hkl}$ , medido en ángulos rectos con los planos, es una función de los índices de los planos  $(hkl)$  y de las constantes de red  $(a, b, c, \alpha, \beta, \gamma)$ . La relación exacta depende del sistema cristalino implicado y para el sistema tetragonal toma la forma relativamente simple

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

## II.3 DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LA CELDA UNITARIA

A continuación se muestra la manera en que se calcularon los parámetros  $a$  y  $c$  de la celda unitaria de las diferentes soluciones sólidas que se exponen en esta tesis.

Para cada composición  $x$  de una muestra determinada, se tienen dos valo -



**Fig. 21** Red bi-dimensional, mostrando que las líneas de bajos índices tienen el mayor espaciamento y la mayor densidad de puntos red.

res de  $2\Theta$  que se obtienen del diagrama de difracción de rayos X de la muestra en polvo, correspondientes a los máximos de difracción con índices de Miller 310 y 002 y por lo tanto dos valores de  $d$  obtenidos a partir de la ley de Bragg,  $n\lambda = 2d \sin\Theta$

donde  $n = 1$  y  $\lambda = 1.5405$  (radiación  $K_{\alpha}$  de Cu)

$d_1 = (2d \sin\Theta)$  para el máximo de difracción con índice de Miller 310

$d_2 = (2d \sin\Theta)$  para el máximo de difracción con índice de Miller 002

Si se tiene para el sistema cristalino tetragonal que,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

se puede obtener el valor de  $a$  a partir del valor de  $d_1$  obtenido con el índice de difracción cuyo índice de Miller es 310, ( $h=3, k=1, l=0$ ):

$$a^2 = d^2(3^2 + 1^2 + 0^2), \quad a = (10 d^2)^{1/2}$$

El valor de  $c$  se obtiene de la misma forma por lo que  $c = 2d$

#### II.4 DETERMINACION DE LA DENSIDAD TEORICA

La forma en que se determina la densidad teórica de una muestra es como sigue:

Conociendo los valores numéricos de los parámetros de la celda unitaria  $a$  y  $c$ , se calcula su volumen.

Para el sistema cristalino tetragonal,  $V = a^2 c$

En la parte experimental de esta tesis se muestra la forma de calcular la cantidad de reactivos que se deben pesar, para la preparación de una muestra con una composición particular.

Se observa, que el peso molecular de la solución sólida  $Ti_{1-3x}Zn_xNb_{2x}O_2$  es 82.5854 gramos/gramo mol.

Si  $m$  es la masa de la celda unitaria,  $M = 82.5854$  gramos/gramo mol,  $N_0 = 6.023 (10^{23})$  moléculas/gramo mol y el número de veces que contiene la celda unitaria la fórmula de la solución sólida es 2. Tendremos

$$m = \frac{82.5854(\text{gramos/gramo mol}) \times 2(\text{moléculas de solución sólida})}{6.023 (10^{23}) \text{ moléculas/gramo mol}}$$

$$m = 27.42 (10^{-23}) \text{ gramos.}$$

Por lo tanto, la densidad de la solución sólida  $Ti_{1-3x}Zn_xNb_{2x}O_2$  para una composición  $x = 0.025$ , si  $a = 4.6062 \text{ \AA}$  y  $c = 2.9591 \text{ \AA}$  es

$$= \frac{27.42 (10^{-23}) \text{ gramos}}{62.997 (\text{\AA})^3} \times \frac{10^{24} (\text{\AA})^3}{\text{cm}^3}$$

$$= 4.353 \text{ gramos/cm}^3$$

## II.5 RELACION EXISTENTE ENTRE LA COMPOSICION $x$ Y LA FRACCION MOLAR DE LOS COMPONENTES DE LA SOLUCION SOLIDA

Si continuamos, con el ejemplo de la solución sólida  $Ti_{1-3x}Zn_xNb_{2x}O_2$ , tenemos que la fracción molar  $X$  de cada uno de los componentes es:

$$X_{\text{Nb}} = \frac{\text{No. de moles de Nb}}{\text{No. de moles totales}} = \frac{2x}{2 + 2x + x + (1-3x)} = \frac{2x}{3}$$

$$X_{\text{Zn}} = \frac{\text{No. de moles de Zn}}{\text{No. de moles totales}} = \frac{x}{2 + 2x + x + (1-3x)} = \frac{x}{3}$$

$$X_{\text{Ti}} = \frac{\text{No. de moles de Ti}}{\text{No. de moles totales}} = \frac{1-3x}{2 + 2x + x + (1-3x)} = \frac{1-3x}{3}$$

## II.6 SOLUCIONES SOLIDAS

Cuando ocurren mezclas homogéneas de dos o más clases en el estado sólido, se les conoce como soluciones sólidas. Estas soluciones cristalinas son bastante comunes y equivalentes a las de forma líquida y gaseosa, pues las proporciones de los componentes se pueden variar dentro de los límites fijados; además, el término disolvente se refiere a la forma atómica más abundante y el soluto a la menos abundante.

Las soluciones sólidas ocurren de dos maneras. La primera se conoce como solución sólida sustitucional. En este caso, ocurre una sustitución directa de un tipo de átomo por otro, de manera que los átomos de soluto penetran en el cristal para tomar posiciones ocupadas normalmente por átomos disolventes. En la Fig. 22 se presentan esquemáticamente los dos tipos de solución. En la Fig. 22(A) se presenta una muestra conteniendo dos clases de átomos (Cu y Ni). El otro tipo de solución sólida se muestra en la Fig. 22(B). Aquí el átomo de soluto (carbono) no desplaza a un átomo disolvente, sino que penetra, más bien, en uno de los agujeros, o intersticios, entre los átomos disolventes (hierro).

El tipo de solución sólida que se expone en esta tesis es una solución sólida sustitucional. Las condiciones para que estas soluciones se realicen son las siguientes:

1.- Debe existir un balance de carga entre los cationes, por ejemplo si el titanio del  $TiO_2$  es substituido por el litio y niobio, el intercambio de cationes es:

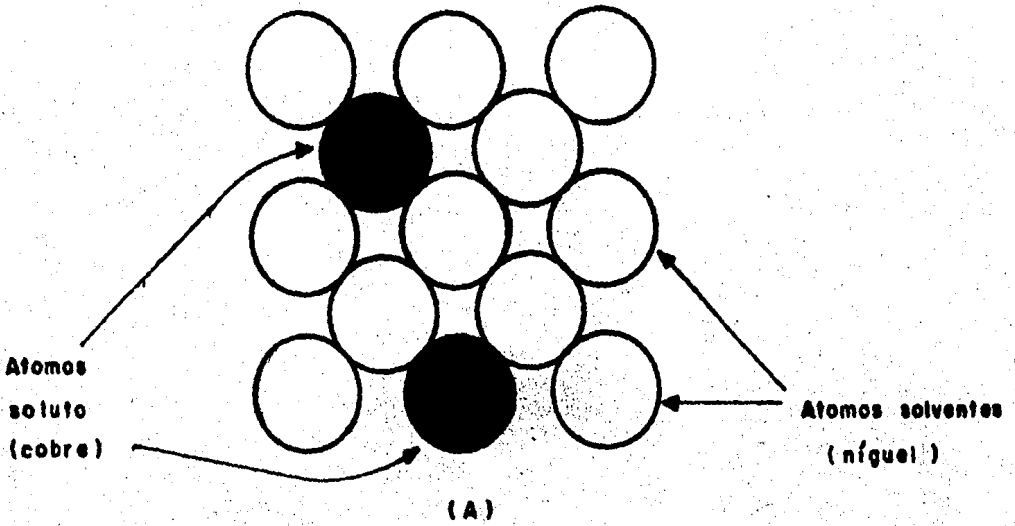
$$4Ti^{4+} \rightleftharpoons Li^+ + 3Nb^{5+}$$

Donde se observa un balance de cargas positivas

2.- El número de cationes substituidos debe ser igual al número de cationes substitutos.

3.- Los cationes substituyentes deberán tener el mismo número de coordinación que el que tiene el átomo que van a substituir. En este caso el número de coordinación del titanio es seis.

4.- La distancia catión oxígeno deberá permanecer casi constante después de la substitución. En este caso la distancia titanio oxígeno es aproximadamente  $2^{\circ}A$ .



Solución sólida sustitucional

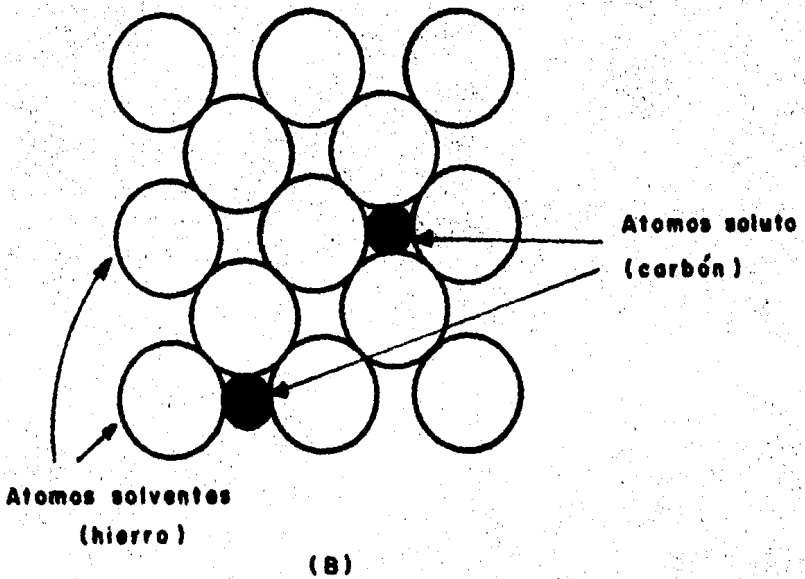


Fig. 22. Solución sólida intersticial.



### III - PARTE EXPERIMENTAL

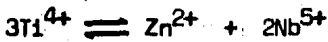
Como materiales iniciales se usaron:  $TiO_2$  (Baker, 99.2%),  $Li_2CO_3$  (Baker, grado reactivo),  $Ta_2O_5$  (Ventron, 99%),  $Sb_2O_5$  (Koch-light, 99.9%),  $MgCO_3$  (Baker, grado reactivo),  $ZnO$  (Baker, purificado).

Se pasaron aproximadamente 10 gramos de reactivos para preparar cada muestra, se mezclaron los reactivos con acetona, en un mortero de ágata durante 10-15 minutos. La mezcla se colocó dentro de un crisol de platino y éste dentro de una mufla Thermoline o en un horno Lindberg, con controladores de temperatura. El tratamiento se efectuó en un intervalo de temperaturas de 900-1300°C de 1 a 25 días hasta completar la reacción.

En el caso de las muestras  $TiO_2-LiCO_3-Sb_2O_5$ ,  $TiO_2-MgCO_3-Nb_2O_5$ ,  $TiO_2-MgCO_3-Ta_2O_5$ , se les dio un tratamiento inicial de 600-700°C aproximadamente por seis horas para expeler  $CO_2$ . El análisis e identificación del compuesto se realizó usando un difractómetro de rayos X para polvos Siemens D 500 radiación  $K_{\alpha}$  de Cu, los espectros se corrieron entre los valores de  $2\theta$  de 2 a 70°, con una velocidad de papel de  $1 \text{ cm min}^{-1}$  y de  $1^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$  para el goniómetro. Para la medición exacta de los parámetros de la celda la velocidad del papel fue de  $2 \text{ cm min}^{-1}$  y la del goniómetro de  $1/2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$ . Se usó también un estándar interno de cuarzo para evitar errores ocasionados en el difractómetro de rayos X tales como fallas mecánicas, montaje de la muestra y sincronización del graficador. Las densidades se midieron en un picnómetro, usando como líquido de desplazamiento tetracloruro de carbono grado reactivo.

La cantidad de reactivos que se deberán pesar para la preparación de cada muestra se calculó de la manera siguiente:

Si se toma por ejemplo el sistema  $TiO_2-ZnO-Nb_2O_5$ , el mecanismo propuesto para la formación de la solución sólida es:



De donde se obtiene la fórmula:  $Ti_{1-3x}Zn_xNb_{2x}$ ,

cambiando los subíndices por factores,

$$(1-3x) Ti = (x) Zn + (2x) Nb$$

$$(1-3x) TiO_2 = (x) ZnO + \frac{(2x)}{2} Nb_2O_5$$

substituyendo los pesos moleculares de cada compuesto se tiene:

$$(1-3x) (79.898) = (x) (81.38) + (x) (265.812)$$

substituyendo  $x = 0.025$

$$82.5854 = (1-3(0.025)) (79.898) + (0.025) (81.38) + (0.025) (265.812)$$

$$10 = 8.949 + 0.2464 + 0.847$$

Se deben pesar, por lo tanto, 8.949 gramos de  $TiO_2$ , 0.2464 gramos de  $ZnO$ , y 0.8047 gramos de  $Nb_2O_5$ , para una composición de  $x = 0.025$ .

#### Determinación de la densidad

El método por el cual se determinó la densidad de las muestras implica el uso de un picnómetro.

El picnómetro se pesa vacío, después se le agrega la muestra sólida en forma de polvo fino a la que se determinará la densidad; mediante la diferencia de estos pesos se obtiene el peso del sólido  $W_s$ . La cantidad de muestra que se pesó fue de aproximadamente cuatro gramos. Al picnómetro con la muestra sólida se le añade un líquido de densidad conocida, sin llenarlo, en este caso el líquido que se usó fue tetracloruro de carbono. Posteriormente, el

picnómetro sin tapadera se coloca en un desecador al vacío hasta remover todo el aire atrapado por el sólido, teniendo control en la presión se provoca una diferencial de ésta, entre el desecador y el picnómetro, causando que el aire que contiene la muestra salga del picnómetro. Cuando se ha removido todo el aire y la temperatura del picnómetro se ha equilibrado con la del medio ambiente, se tapa y se llena con el líquido de densidad conocida hasta el capilar, se pesa y se obtiene  $W_3$ . El picnómetro se lava, y se llena con tetracloruro de carbono hasta el capilar, se pesa y se obtiene  $W_4$ .

Cálculos:

El peso de la muestra sólida está dado por

$$W_s = W_2 - W_1$$

Donde  $W_1$  es el peso del picnómetro vacío, y  $W_2$  el peso del picnómetro más la muestra.

El volumen de tetracloruro de carbono contenido en el picnómetro es

$$V_1 = W_4 / \rho_L$$

Donde  $\rho_L$  es la densidad del tetracloruro de carbono y  $W_4$  es el peso del picnómetro lleno de tetracloruro de carbono hasta el capilar.

$V_2$ , el volumen de tetracloruro de carbono cuando el picnómetro contiene la muestra sin aire y está lleno hasta el capilar es

$$V_2 = (W_3 - W_s) / \rho_L$$

$W_3$  es el peso del picnómetro que contiene la muestra sin aire y está lleno hasta el capilar con tetracloruro de carbono,  $W_s$  el peso de la muestra sólida.

La densidad se obtiene:

$$\rho_s = w / (v_1 - v_2)$$

$(v_1 - v_2)$  es el volumen de la muestra sólida.

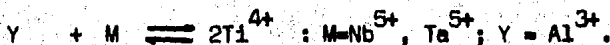
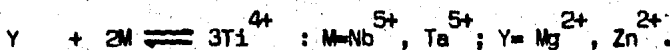
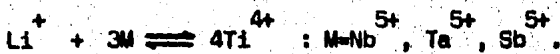
$\rho_s$  es la densidad de la muestra sólida.

#### IV - RESULTADOS Y DISCUSION

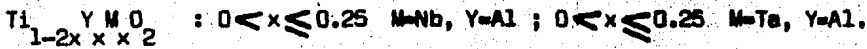
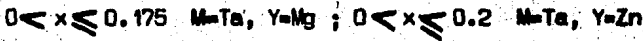
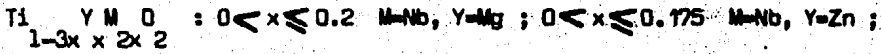
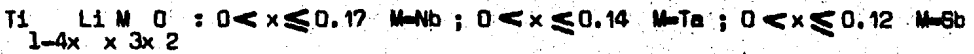
Las nuevas soluciones sólidas derivadas del rutilo, se prepararon por reacción en estado sólido de los óxidos de los elementos correspondientes. Las soluciones sólidas preparadas se encuentran en las líneas binarias entre el rutilo y los siguientes compuestos;  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$ , " $\text{LiSb}_3\text{O}_8$ ",  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{AlNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{AlTa}_2\text{O}_6$ , que en algunos casos son compuestos hipotéticos señalados entre comillas. La composición de una de las soluciones sólidas, en el sistema  $\text{TiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  se muestra en la Fig. 23; la solución sólida cubre una gran parte de la unión  $\text{TiO}_2\text{-LiNb}_3\text{O}_8$ . Las soluciones sólidas se caracterizaron por medio de su patrón de difracción de rayos X, comparándose los diagramas de difracción de las soluciones sólidas con el del rutilo puro y observando cambios significativos en la posición de los máximos de difracción para valores altos de  $2\Theta$ . A partir de las posiciones de los máximos con índices de Miller 002 y 310 de los diagramas de difracción de rayos X de las muestras en polvo, se determinaron los parámetros  $a$  y  $c$  de la celda unitaria tetragonal como una función de la composición de acuerdo con la siguiente ecuación,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Las mediciones experimentales de las densidades confirmaron los mecanismos propuestos para la formación de las soluciones sólidas; los mecanismos son los siguientes:



Las fórmulas de las soluciones sólidas que resultan de los mecanismos anteriores y los intervalos de composición en que existen las soluciones sólidas son:



Los resultados de la variación de los parámetros de la celda unitaria y las densidades teórica y experimental como una función de la composición se muestran en las Figs. 24-27. Los parámetros de la red varían linealmente con la composición considerando el error experimental, y excepto cuando el aluminio es uno de los cationes que substituye al titanio del rutilo, en los siete sistemas restantes los parámetros aumentan con el incremento de x. Sin embargo, mientras que la expansión de la celda unitaria en los sistemas  $\text{TiO}_2\text{-LiNb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$ ,  $\text{AlNb}_3\text{O}_9$ ,  $\text{AlTa}_3\text{O}_9$  es isotrópica como se muestra por la constancia del cociente  $\frac{c}{a}$ , en los sistemas  $\text{TiO}_2\text{-LiSb}_3\text{O}_8$ ,  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZrNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgTa}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZnTa}_2\text{O}_6$  la expansión de  $a$  es mayor que la de  $c$  y consecuentemente, el valor de  $\frac{c}{a}$  se incrementa con x. Los valores de la densidad experimental, son generalmente 1% menores que los valores teóricos calculados por los mecanismos de substitución, esto se muestra en las Tablas 2-3 y en las Figs. 24-27. Este es un efecto común en la medición de las densidades de polvos, usando desplazamiento de líquido, y se atribuye a la dificultad en eliminar el aire residual atrapado sobre la superficie de las partículas. Por ello, aparece un error constante de 1 a 3% en todos los valores de las densidades.



Sin embargo, el resultado importante, es que los datos obtenidos experimentalmente de las mediciones de las densidades son aproximadamente paralelos a las líneas teóricas, indicando con esto la congruencia de los mecanismos — propuestos para la formación de las soluciones sólidas. Las estructuras cristalinas de las soluciones sólidas no se conocen en detalle, pero puesto que el número total de cationes permanezca constante, es muy probable que sean soluciones sólidas sustitucionales sobre los sitios octaédricos de la estructura del rutilo.

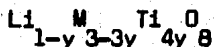
Es razonable pensar que el incremento de  $a$  y  $c$  producirá un incremento en las longitudes de enlace de los octaedros  $LiO_6$  y  $Mo_6$  ( $M = Nb, Ta, Sb, Zn, Mg$ ) comparado con el octaedro  $TiO_6$ . Así, los radios octaédricos de  $Li^+$ ,  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$  son todos un poco mayores que el de  $Ti^{4+}$  y la substitución completa de  $Ti^{4+}$  por  $Nb^{5+}$  y  $Li^+$  o  $Ta^{5+}$  y  $Li^+$ , Figs. 28 y 29 extrapoladas a  $x = 0.25$  conducirán a un incremento en los parámetros de la celda unitaria y longitud de enlace promedio de 3 a 4%.

El caso de las soluciones con aluminio es diferente, pues el promedio de los radios octaédricos de  $Nb^{5+}$  y  $Al^{3+}$  o  $Ta^{5+}$  y  $Al^{3+}$  son semejantes al de  $Ti^{4+}$ , por esta razón en estos dos sistemas no existe incremento en los parámetros  $a$  y  $c$  de la celda unitaria Figs. 33 y 36 causando también que en el sistema  $TiO_2-Nb_2O_5-Al_2O_3$  la solución sólida sea la más extensa, pues la substitución de los cationes se realiza más fácilmente.

En las presentes series de soluciones sólidas, el  $Ti^{4+}$  se reemplaza por una combinación de cationes monovalentes y pentavalentes.

En adición a las soluciones sólidas del rutilo, existen intervalos más

pequeños de solución sólida de  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  y  $\text{LiTa}_3\text{O}_8$  Fig. 23. Estas tienen el mismo mecanismo de reemplazamiento que las soluciones sólidas del rutilo y sus fórmulas pueden ser escritas,



Para  $\text{M} = \text{Nb}$ ,  $0 < y \leq 0.06$ ;  $\text{M} = \text{Ta}$ ,  $0 < y \leq 0.03$ . Parece razonable que estas soluciones sólidas se hayan formado puesto que la estructura del  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  (6), está formada por los octaedros  $\text{LiO}_6^{-11}$  y  $\text{NbO}_6^{-7}$ , pero colocados de una forma diferente que los octaedros  $\text{TiO}_6^{-8}$  en el rutilo.

Se han reportado previamente soluciones sólidas relacionadas con el  $\text{TiO}_2$  en las cuales el  $\text{Ti}^{4+}$  se reemplaza por una combinación de un catión divalente,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  y un catión pentavalente (7,8).

Los resultados que se exponen en esta tesis se encuentran en las referencias (9) y (13).

TABLA II

Sistema	Composición	c	a	Densidad teórica
TiZrNbO	0.025	2.9692	4.6062	4.3531
	0.050	2.9774	4.6182	4.4591
	0.075	2.9866	4.6289	4.5643
	0.100	2.9918	4.6440	4.6651
	0.125	3.0049	4.6550	4.7598
	0.150	3.0118	4.6632	4.8686
	0.175	3.0226	4.6767	4.9583
TiMgNbO	0.025	2.9598	4.6023	4.3201
	0.050	2.9774	4.6153	4.3573
	0.075	2.9869	4.6266	4.4083
	0.100	2.9950	4.6381	4.4602
	0.125	3.0047	4.6493	4.5095
	0.150	3.0106	4.6559	4.5723
	0.175	3.0245	4.6695	4.6130
TiAlNbO	0.025	2.9606	4.5967	4.2731
	0.050	2.9632	4.6023	4.2908
	0.075	2.9623	4.6004	4.3275
	0.100	2.9628	4.6001	4.3694
	0.125	2.9620	4.5948	4.4025
	0.150	2.9617	4.5927	4.4390
	0.175	2.9617	4.5895	4.4772
	0.200	2.9622	4.5911	4.5054
	0.250	2.9643	4.5887	4.5709

TABLA III

Sistema	Composición	c	a	Densidad teórica
TiZnTaO	0.025	2.9702	4.6040	4.5880
	0.050	2.9788	4.6172	4.9193
	0.075	2.9874	4.6231	5.2614
	0.100	2.9956	4.6384	5.5776
	0.125	3.0049	4.6488	5.8981
	0.150	3.0109	4.6579	6.2237
	0.200	3.0337	4.6829	6.8188
TiMgTaO	0.025	2.9670	4.6007	4.5451
	0.050	2.9768	4.6117	4.8265
	0.075	2.9896	4.6275	5.0877
	0.100	2.9939	4.6348	5.3773
	0.125	3.0104	4.6504	5.6210
	0.150	3.0109	4.6504	5.9294
	0.175	3.0198	4.6628	6.1870
TiAlTaO	0.025	2.9606	4.5935	4.3960
	0.050	2.9622	4.5943	4.5409
	0.075	2.9617	4.5927	4.6939
	0.100	2.9638	4.5935	4.8378
	0.125	2.9628	4.5919	4.9919
	0.250	2.9665	4.5863	5.7437

Fig. 23

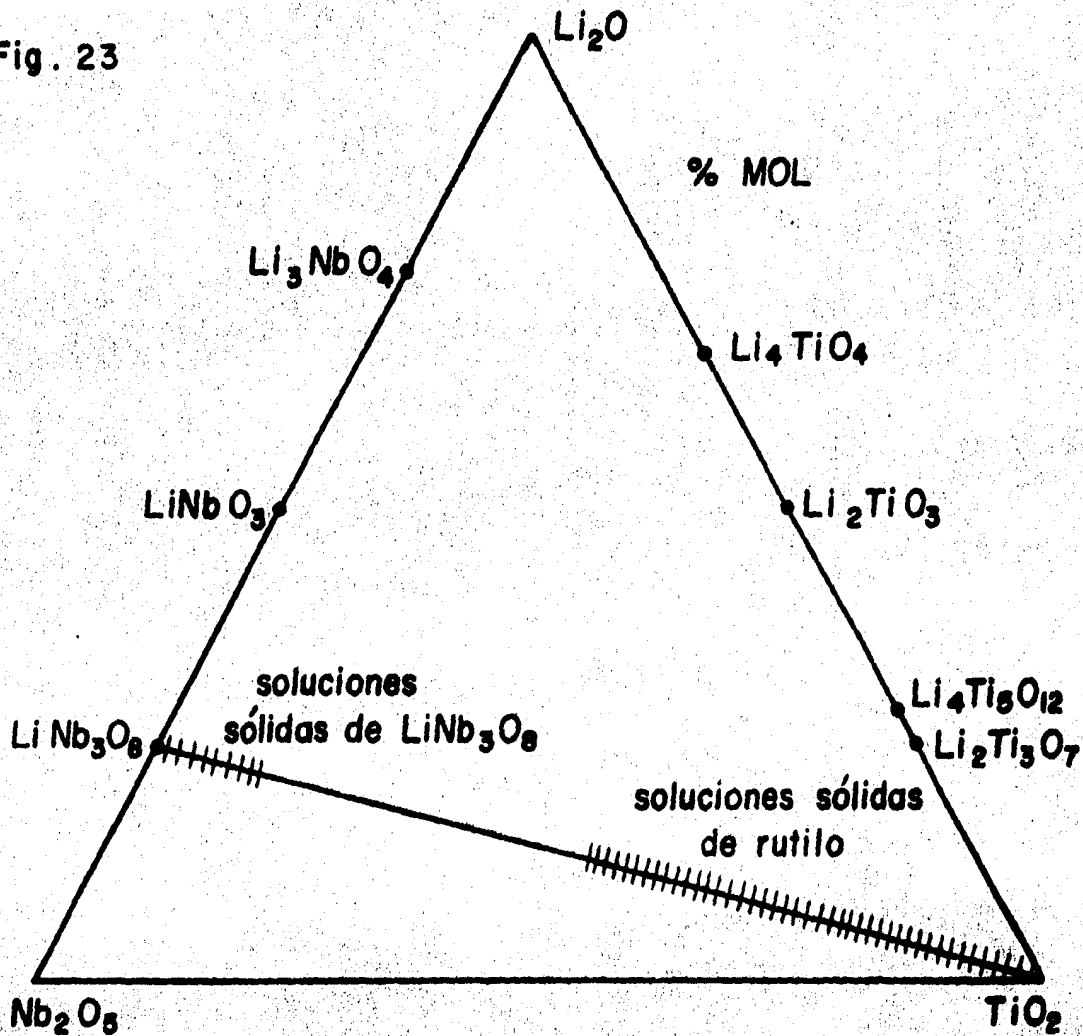
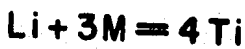


Fig. 24

D  
g cm<sup>3</sup>



— teórica

○, ● experimental

M = Ta

M = Sb

M = Nb

x

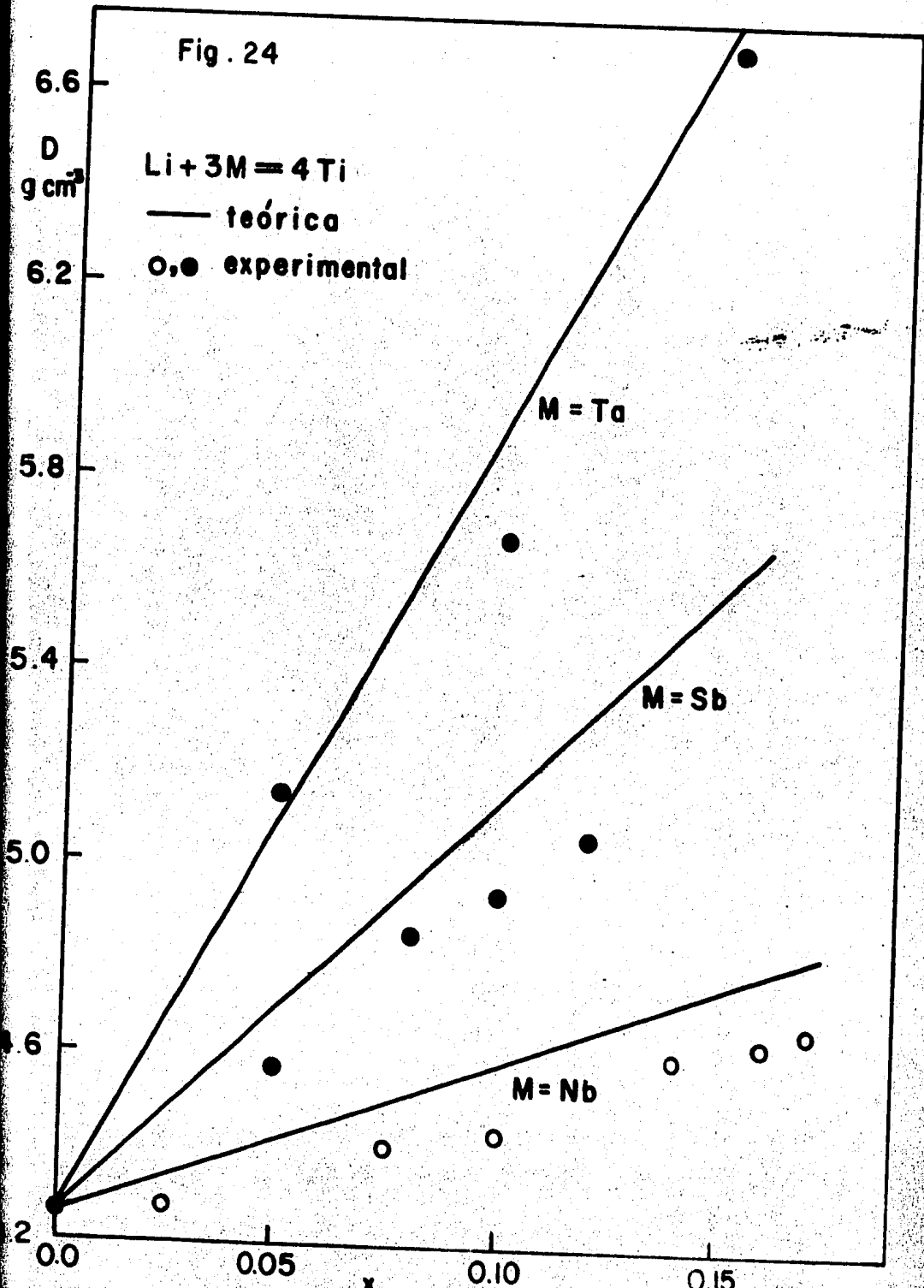
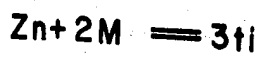


Fig. 25



— teórica

• experimental

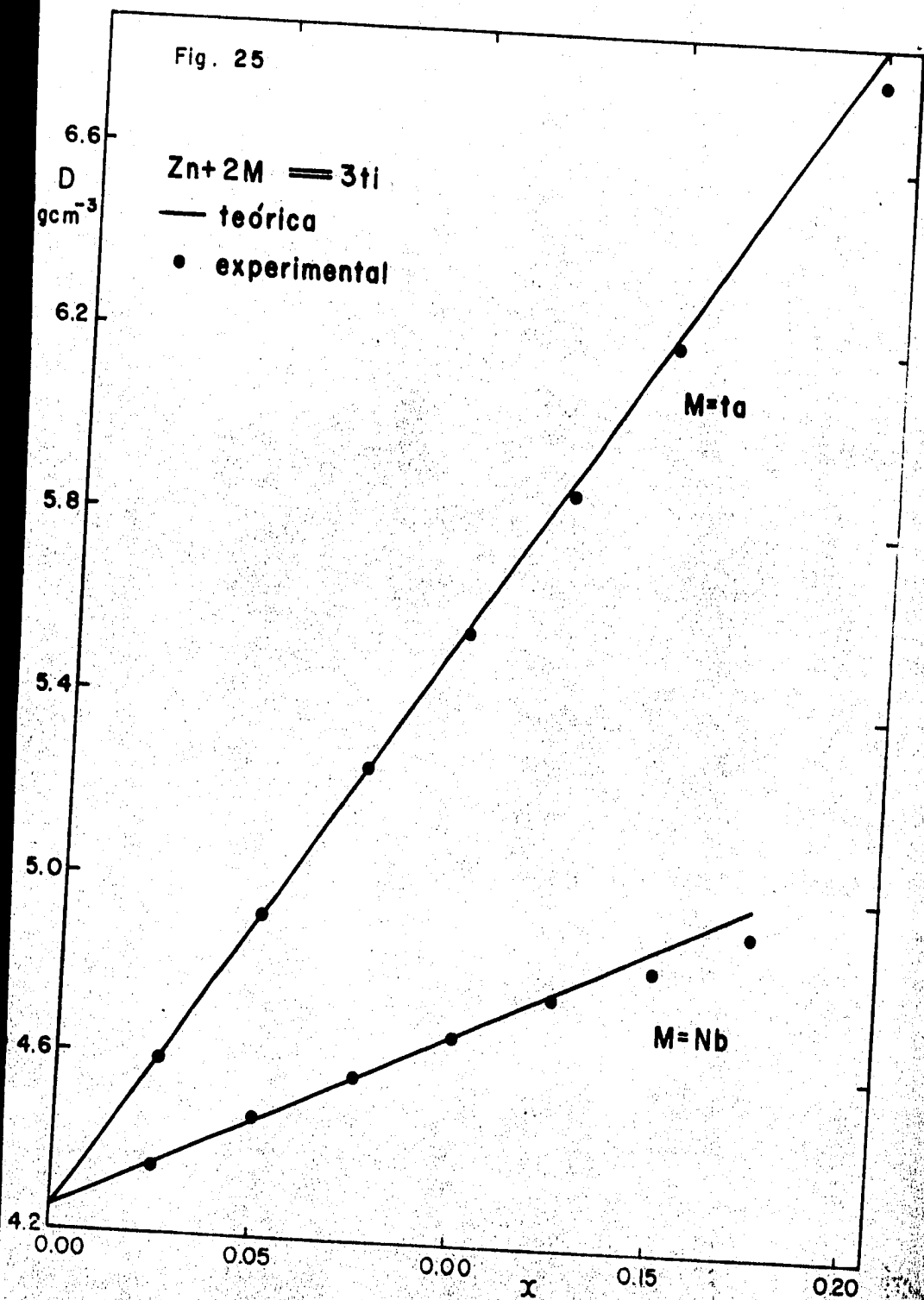


Fig. 26

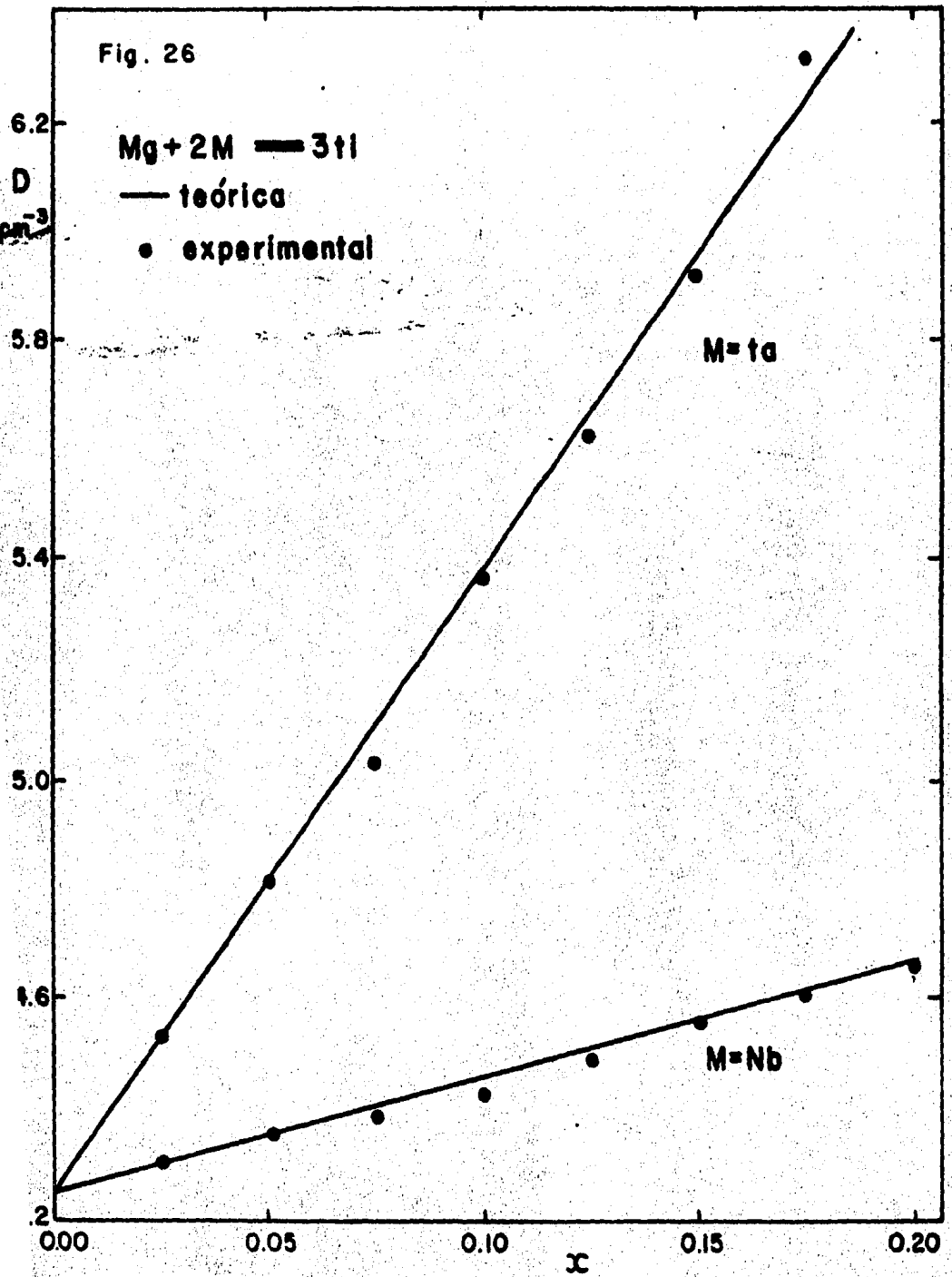




Fig. 27

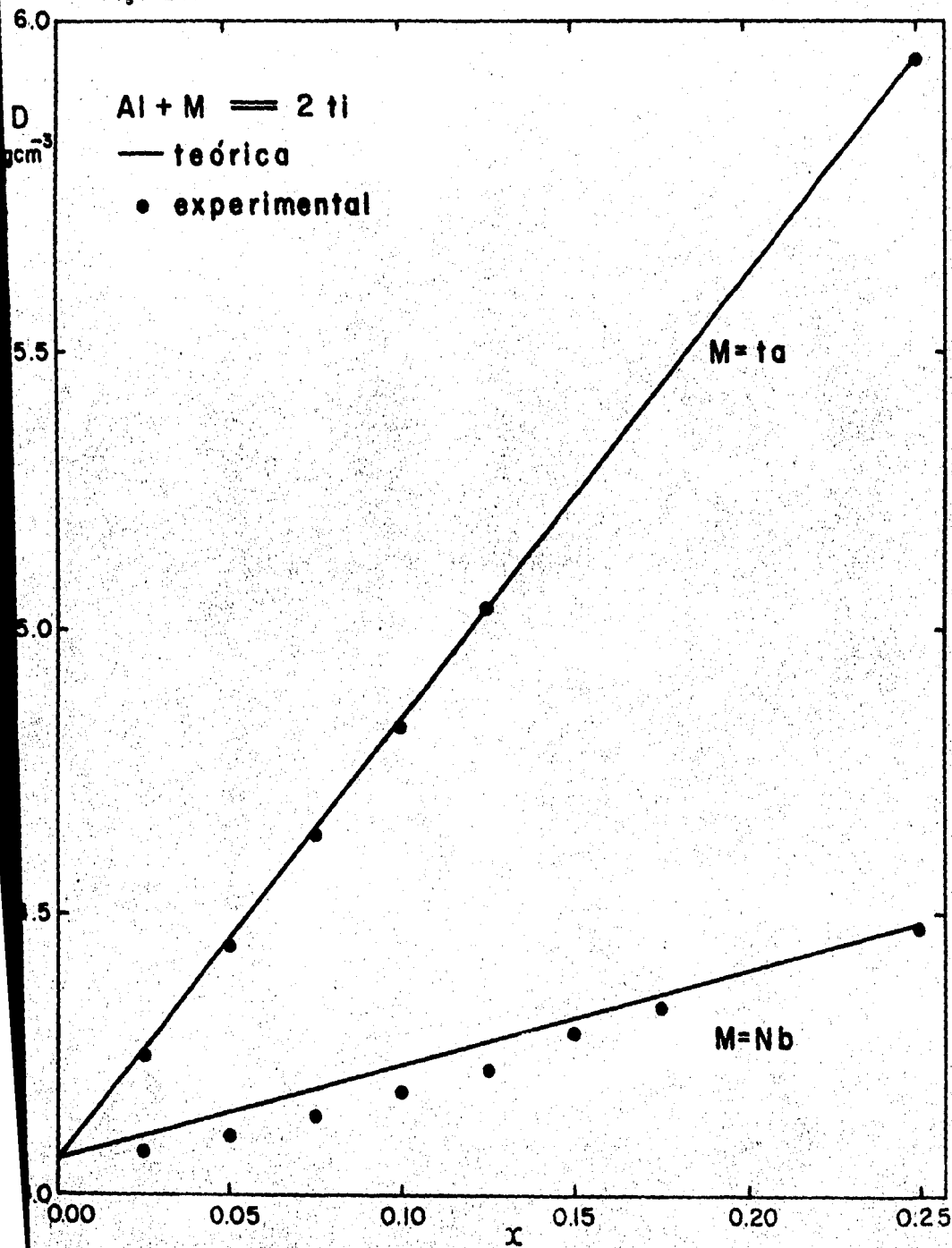


Fig. 28

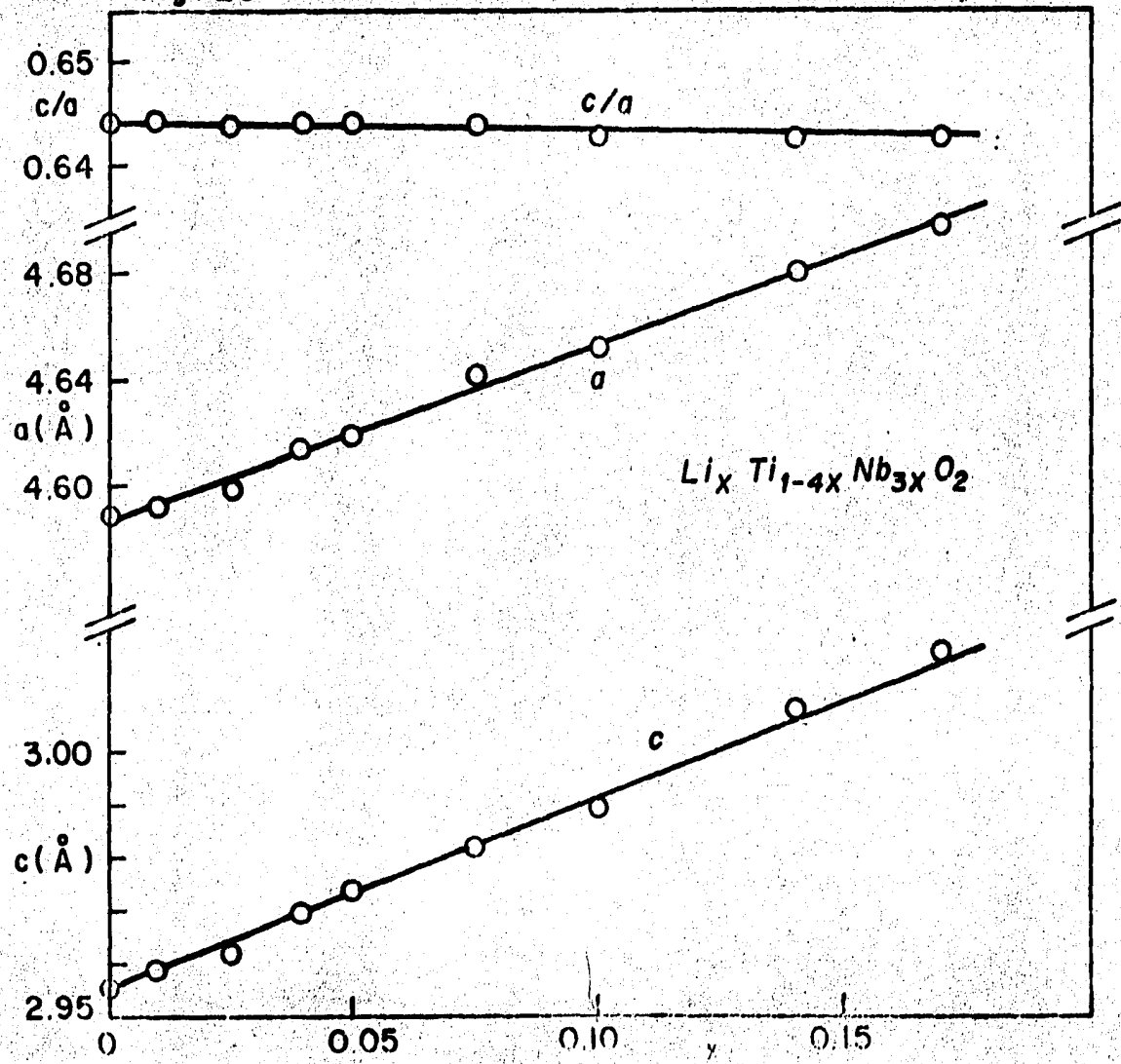


Fig. 29

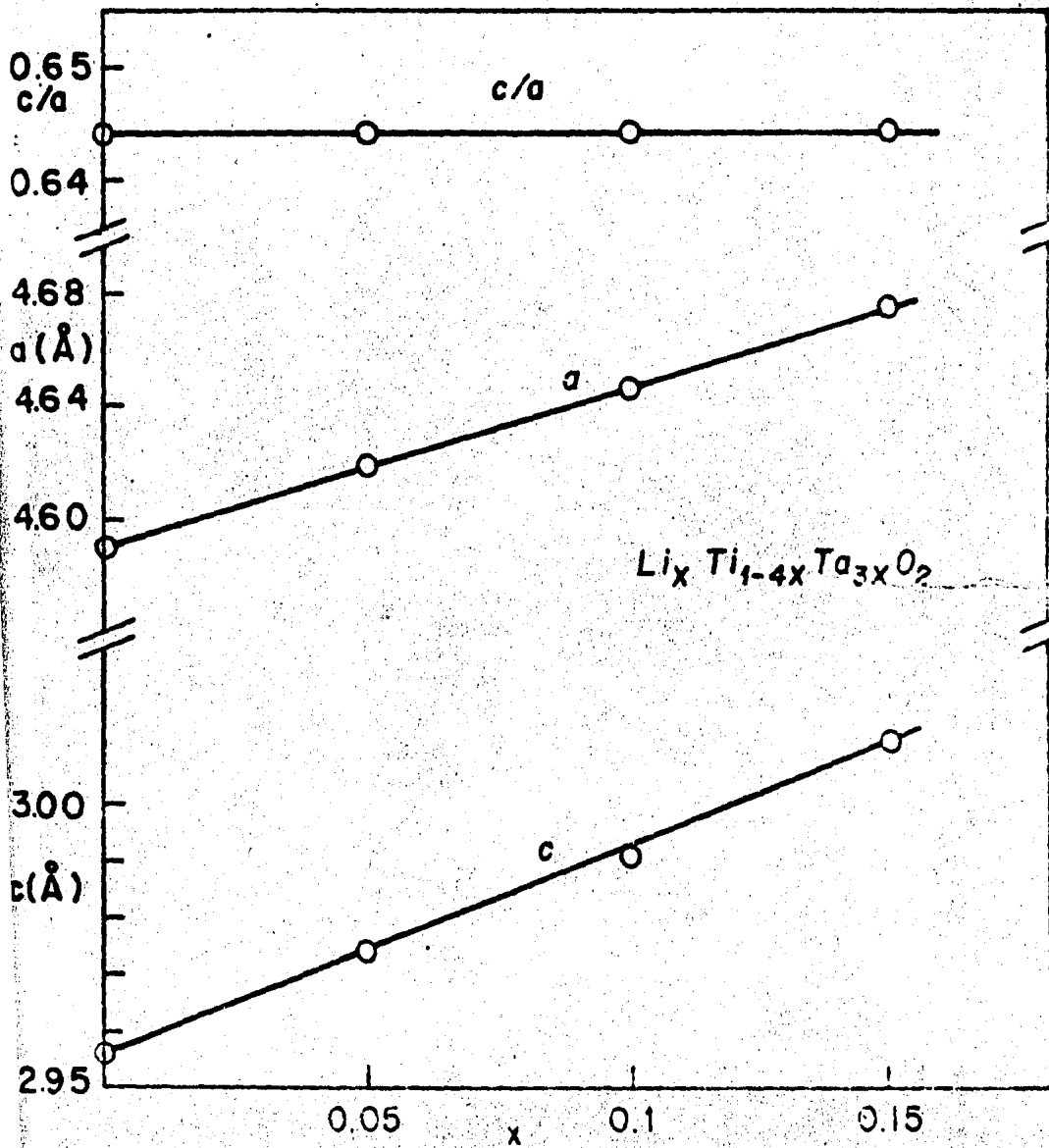


Fig. 30

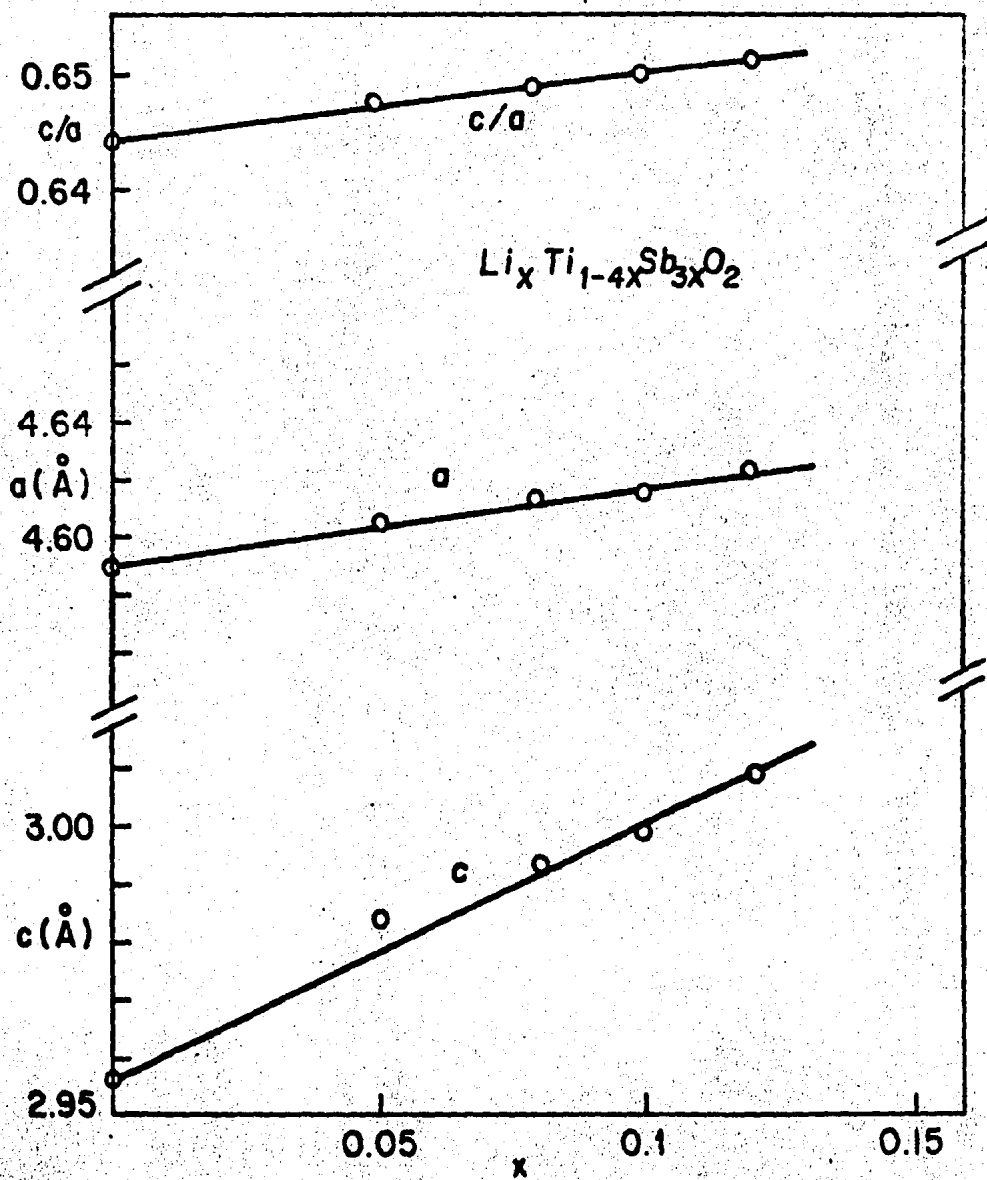
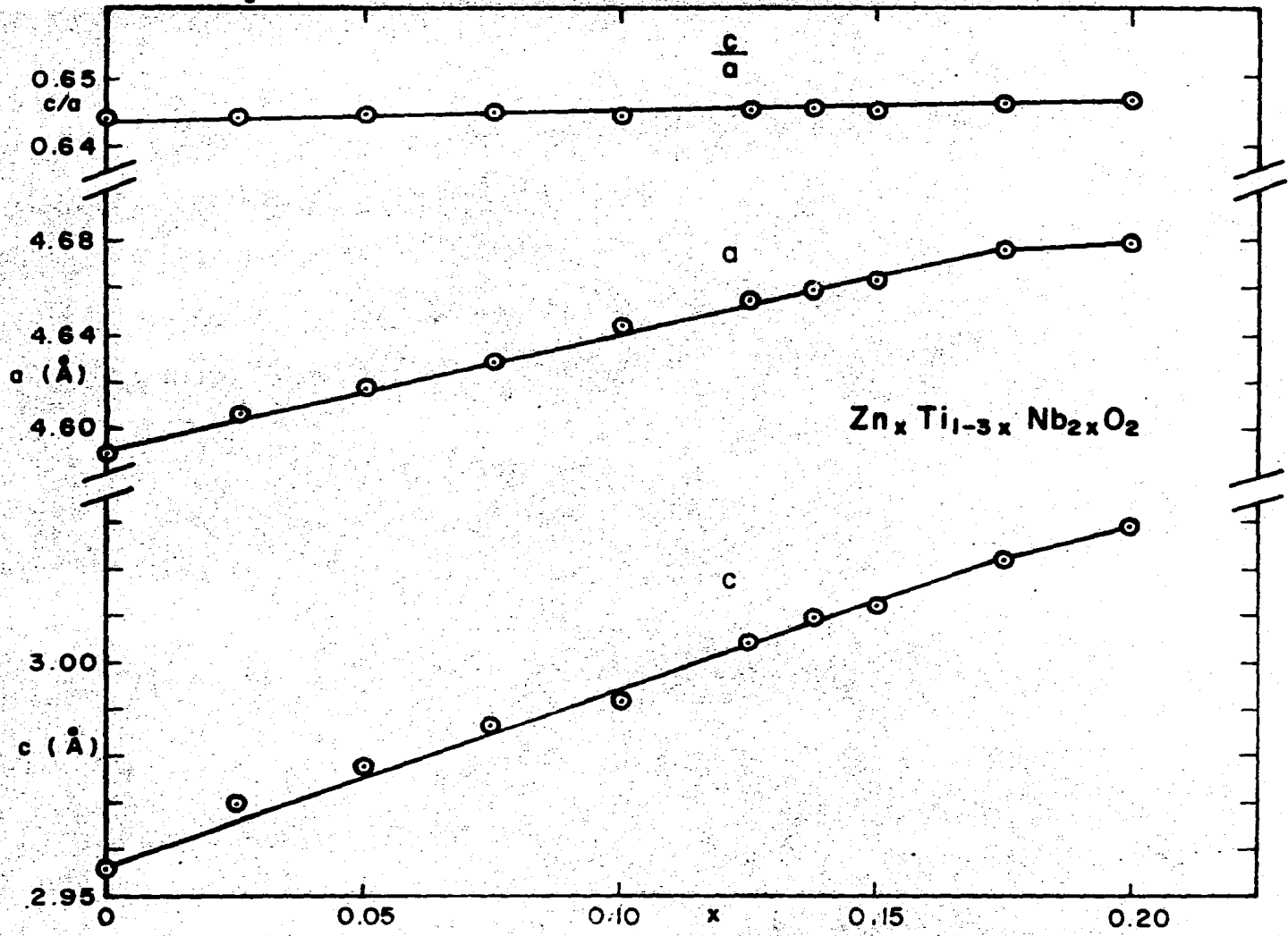


Fig. 6



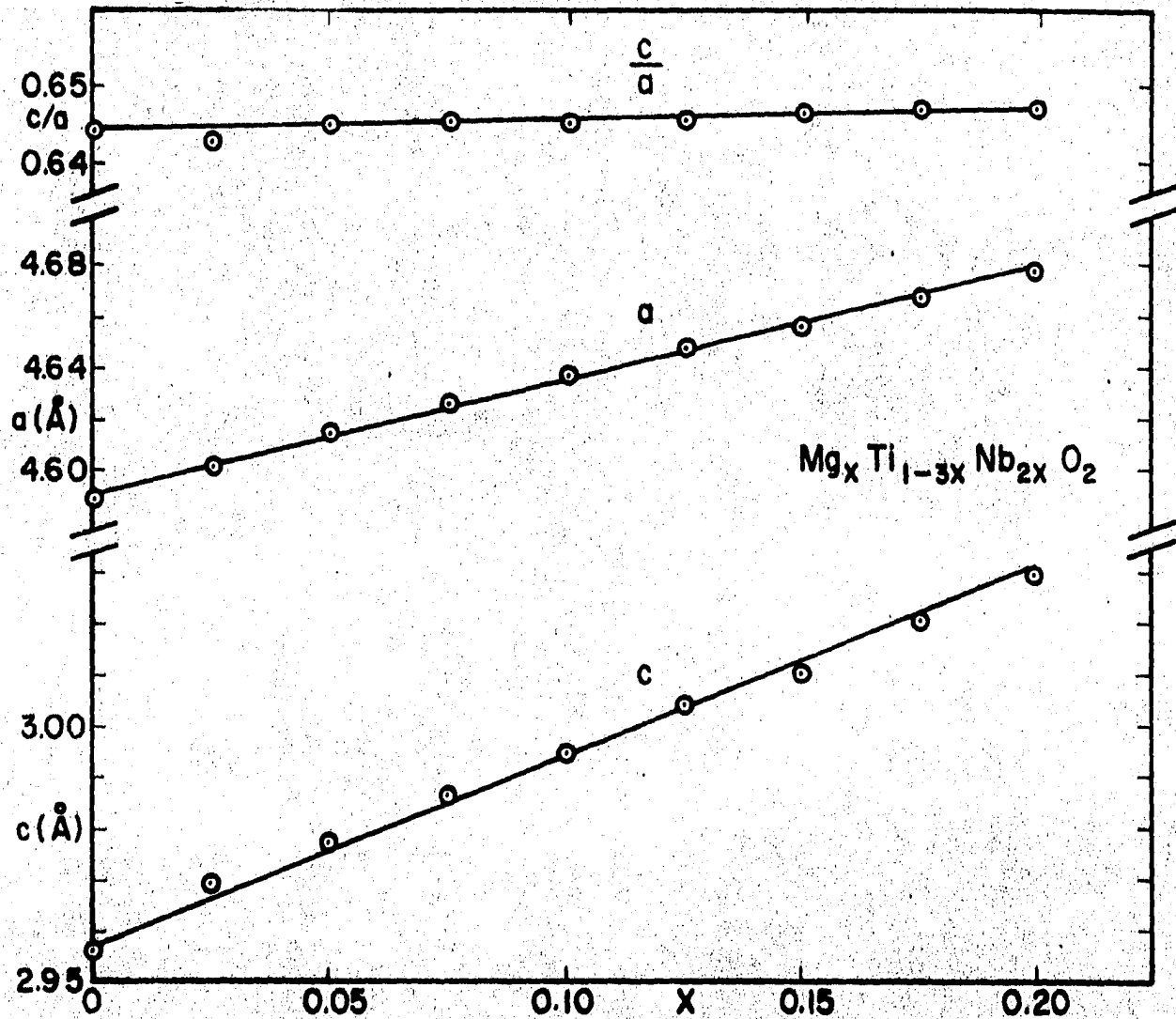


Fig. 33

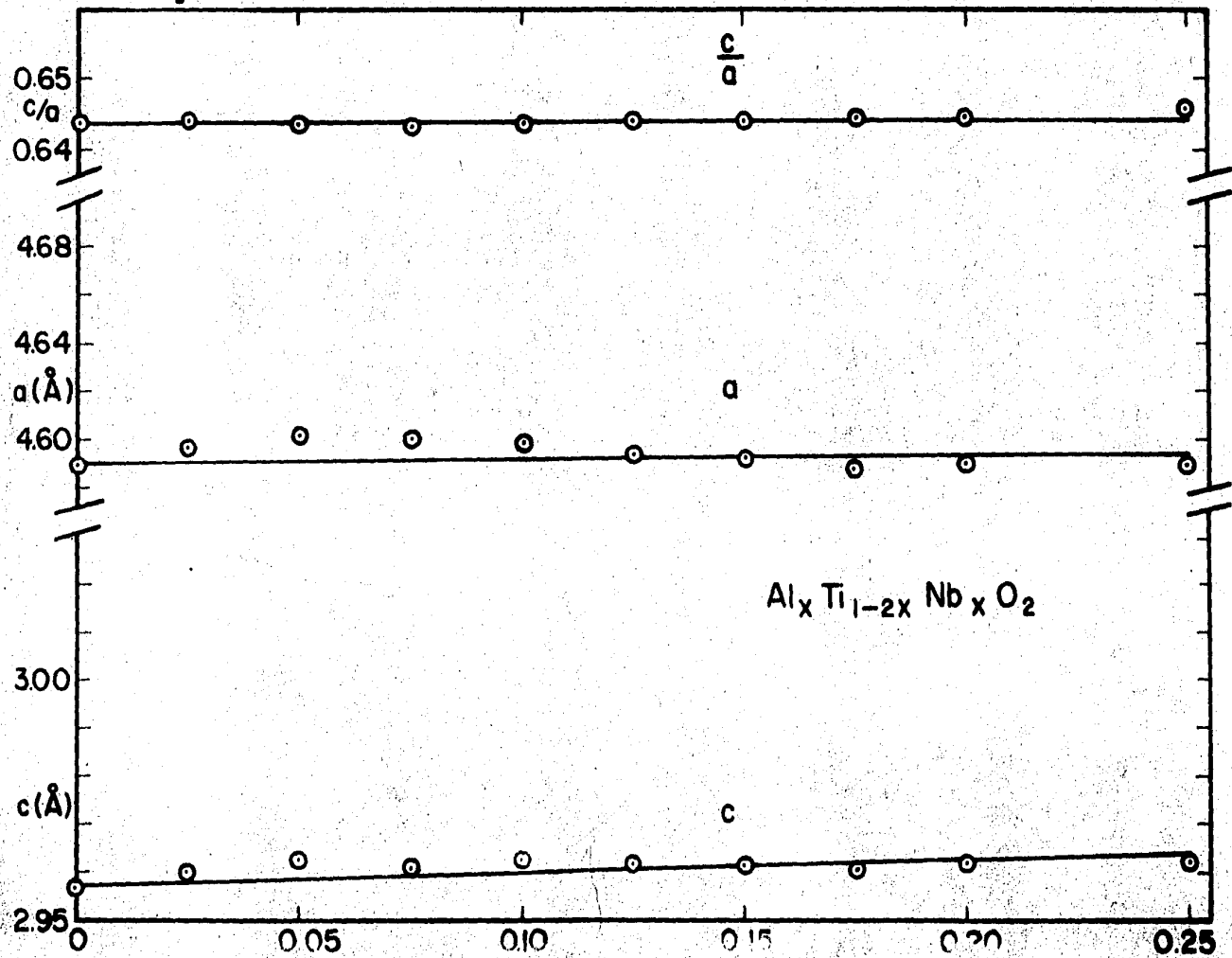


Fig. 34

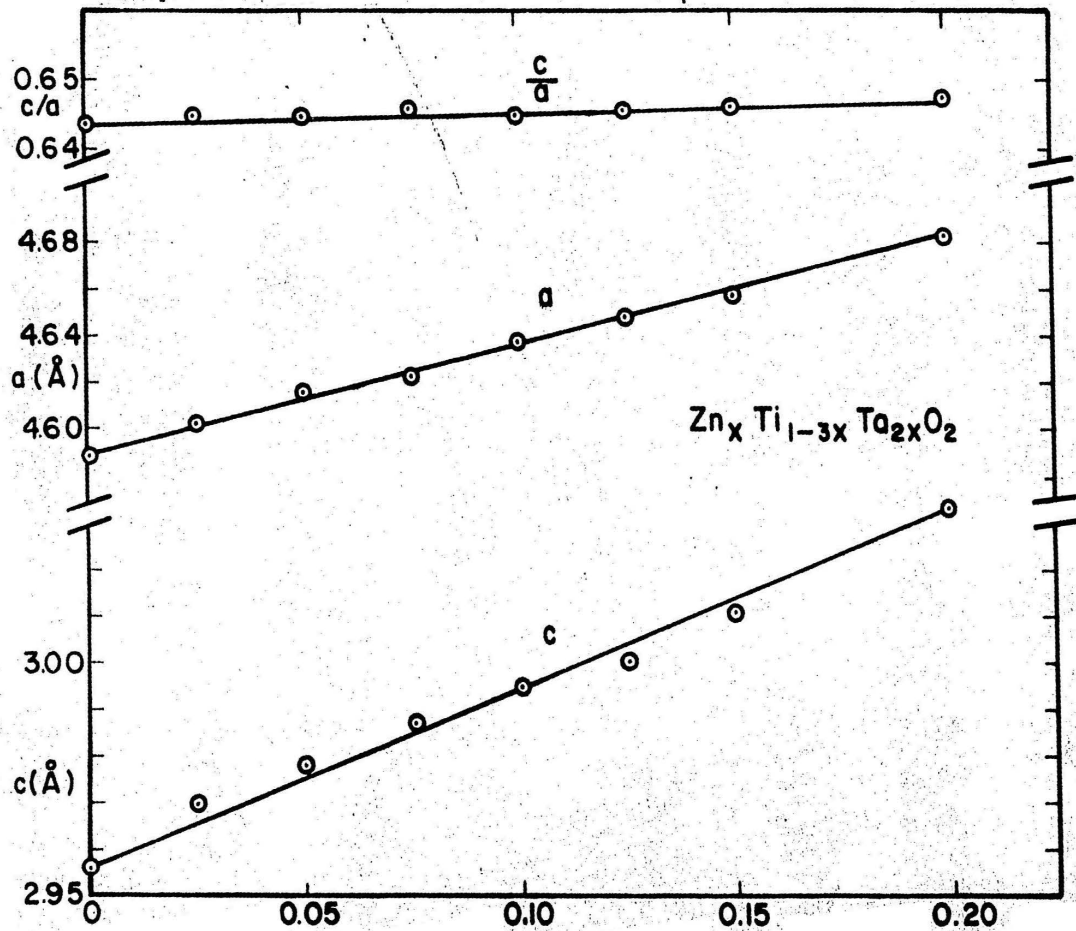




Fig. 35

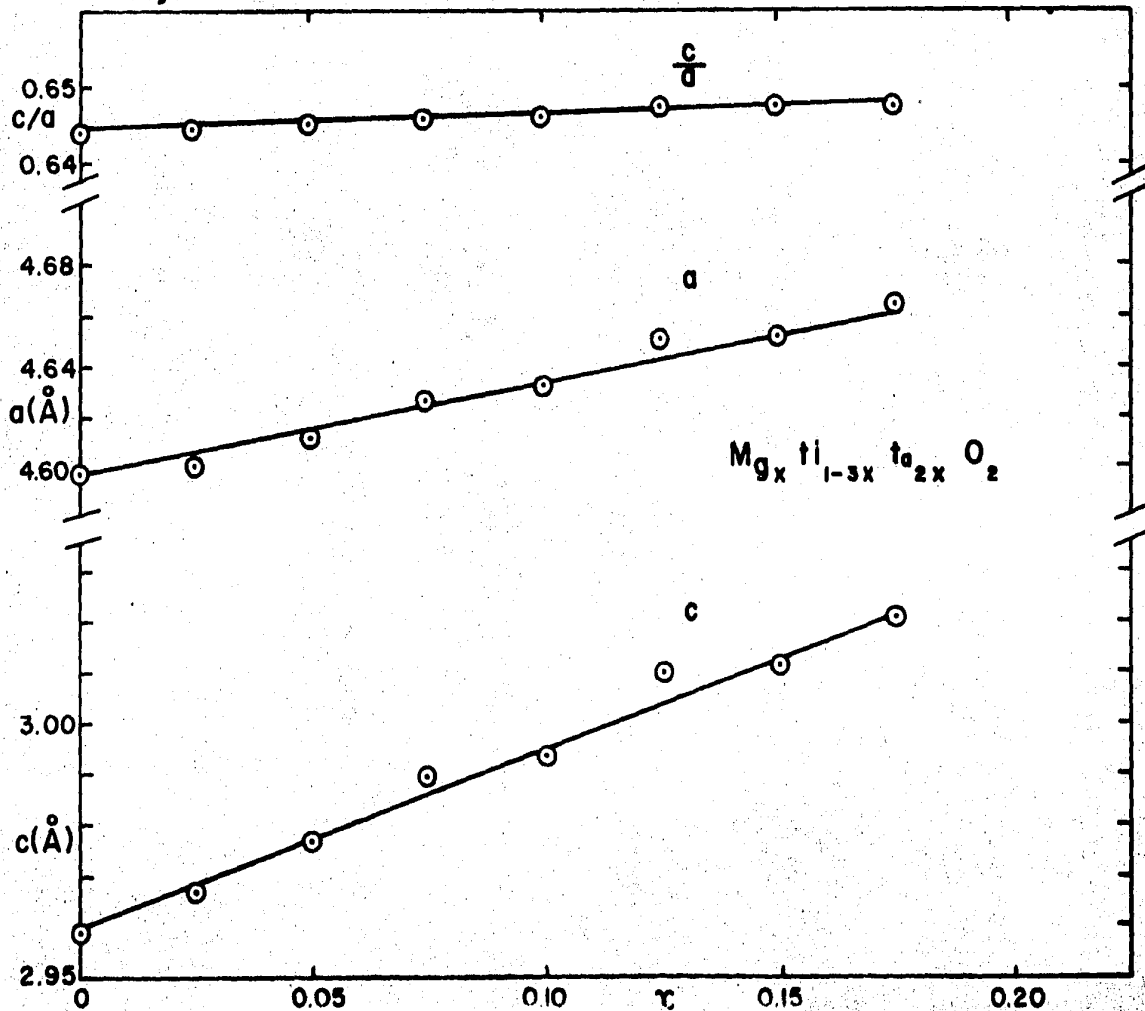
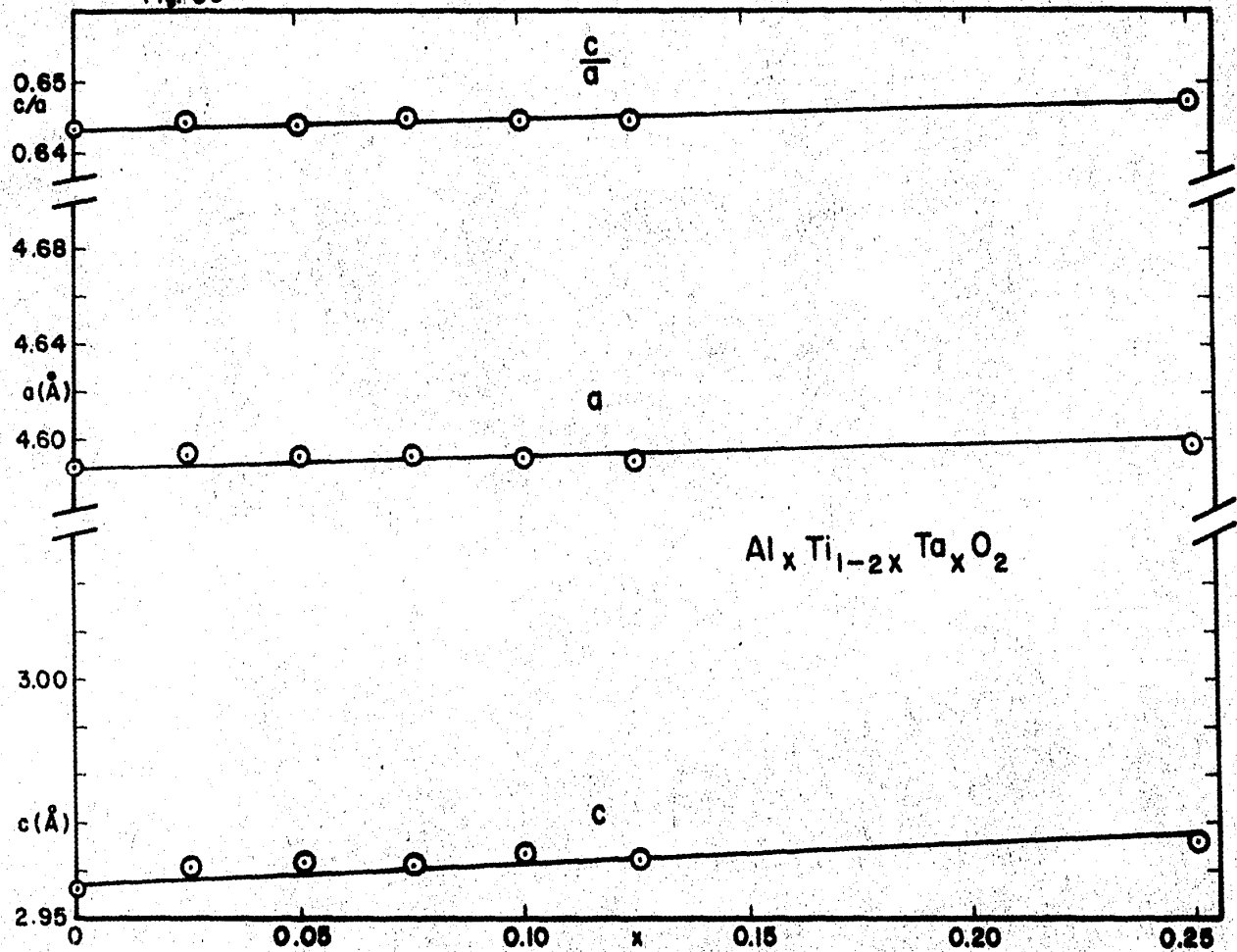


Fig. 36



V - CONCLUSIONES

1. Se encontraron nueve series de soluciones sólidas del rutilo, en las cuales el  $Ti^{4+}$  se reemplaza por la combinación de:

1.1  $Li^+$  con los cationes  $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ,  $Sb^{5+}$ .

1.2  $Nb^{5+}$  y  $Ta^{5+}$  con los cationes  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ .

2. Las fórmulas y los intervalos de composición de las soluciones sólidas son:

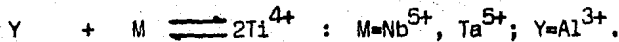
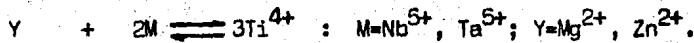
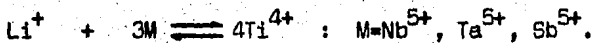
$Ti_{1-4x}Li_xM_3O_2$  :  $0 < x \leq 0.17$   $M=Nb$  ;  $0 < x \leq 0.14$   $M=Ta$  ;  $0 < x \leq 0.12$   
 $M=Sb$

$Ti_{1-3x}Y_xM_2O_2$  :  $0 < x \leq 0.2$   $M=Nb$ ,  $Y=Mg$  ;  $0 < x \leq 0.175$   $M=Nb$ ,  $Y=Zn$  ;  
 $0 < x \leq 0.175$   $M=Ta$ ,  $Y=Mg$  ;  $0 < x \leq 0.2$   $M=Ta$ ,  $Y=Zn$

$Ti_{1-2x}Y_xM_2O_2$  :  $0 < x \leq 0.25$   $M=Nb$ ,  $Y=Al$  ;  $0 < x \leq 0.25$   $M=Ta$ ,  $Y=Al$ .

3. Se obtuvo una variación congruente de los parámetros de celda unitaria en función de la composición.

4. Los mecanismos propuestos para la formación de las soluciones sólidas son:



5. Los resultados de densidad son consistentes con los mecanismos propuestos.

VI - BIBLIOGRAFIA

1. M Itakura, N. Nüzeki, H. Toyoda and H. Iwasaki, Jap. J. Appl. Phys., 6, 311 (1967).
2. D. W. Johnson and G.R. Miller, Ceram. Bull., 56 706 (1967).
3. A. Fujishima and K. Honda, Nature 238 38 (1972).
4. D.W. Murphy, R. J. Cava, S.M. Zahurek and A. Santoro, Solid State Ionics, 9/10 413 (1983).
5. L. Brohan and R. Marchand, Solid State Ionics, 9/10 419 (1983).
6. M. Lundberg, Acta Chem. Scand. 25 3337 (1971).
7. A. Grandin, M.M. Borel, C. Michel and B. Raveau, Mat. Res. Bull., 18 239 (1981).
8. B. Khazai, R. Kershaw, K. Dwight and A. Wold, Mat. Res. Bull., 16 655 (1981).
9. J.A. García, M.E. Villafuerte-Castrejón, J. Andrade, R. Valenzuela and A.R. West, Mat. Res. Bull., 19 649-654 (1984).
10. Robert E. Reed-Hill. PRINCIPIOS DE METALURGIA FISICA. Compañía Editorial Continental, S.A., México (1976), Pags. 17-23.
11. G. W. Castellan. FISIOQUIMICA. Fondo Educativo Interamericano, S.A., México, (1976), Pags. 641-644.
12. B. D. Cullity, ELEMENTOS DE DIFRACCION DE RAYOS X. Addison-Wesley Publishing, USA, (1978), Pags. 29-42.
13. J. Andrade, M.E. Villafuerte-Castrejón, R. Valenzuela and A.R. West, J.C.S. Chemical Comms. (Submitted), Enviado para publicación.