

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

25
2 ej



**SINTESIS
DE COMPUESTOS INORGANICOS
A BASE DE**



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
PRESENTA
MARIA DE LOURDES CHAVEZ GARCIA

1985



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.

CAPITULO I

RESUMEN

CAPITULO II

INTRODUCCION

A. OBJETIVOS

B. ANTECEDENTES

1. Oxidos
2. Sistemas binarios
3. Compuestos ternarios
4. diagramas de fases

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIONES

- i) Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$
- ii) $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (Fase P)
- iii) $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ (Fase Q)
- iv) Unión $\text{LiZrP}_2\text{O}_8-\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

CAPITULO V

CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

APENDICE

TABLA VI $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

VII $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

VIII $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$

IX $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$

C A P I T U L O I

RESUMEN

La síntesis de nuevos compuestos dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, tiene gran interés, en virtud del auge que se ha dado en los últimos años por diseñar estructuras tridimensionales de materiales cerámicos. Debido a su naturaleza cristalina existe un movimiento de iones dentro de ellos que les confiere propiedades muy importantes haciendo que sus usos y aplicaciones sean muy amplias y variadas.

Se conoce el sistema análogo a éste, que contiene Na_2O en lugar de Li_2O , existe la formación de varios compuestos y una serie de soluciones sólidas que presenten tan propiedades conductoras.

Se sintetizaron los compuestos $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ y $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ y una serie de composiciones entre esta unión. Se prepararon a partir de los óxidos correspondientes y de los compuestos binarios ZrP_2O_7 , Li_3PO_4 y Li_2ZrO_3 . Se emplearon diferentes métodos de reacción variando la velocidad de calentamiento y el tipo de enfriamiento en un intervalo de temperaturas desde 900°C hasta 1450°C .

Se caracterizaron las fases $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, a la cual se le llama fase P, la fase $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ llamada fase Q y otras fases de alta temperatura de Q las cuales se denominan como fases: T, T* y C, y dos fases más de Q de alta temperatura que no pudieron ser caracterizadas: Q' y Q".

Se encontraron una serie de soluciones sólidas de fórmula química $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$, $0 < x < 0.75$ en la fase P y la fase Q. Se obtuvo el diagrama de equilibrio de fases de $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZrO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ y el de la unión P-Q.

Se reportan los patrones de difracción de polvos de las nuevas fases estudiadas y su comportamiento térmico.

C A P I T U L O I I

INTRODUCCION

A. OBJETIVOS

Dentro de la química del estado sólido, la síntesis de nuevos compuestos es esencial debido a que una de las propiedades que presentan para el desarrollo tecnológico y de la investigación es, que la alta movilidad de sus iones produce una conducción de éstos de tal manera que los materiales se pueden utilizar en la construcción de baterías para los automóviles eléctricos, capacitores, celdas de combustión de alta temperatura, diversos dispositivos electrónicos, etcétera.

El interés de este trabajo ha sido el de sintetizar compuestos dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, ya que se sabe que el sistema análogo, utilizando Na_2O , presenta buenas propiedades eléctricas.

Si se considera que el litio es un ión más pequeño, se postula que el movimiento de ese ión será mayor dentro de la red cristalina $(\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12})^-$, propuesta para el $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ y la cual se conservará para el sistema con litio, tan solo existiendo un decrecimiento en el volumen de la celda unitaria (1,2). Por lo que en particular se pretende desarrollar los siguientes puntos:

- 1) Sintetizar nuevos compuestos dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$, determinando las condiciones óptimas de equilibrio dentro del diagrama de fases ternario.

- ii) Obtener soluciones sólidas y determinar el tipo de mecanismo, la composición y el intervalo de su formación.
- iii) Observar el comportamiento térmico de las fases y de las soluciones sólidas que se formen, así como las reacciones que ocurren por efectos de temperatura.
- iv) Observar el efecto de añadir un fundente, Li_2O y un compuesto vítreo como el P_2O_5 a un material refractario, que en este caso es el ZrO_2 .

Estos compuestos constituyen una parte de los sistemas electroquímicos del estado sólido, debido a que el movimiento de los iones dentro de las redes tridimensionales es tal, que produce el paso de la corriente eléctrica con una magnitud comparable a los valores obtenidos con los electrolitos líquidos como se puede observar en la Tabla I.

T A B L A I

(Conductividad) ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)		Electrolitos
10^{-2}	_____ 1	NaCl aq., H_2SO_4 , etc. en solución acuosa.
10^{-6}	_____ 1	Materiales cerámicos
10^{-10}	_____ 10^{20}	Aislantes, NaCl puro

Estos sistemas pueden almacenar energía eléctrica y son utilizados para:

- La construcción de baterías para automóviles eléctricos.
- Almacenaje de energía solar.
- Celdas de combustión de altas temperaturas.
- Celdas y generadores termoeléctricos.
- Diversos dispositivos electrónicos.
- Purificación de materiales, etcétera.

Este tipo de material se empezó a estudiar debido al transporte rápido de iones de Na^+ que existe en la β -alúmina, obteniéndose un valor de la conductividad de $0.25 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 300°C (2).

Inicialmente en la fabricación de estos compuestos se tuvieron varios problemas debido a la volatilidad del Na_2O y el carácter refractario del Al_2O_3 que entorpecía la fabricación de las membranas cerámicas. En estos materiales el ión Na^+ se mueve sólo en dos dimensiones y la expansión térmica anisotrópica reduce la vida de las membranas confinando al Na^+ a capas separadas y disminuyendo de esta manera la fracción volumen de la membrana que transporta los iones de Na^+ (1,2).

Esto trajo como consecuencia el diseñar nuevos materiales sólidos que tengan un transporte rápido de iones en tres dimensiones y que mejoren las propiedades de los sistemas anteriores; como se observa al comparar las propiedades estructurales y de formación de la alúmina y el NASICON (Sodium superionic conductor). Este último tiene una estructura tridimensional $\text{Na}_3\text{ZrPSi}_3\text{O}_{12}$

que se forma al añadir el SiO_2 al sistema ternario $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$. Tabla II.

T A B L A II

ESTRUCTURAS TRIDIMENSIONALES

	NASICON $\text{Na}_3\text{ZrPSi}_3\text{O}_{12}$	β -Alúmina
Movimiento de iones (dimensionales)	3	2
Densidad de sitios de iones móviles Na^+ $\times 10^{21}/\text{cm}^{-3}$	11.13	5.57
Expansión térmica anisotrópica	muy pequeña	grande
T sinterizado ($^{\circ}\text{C}$)	1200	1500

B. ANTECEDENTES.

A continuación se presentará una descripción de las características y propiedades de los óxidos utilizados, así como de los compuestos binarios y ternarios reportados en la literatura.

1.- OXIDOS.

i) ZrO_2

Presenta 3 formas polimórficas: la tetragonal, la cúbica y la monoclinica, esta última es la forma normal y más estable. Su punto de fusión es de $2700^\circ C$. Actualmente se utiliza como sustituyente del SiO_2 , ya que se requieren refractarios con buena resistencia a la corrosión.

ii) P_2O_5

Presenta 3 forma polimórficas: la hexagonal, la ortorrómbica y la tetragonal, siendo la primera la más conocida y la más estable. Su punto de fusión es de $580 \pm 5^\circ C$, pero empieza a sublimar a $300^\circ C$. Debido a su temperatura de sublimación tan baja es conveniente verificar si hay pérdida del pentóxido cuando se somete a temperaturas de calcinación. Este material es higroscópico por lo que se tiene que guardar en un desecador. Es un formador de vidrior, aún en pequeñas cantidades (50 mg), al enfriarlo bruscamente a temperatura ambiente, por lo que se utiliza en la formación de vidrios cerámicos con pro-

piedades comparables a las cerámicas convencionales, como son el aumento de refractariedad y la disminución del coeficiente de expansión.

iii) Li_2O

Se utiliza como fundente ya que disminuye la temperatura de fusión de los óxidos refractarios en más de 1000°C aproximadamente.

2.- SISTEMAS BINARIOS

i).- $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$

Dentro de este sistema se conocen 9 fases (3):

Li_8ZrO_6 , Li_4ZrO_4 (las formas α y β), $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2ZrO_3 (2 polimorfos) y 3 fases metaestables denominadas J, Q y Y. Estos compuestos se preparan por reacción en estado sólido a partir de Li_2CO_3 (6: LiOH , LiNO_3) y ZrO_2 (reactivos analíticos), calentando inicialmente a 650°C para descarbonatar y posteriormente se llevan hasta una temperatura entre 800°C y 1000°C , hasta obtener una reacción completa.

ii).- $\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

En 1954 Harrison y Co. (5) reportan la existencia de dos compuestos de fosfato de zirconio: el que llaman "normal" ZrP_2O_7 (ZP) con una inversión reversible a 300°C y que se disocia en un compuesto zirconilo $(\text{ZrO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (Z_2P) a 1550°C , con pérdida simultánea de P_2O_5 como vapor. La forma de ZP a temperatura ambiente es cúbica con un índice de refracción de 1.657 ± 0.003 . El compuesto zirconilo es estable a temperaturas altas, alrededor de 1600°C , y está caracterizado por un coeficiente de expansión térmica bajo. Investigan 3 composiciones con diferentes relaciones de ZrO_2 : P_2O_5 , la 1:2, 3:1, 3:2, y mencionan que el resultado es mezcla de las 2 fases ZP y Z_2P . Las muestras se preparan a partir de oxicloruro de zirconio y ácido ortofosfórico, las geles obtenidas se secan a 110°C y se calcinan a 1000°C durante 10h en

crisoles de platino.

En 1964 Sclary y Co. (6) identificaron la fase cúbica ZP obtenida por Harrison y Co. a partir del compuesto $ZrP_2O_7 \cdot 2H_2O$. El material se sometió a pruebas de presión de 25 kbars y 1000 kbars, a temperaturas de 750 °C y 1000 °C obteniendo un compuesto polimorfo de alta presión de ZP.

Chaunac (4) en 1971 informó que a partir de la mezcla de ácido ortofosfórico (85%) y zirconio hidratado previamente disuelto en agua, a la temperatura de 240°C se forma un sólido que posteriormente enfría hasta obtener la precipitación total. Prepara el compuesto ZrP_2O_7 y reporta 3 variantes de dicho compuesto. La variante I que prepara Hauntefeuille y Margotte (18) a 200-250°C, con un valor en la celda $a = 8.245\text{Å}$, la variante II con la característica de que su malla es el triple de la anterior. $a = 24.735\text{Å}$ y que obtiene a partir de la variante I (a temperatura entre 300-900°C) y la variante III que obtiene a partir de I y II arriba de 300°C y que difiere de estas en que existe un desorden en las posiciones atómicas debido a un desorden en la agitación térmica.

Lavrov y Co. (17) reportan el compuesto $Zr(PO_3)_4$, con dos modificaciones cristalinas, $Zr(PO_3)_4$ I que es metaestable y la modificación estable $Zr(PO_3)_4$ II y observan la transformación de ZrP_2O_7 a $Zr(PO_3)_4$ entre 430-500°C.

Alamo y Co. (22) hacen una revisión completa de las

fases cristalinas en el sistema $ZrO_2-P_2O_5$, las reacciones las llevan a cabo por dos métodos: formación de soluciones de geles y posteriormente calcinan y por mezcla de los sólidos ZrO_2 y $NH_4H_2PO_4$.

Por reacción en el estado sólido obtienen solamente ZrP_2O_7 y la forma de $Zr_2P_2O_9$ de alta temperatura que llaman θ . En cambio por el método de geles obtienen a bajas temperaturas la forma $\alpha-Zr_2P_2O_9$ y $Zr_3(PO_4)_4$, este último que fue también reportado por Hasegawa Co. (21).

iii) $Li_2O-P_2O_5$

El diagrama de fases de éste sistema se observa en la figura 1(19). Se conocen 3 compuestos: $LiPO_3$, $Li_4P_2O_7$ y Li_3PO_4 estos dos últimos tienen polimorfos con temperaturas de transición de $645^\circ C$ y $1167^\circ C$ respectivamente. Se puede observar que los puntos de fusión para el $LiPO_3$ (LP) y de $Li_4P_2O_7$ (L_2P) son bajos $656^\circ C$ y $920^\circ C$ respectivamente, en cambio para el Li_3PO_4 (L_3P) aumenta hasta $1206^\circ C$.

Existen otros reportes sobre este sistema (12,20) en los cuales solo difieren en los valores de las temperaturas de transformación y las temperaturas de fusión para L_2P y L_3P .

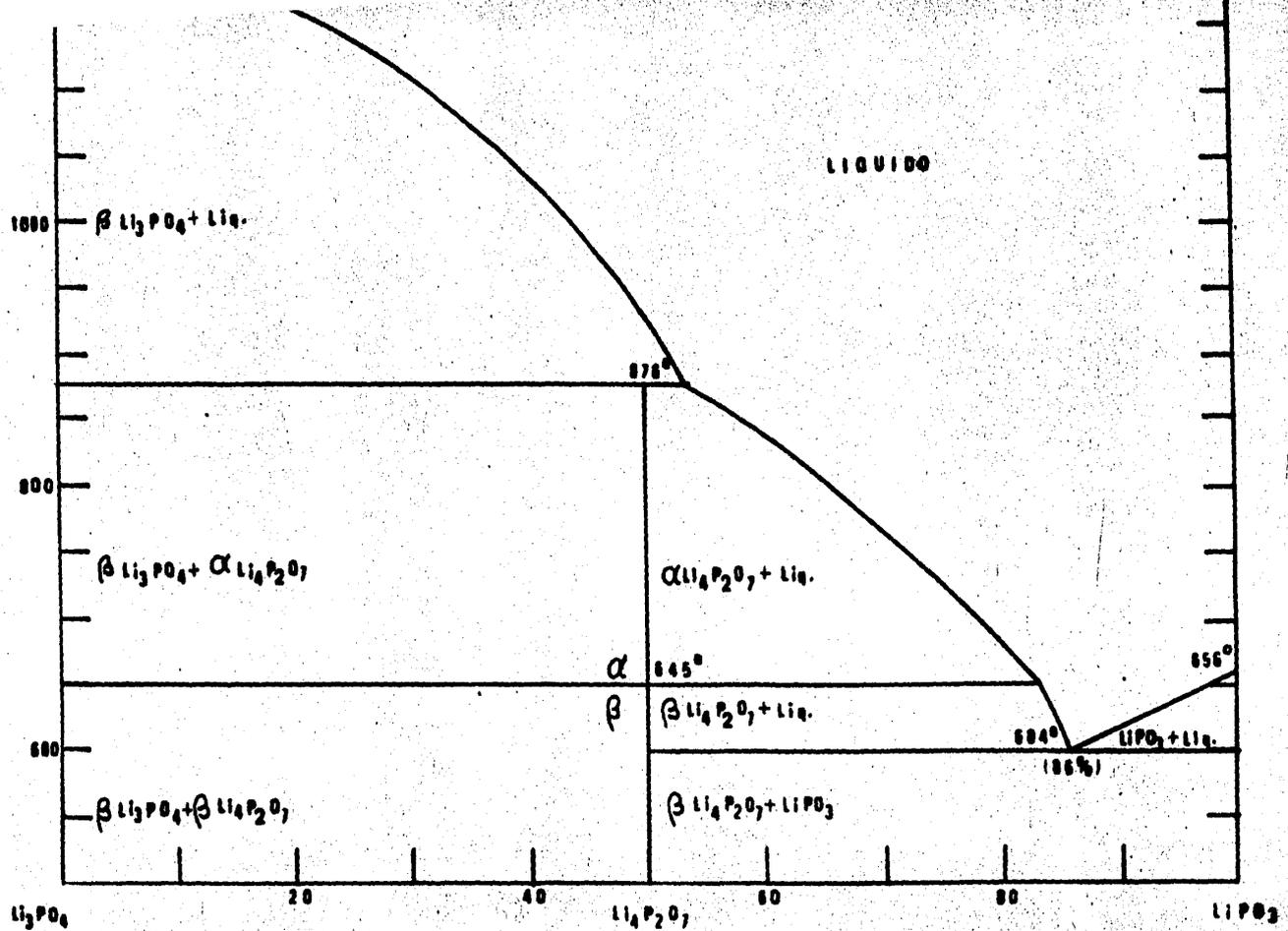


Fig. 1.-Sistema Li_3PO_4 - LiPO_3

3.- COMPUESTOS TERNARIOS.

Se han hecho varios estudios sobre la preparación de los fosfatos de zirconio con metales alcalinos y alcalino-térreos. Estas investigaciones se han basado solamente en el estudio del efecto y de los mecanismos de intercambio iónico, los cuales se realizan en solución acuosa a partir de zirconio amorfo de la forma α de $Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$ (α -ZP) (17) que se hace reaccionar con los hidróxidos de los diferentes metales.

Torraca y Co. (8) reportan tres compuestos de litio que obtienen a partir de la forma cristalina α -ZP. Dos de ellos son compuestos hidratados. $Li_2Zr(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (fase F) y $Li_2Zr(PO_4)_2 \cdot H_2O$ (fase H) y el tercero es una forma anhidra, a $300^\circ C$, cuya composición corresponde a $Li_2Zr(PO_4)_2$ (fase I), con una relación $Li_2O:ZrO_2:P_2O_5$ (1:1:1). Posteriormente Clearfield y Troup (17) obtienen el mismo compuesto 1:1:1, reportado por Torraca a partir de la deshidratación de una de las formas hidratadas, de la fase F, además obtienen otra fase $Li_2Zr_2(PO_4)_3$ de composición (1:4:3 de $Li_2O:ZrO_2:P_2O_5$) llamada la fase J, por medio de un tratamiento térmico de $800^\circ C$ a partir de dos compuestos que contienen diferente cantidad de agua de hidratación, las fases F y H.

Dyer y Co. (9) realizan un estudio por análisis térmico diferencial de la fase hidratada $Li_2ZrP_2O_8 \cdot 2.1 H_2O$. El termograma presentó dos cambios endotérmicos a $320^\circ C$ y $350^\circ C$ que los relacionan con las correspondientes fases anhidras I, J obtenidas por Clearfield y -

Troup. En este trabajo reportan el patrón de difracción de rayos-x del compuesto $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2$. Sobre la fase J ($\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$) que Clearfield y Troup obtuvieron, Sljuick (10) lo obtiene por primera vez en 1967 realizando una síntesis en estado sólido, utilizando B_2O_3 como fundente y lavándolo posteriormente con una solución 1:1 de HCl.

Hong (1,2) realiza un intercambio iónico a partir del compuesto equivalente con sodio, $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, mide solamente los parámetros de la celda.

Taylor y Co. (7) preparando nuevos conductores iónicos realizaron una reacción en estado sólido a partir de los óxidos correspondientes y reportaron dos fases polimórficas de $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$. La forma romboédrica distorsionada (de baja temperatura), la cual sufre una transformación a 1300°C y pasa a la forma no distorsionada. Sin embargo, solamente reporta el patrón de difracción de la forma de alta temperatura, mencionando que la otra fase es muy parecida.

4. DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fase son una representación clara y concisa del equilibrio de compuestos, siendo un instrumento indispensable para caracterizar sistemas cerámicos. En ellos se encuentra la composición de cada una de las fases presente, el número de fases y la cantidad de cada una de ellas en el equilibrio.

Se utilizan para determinar los cambios de composición por efectos de temperatura y como afectan esos cambios a los procesos de cristalización.

El concepto de equilibrio es muy importante para el estudio de sistemas en el estado sólido. Un sistema se encuentra en el equilibrio si mantiene un equilibrio térmico, mecánico y químico. La condición para poder alcanzar este equilibrio es que la energía libre sea la mínima, $G=0$.

Para saber si experimentalmente un sistema se encuentra en el equilibrio, existen varios métodos para determinarlos, los cuales pueden dividirse en 2 clases generales: los métodos estáticos y los métodos dinámicos.

El método dinámico estudia el cambio de propiedades de un sistema cuando las fases aparecen y desaparecen con la temperatura, siendo el más común el análisis térmico diferencial (ATD).

En el método estático se desea analizar los procesos de cristalización a temperaturas mayores del sólido

que ocurren a diferentes composiciones variando la temperatura. Para ello una muestra se somete a cierta temperatura y se enfría bruscamente en mercurio (a una velocidad de $500^{\circ}/\text{seg}$), de esta manera, se podrán observar a temperatura ambiente las reacciones que ocurren a altas temperaturas.

Para poder entender y estudiar los diagramas de fases es necesario conocer la regla de las fases de Gibbs, que está dada por la siguiente ecuación:

$$P + F = C + 2$$

P-es el número de fases presentes en el equilibrio

F-es el número de grados de libertad independientes

c-es el mínimo número de constituyentes necesarios para describir completamente las fases presentes en un sistema dado.

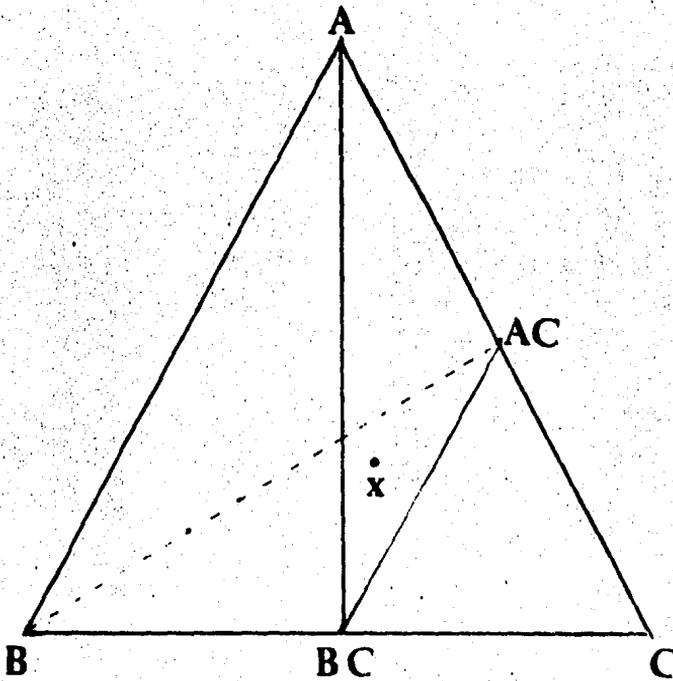
La presión de las fases sólidas y de las fases líquidas en sistemas en estado sólido, es insignificante en comparación con la presión atmosférica. Esto es, la presión de vapor es tan pequeña, que no es necesario considerarla como una variable posible, siempre y cuando se estudien sistemas a presión atmosférica. Estos sistemas se conocen como Sistemas Condensados por lo tanto se utiliza la Regla de las fases Condensadas: $P + F = C + 1$

En un sistema ternario hay 3 componentes y por la regla de las fases condensadas se necesitan 3 variables independientes, temperatura y la composición de 2 componentes, para definir completamente el sistema. La temperatura se representa por un eje vertical perpendicular

al plano del triángulo.

Experimentalmente un diagrama de fases se construye de la siguiente forma:

Si se considera el triángulo formado por los compuestos A, B, C y dos fases binarias BC y AC.



Se procede a encontrar las líneas de unión y los triángulos de compatibilidad que existen en el equilibrio entre las diferentes fases y compuestos del sistema.

En el diagrama la unión AC-BC existe en el equilibrio ya que no hay otra alternativa en esa parte del sistema. Para el resto del diagrama se puede escoger la formación de la línea B-AC ó BC-A para saber que tipo de unión existe se preparan varias muestras con diferentes compuestos sobre dichas líneas. Si se obtiene como resultado una mezcla de los componentes BC-A, quiere decir que estos compuestos BC y A son compatibles y que la unión existe, y por lo tanto la unión B-AC no se forma.

Otra manera de comprobar los triángulos de compatibilidad, es hacer reaccionar composiciones dentro de los mismos para obtener en el equilibrio la mezcla de los 3 componentes que se encuentran en los vértices del triángulo, por ejemplo: Si tenemos una composición X (como se observa en la figura anterior), la cual se puede formar a partir de diferentes mezclas tales como:

$A + BC + AC$, $AC + BC + B$ ó $A + B + C$ y se hacen reaccionar a diferentes temperaturas y dan como resultado que se forma la mezcla de las fases A + AC + BC esto nos indica que estos compuestos son compatibles en el equilibrio y que dicho triángulo es el que se forma.

Este procedimiento se sigue para encontrar las demás líneas de unión y triángulos de compatibilidad dentro del diagrama.

Puede haber además la posibilidad de que existan nuevas fases y/o compuestos dentro del sistema ternario lo cual complica el estudio del diagrama, debido a que el número de posibilidades en la formación de los triángulos aumenta a medida que aumenta el número de fases.

C A P I T U L O I I I

PARTE EXPERIMENTAL

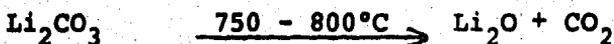
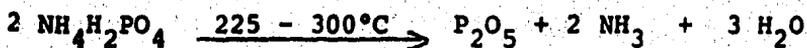
Se prepararon diferentes composiciones en cantidades de 10 a 15 g, se pesó estequiométricamente: Li_2CO_3 , ZrO_2 y $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ en una balanza analítica (± 0.0005 g. de precisión), se mezclaron los reactivos en un mortero de ágata con acetona hasta su evaporación (≈ 15 minutos), con el objeto de formar una mezcla homogénea entre los componentes, reduciendo el tamaño de partícula y aumentando el área de contacto para facilitar de esta manera la reacción. Se hicieron reaccionar las mezclas en crisoles de platino, en muflas eléctricas a diferentes temperaturas.

Debido a los reactivos fue necesario descomponer el $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ para formar P_2O_5 con desprendimiento de NH_3 (empezando a calentar desde temperatura ambiente hasta $225\text{-}300^\circ\text{C}$ aproximadamente), en esta parte la mezcla se encuentra en forma líquida y debido a los vapores de gas de NH_3 que se desprenden se forman burbujas dentro del crisol por lo que produce un derramamiento, por lo tanto, es necesario calentar lentamente y vigilar constantemente. Posteriormente se elevó la temperatura hasta $750^\circ\text{C}\text{-}800^\circ\text{C}$ para eliminar el CO_2 del Li_2CO_3 y finalmente se aumentó a 900°C .

Los óxidos que se utilizaron tienen propiedades muy diferentes, ya que el ZrO_2 es un material refractario y el P_2O_5 es un formador de vidrio a bajas tempera-

turas; la reacción de estos óxidos, aún con el Li_2O que es un fundente, es difícil de llevar a cabo, por lo tanto se probaron dos métodos de reacción en lo que sólo se variaba la velocidad de calentamiento. En el primero se efectuó el desprendimiento del NH_3 y CO_2 con tiempos lentos, aproximadamente de 1 a 2 días para cada uno, y posteriormente se dejó reaccionar a $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ hasta 1 ó más días para obtener el equilibrio. En el segundo método se hizo el desprendimiento en tiempos cortos de 4 a 6 horas para eliminar el NH_3 y de 2 a 4 horas para eliminar el CO_2 , completando la reacción a 900°C en 12 horas.

Las reacciones que se llevaron a cabo son las siguientes:



Este tipo de calentamiento se efectuó en muflas, tipo Thermolyne (modelo 1500 de Sybron Co.) con una precisión de $\pm 30^\circ\text{C}$.

Una vez obtenidos los compuestos con la composición deseada, se hicieron reaccionar las mezclas a diferentes temperaturas, empezando desde 1000 hasta 1450°C con variaciones aproximadamente de $50 - 100^\circ\text{C}$, si en alguna muestra se observaba un cambio se regresaba a la temperatura original (900°C) para observar si existía reversibilidad, esto se realizó a diferentes tiempos y con diferentes tipos de enfriamiento.

Los tiempos cortos eran en general de 5-15 minutos de reacción y los tiempos largos desde 12 horas hasta varios días de reacción.

Uno de los métodos comunes utilizados para el enfriamiento, es realizarlo en forma brusca, para obtener a temperatura ambiente las fases que existen a temperaturas altas. De esta forma, no se permite cristalizar otras fases diferentes a las que existen a altas temperaturas. Esto se realizó metiendo el crisol de platino en una mezcla de agua líquida /sólida cuidando de que ésta no entre dentro del crisol.

El otro método fue un enfriamiento lento, se dejaba enfriar el crisol afuera de la mufla a temperatura ambiente, este método se utilizó para observar si había alguna diferencia respecto al anterior.

Estas reacciones se llevaron a cabo en una mufla Lindberg (modelo 1500), con una precisión de $\pm 5^{\circ}\text{C}$.

Las muestras se analizaron después de cada tratamiento térmico, por difracción de rayos-X por el método de polvos, utilizando la cámara de foco fino Hagg-Guinner (Philips) con radiación de Cu K_{α} . Para medir el espaciamiento, "d", entre los planos se utilizó KCl y SiO_2 como patrón interno estándar y las películas se analizaron en un microdensitómetro utilizando un equipo diseñado y construido por Brian Cooksley en Aberdeen.

Las muestras también se analizaron con el microscopio

pio petrográfico para buscar la presencia de vidrio (Olympus Tokyo POM 200585), éstas se muelen para obtener un tamaño de grano de 5-50 μ y se colocan en un portaobjetos con benceno para que el índice de refracción sea similar al de los cristales y evitar así la dispersión de la luz. En este tipo de microscopios se puede observar la fase vítrea y las fases cristalinas; éstos últimos son anisotrópicos, o sea propagan la luz en todas direcciones, dividiendo la luz monocromática en dos rayos polarizados que siguen diferentes velocidades, estos cristales son birrefringentes y en ciertas direcciones de propagación no ocurre la doble refracción (ejes ópticos). Cuando una muestra de este tipo se observa en el microscopio, la luz que llega al polarizador se divide en dos rayos diferentes, uno es eliminado por el analizador y el otro llega al ojo del observador y por tanto se pueden observar las fases cristalinas. A diferencia de los vidrios que se comportan como los cristales cúbicos, o sea son isotrópicos con respecto a la propagación de la luz, la luz transmitida por el polarizador es eliminada por el analizador y en este caso no se observa la fase vítrea.

Se hicieron estudios para comprobar la fusión. Se formaron pastillas de \varnothing 9 mm de diámetro y con un espesor de \varnothing 1 mm, en aquellas muestras que así lo requirieron. Se colocaron en un ladrillo refractario, hasta una temperatura de 1450°C, que es la temperatura más alta que alcanza la mufla, y no se observó fusión en ninguna de ellas, solamente sinterización.

También se utilizó el método de Análisis Térmico

Diferencial, en donde se registra la absorción o el desprendimiento de energía que sufre una sustancia con respecto a la temperatura, con el objeto de determinar los cambios de fases y sus temperaturas. Aún cuando no se de la información del tipo de reacción que se lleva a cabo, se utiliza el método de difracción de rayos-X para la identificación de las fases presentes junto con el microscopio polarográfico.

C A P I T U L O I V

RESULTADOS Y DISCUSIONES

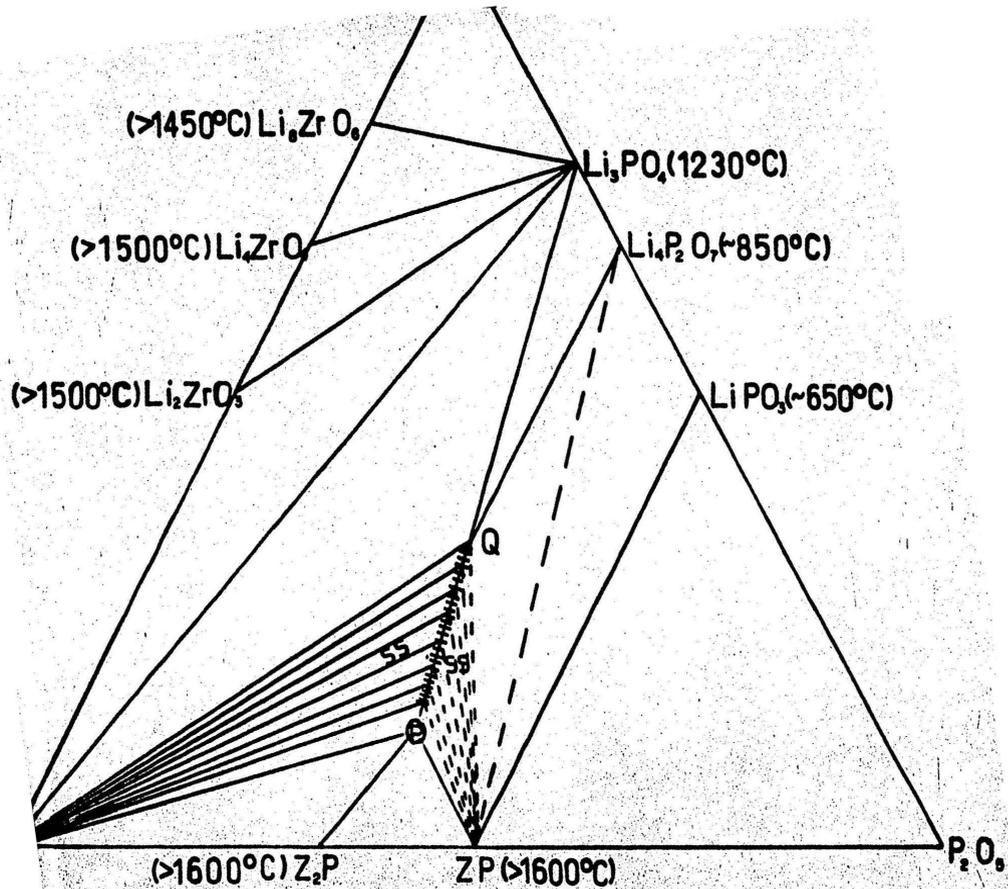
1) Sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$

El diagrama preliminar que proponemos para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ se muestra en la figura 2. Es bastante complejo por lo que no pudo determinarse completamente, se observa la formación de 13 triángulos de compatibilidad y la extensión de dos regiones de soluciones sólidas a partir de la línea $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8-\text{LiZr}_2\text{P}_1\text{O}_{12}$ hacia ZrO_2 y probablemente hacia ZP marcadas en la figura 2 por una serie de líneas dentro de estos triángulos.

La dificultad en la determinación del diagrama está en hacer reaccionar compuestos bastante refractarios como es en el caso de: ZrO_2 , ZP, LZ_4P_3 , (cuyos puntos de fusión son 2700°C para el primero y 1500°C para los segundos) con compuestos como P_2O_5 , LP y L_2P que funden a temperaturas muy bajas (650°C , 656°C y 920°C respectivamente).

Otro problema que se presentó durante el estudio de este diagrama, fue el de alcanzar el estado de equilibrio, ya que el P_2O_5 y Li_2O son materiales sumamente volátiles y al dejarlos reaccionar durante varios días se presentaba una pérdida de éstos, dando como consecuencia un cambio en la composición.

Por otro lado si se trabajaba a temperaturas bajas a partir de las fases binarias cuyos puntos de fusión



AGRAMA DE FASES PRELIMINAR $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{PO}_5$

son bajos era difícil, obtener el equilibrio al hacerlos reaccionar con compuestos muy refractarios como (ZP , Z_2P , ZrO_2), Como consecuencia, fue difícil observar el equilibrio entre los compuestos: $LZP-LZ_4P_3-ZP$ y $LZP-ZP-L_2P$ ó $LZP-LZ_4P_3-LP$ y $LZ_4P_3-LP-ZP$ sin embargo, debido a los resultados obtenidos en las composiciones 13, 28 y 46 que muestran en la tabla No. VI a bajas temperaturas, proponemos que los triángulos que se forman en el equilibrio son $LZP-LZ_4P_3-ZP$ y $LZP-ZP-L_2P$ que están representados en la figura 2 con líneas discontinuas.

ii) $LiZr_2P_3O_{12}$ (fase P)

Se observó la formación de un compuesto nuevo con una relación de óxidos $Li_2O: 4ZrO_2: 3P_2O_5$, se preparó por reacción en estado sólido utilizando varios métodos y diferentes materias primas (como se mencionó en el capítulo anterior).

La fase P se forma a una temperatura aproximada de $1000^\circ C$, se observa que termodinámicamente es una fase estable a temperaturas mayores de $1450^\circ C$.

Se midió el patrón de difracción de rayos-X de la fase P y difiere del reportado en la literatura (17), Tabla III Taylor compara su compuesto con el análogo de sodio, $NaZr_2P_3O_{12}$, nota además que para la fase de temperatura alta la aproximación en los valores de las distancias interplanares (11), tanto las calculadas como las observadas no son buenas, por lo tanto se puede observar lo incierto sobre este patrón de difracción de rayos-x y la asignación de dicha simetría.

T A B L A III

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE POLVOS DE $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

F.A.S.E	P*	$\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$	(FASE C)**
d(A)	I/I ₁	d(A)	I/I ₁
6.3770	60	6.31	60
4.5638	100	4.507	100
4.3868	80	4.421	90
3.8202	70	3.800	80
3.7910	70	3.155	85
3.1831	60	2.8717	40
2.8759	60	2.8436	75
2.8586	40	2.5688	70
2.6570	10	2.5523	65
2.5760	25	2.2518	12
2.5571	50	2.1590	10
2.5136	15	2.1185	10
2.2754	10	2.1038	12
2.1928	15	2.0864	10
2.1773	15	2.0067	40
2.1420	15	1.9844	40
2.1107	10	1.9254	12
2.0315	10	1.9195	10
1.9957	15	1.9000	50
1.9740	10	1.8867	15
1.9586	10	1.7657	40
1.9381	10	1.7515	2
1.9081	15	1.7139	2
1.8914	20	1.6801	25
1.8804	10	1.6753	50
1.8557	5	1.6712	60
1.7858	30		
1.7760	15		
1.6986	10		
1.6787	5		
1.6665	20		
1.6551	20		
1.6465	10		
1.5910	5		
1.5834	5		
1.5559	10		
1.5506	10		
1.5317	10		
1.4923	10		
1.4766	5		
1.4576	10		
1.4182	10		
1.3335	5		

* Resultados obtenidos en este trabajo, estandar interno KCl

** Taylos, B, et al. (7)

iii) $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ (Fase Q)

Este compuesto tiene una relación de óxidos de $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$, es termodinámicamente estable. También se prepara usando una variedad de materias primas y diferentes caminos de reacción. En todos los casos se comprobaron los pesos, observándose que no había pérdida de éste en forma significativa debida a la volatilización de cualquiera de los óxidos.

El producto es una fase simple como se puede ver del patrón de difracción de rayos-x, Tabla IV, y desconocemos cual sea su celda unitaria.

El patrón de difracción de rayos-x de la fase Q no corresponde con los reportados en la literatura (8,9), debido a que el método utilizado en la formación de estos compuestos (ya sea, por deshidratación o intercambio iónico), es muy diferente al empleado en este trabajo por lo que existe la duda sobre la composición de los compuestos reportados.

En este proyecto se utilizaron diferentes caminos de reacción en el estado sólido llegando a los mismos resultados, como se presenta a continuación.

a) $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$, se calentó la mezcla a $200-800^\circ\text{C}$ para la eliminación de los gases, reaccionando finalmente a 900°C (1-2 días).

b) $2\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Li}_2\text{ZrO}_3$, con elevación lenta de temperatura de 200 a 800°C y finalmente se llegó a $800-900^\circ\text{C}$.

(1-2 días).

c) $\text{Li}_2\text{ZrP}_3\text{O}_{12} + \text{Li}_3\text{PO}_4$, esta mezcla fue directamente calentada a 900°C (1-2 días).

Se comprobó que no hubiera pérdida de peso en cada reacción, debido a esto podemos asegurar que la composición para la fase Q es $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$

Q sufre varias transformaciones a temperatura alta dependiendo de las condiciones de reacción, las cuales no pudieron ser caracterizadas por la presencia de una fusión parcial. Estos cambios se presentan a $T = 1125^\circ\text{C}$ y son reversibles a 900°C durante ~ 12 horas.

Cuando se utilizaban tiempos cortos de reacción arriba de 1125°C se obtenía una fase muy similar a P, y si la reacción se llevaba a cabo con tiempos de reacción largos (~ 2 hr) se obtiene una fase que llamamos T; posteriormente si se aumenta unos cuantos grados la temperatura, se obtiene la fase T* y finalmente se forma la fase C arriba de 1250°C , que corresponde al patrón de difracción de rayos-X que reporta Taylor y Co. (7). Estas pruebas se hicieron enfriando lentamente en aire y rápidamente a 4°C (en agua + hielo), obteniéndose los mismos resultados.

En la figura 3 se pueden observar las diferencias en las posiciones e intensidades de las líneas de los patrones de difracción de rayos-x, que corresponden a los diferentes valores de las distancias interplanares y la dificultad que se presenta en la identificación de las diferentes fase. En la Tabla V, se muestran los patrones de difracción de rayos-x.

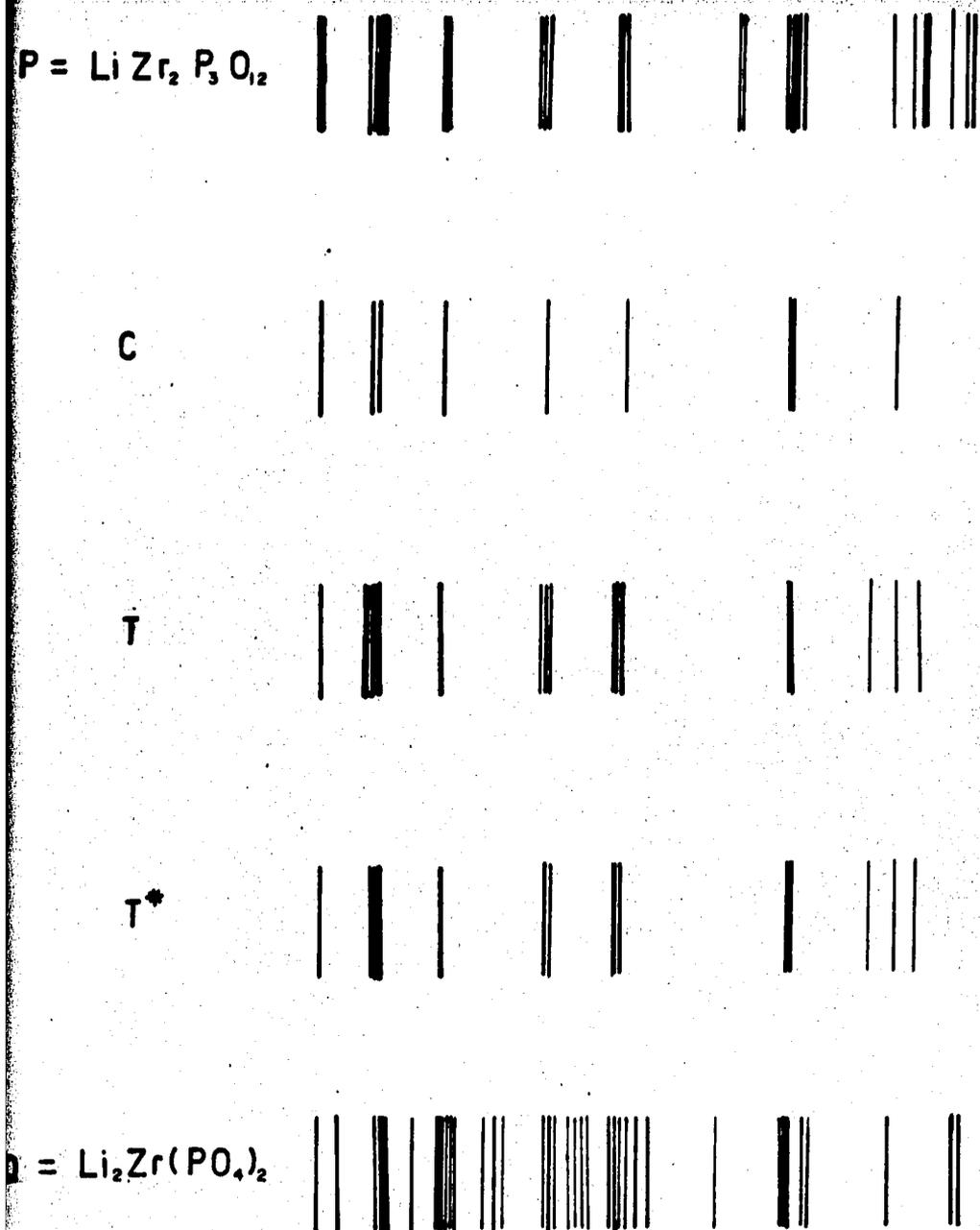
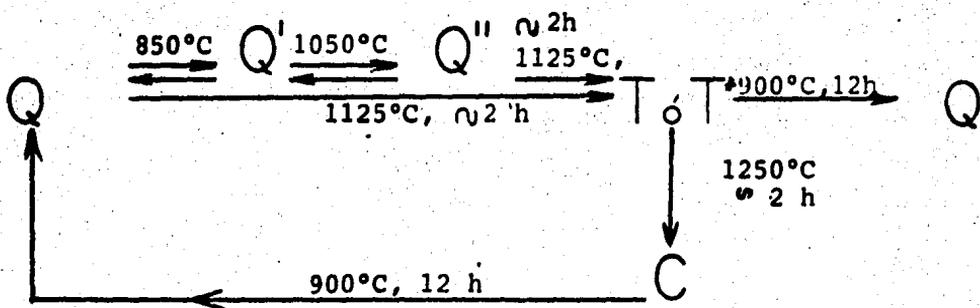
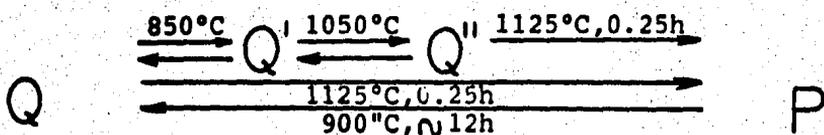


FIG.3-PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS X

Hasta aquí solo se ha hablado acerca de las fases que pudieron ser caracterizadas por métodos de difracción de rayos-x.

Sin embargo se observa por análisis térmico diferencial (ATD) 3 cambios endotérmicos: a 850°C, 1050°C y 1200-1270°C. Este último es una banda ancha y extensa no-reversible, en cambio los dos primeros son reversibles y probablemente corresponden a otras dos fases: Q' y Q'' respectivamente, que no se pueden observar debido a que su velocidad de formación es muy alta si se toma en cuenta que el ATD tiene una velocidad de calentamiento de 10° por minuto y la velocidad de formación reversible hacia la fase Q es también muy rápida, por lo que ni aún con enfriamiento brusco en mercurio se pueden obtener Q' y Q'', ya que siempre se observa el patrón de difracción de rayos-x de la fase estable Q.

El análisis térmico diferencial se muestra en la Fig. 4 y las reacciones que se llevan a cabo se presentan a continuación:



T A B L A IV

PATRON DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE POLVOS DE $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$

SE Q*	I/I ₁	$\alpha\text{-Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)_2^{**}$		$\text{Zr}(\text{LiPO}_4)_2^{***}$	
		d(Å)	I/I ₁	d(Å)	I/I ₁
2043	10	8.50	100	8.05	20
5146	25	7.80	60	7.05	80
2462	10	4.35	60	4.55	-
1140	100	4.04	60	4.34	20
9695	30	3.60	70	4.02	20
3393	20	3.50	70	3.85	80
7806	40	3.19	30	3.63	100
7338	25			3.27	20
5964	10			3.14	20
4693	10			2.95	60
3618	25			2.75	40
1025	25				
0507	15				
3753	10				
7928	10				
7592	30				
6910	5				
6467	10				
6528	10				
5588	40				
5257	15				
4674	10				
2007	10				
1161	10				
0693	5				
0503	5				
9951	20				
9805	20				
9698	20				
9584	20				
9089	5				
8774	5				
8627	10				
8025	10				
7944	10				
7784	5				
7381	10				
6737	25				
6642	20				
6532	10				
6124	5				
5943	5				
5584	5				
5504	10				

5191	10
4809	10
4723	10
4647	10
4666	5
4330	10
4094	10
3975	10
3878	10
3718	5
3366	10
295	10

Resultados obtenidos en este trabajo, estandard interno KC1

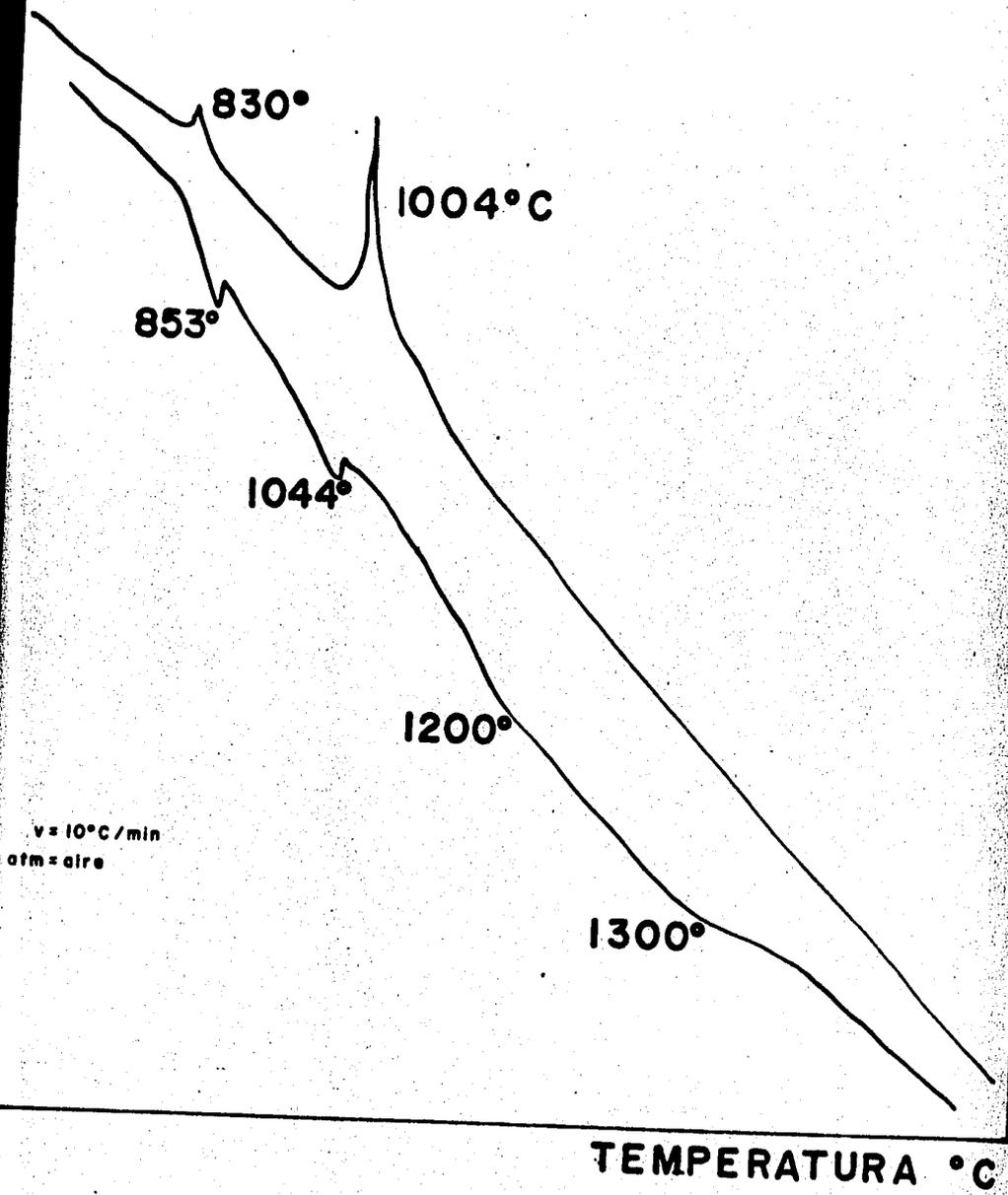
Dyer, et al (9)

Torraca (8)

T A B L A V

PATRONES DE DIFRACCION DE RAYOS-X DE POLVOS DE LAS FASES T y T*

F A S E T	d(Å)	I/I ₁	F A S E T*	d(Å)	I/I ₁
	6.3514	75		6.3570	35
	4.5598	90		4.5614	45
	4.4948	80		4.5009	100
	4.4304	90		4.4508	50
	3.8021	90		3.8081	50
	3.1557	100		3.1569	90
	2.8730	50		3.1378	80
	2.8499	60		2.8793	10
	2.8347	50		2.8354	40
	2.5672	60		2.6226	10
	2.0036	20		2.6001	10
	1.9582	15		2.5705	20
	1.9394	20		2.2456	5
	1.9179	20		2.1246	10
	1.8984	20		1.9876	15
	1.8907	20		1.9161	5
	1.7743	20		1.9000	15
	1.7586	15		1.8915	10
	1.6864	20		1.7634	20
	1.6860	30		1.7574	10
	1.5918	10		1.7002	5
	1.5743	10		1.6879	15
	1.5557	10		1.6773	25
	1.5483	15		1.5760	5
	1.5405	20		1.5335	15
	1.5335	20		1.5259	10
	1.5247	15		1.4838	10
	1.4922	15		1.4604	5
	1.4853	10		1.4503	5
	1.4773	10		1.4160	5
	1.4625	10		1.3978	5
	1.4563	10		1.3876	5
	1.4505	5		1.3812	10
	1.4181	10		1.3720	10
	1.4014	10			
	1.3373	10			
	1.3304	10			
	1.3251	5			
	1.3178	5			
	1.2862	5			
	1.2777	5			
	1.2688	5			
	1.2633	5			



4- ANALISIS TERMICO DIFERENCIAL $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$

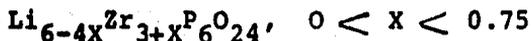
iv) Unión LiZrP_2O_8 - $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$

En esta unión se prepararon varias composiciones por dos rutas: a) por reacción de los compuestos originales $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZrO_2 y Li_2CO_3 y b) por reacción directa de los compuestos ternarios LZP y LZ_4P_3 . Los resultados de ambos caminos son esencialmente idénticos (Tabla IX), obteniéndose una serie de soluciones sólidas.

A temperaturas menores de 1125°C el patrón de difracción de rayos-x de las soluciones sólidas es muy parecida al de la fase Q, sin embargo, se observan cambios muy pequeños pero detectables en la posición de algunas de las líneas que corresponden a espaciamentos interplanares a valores de d bajos, este fenómeno ocurre sobre un intervalo extenso de composiciones.

Dado que tanto $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ y $\text{Li}_2\text{Zr}(\text{PO}_4)$ son ortofosfatos, parece ser que el mecanismo de reemplazamiento en la formación de la solución sólida es: $4 \text{Li}^+ \longrightarrow \text{Zr}^{4+}$, (sustitución de 4 iones de Li^+ por uno de Zr^{4+}).

De esta forma la composición de la solución sólida se puede escribir como:



Esto se corrobora debido a que la distancia típica para Li-O con Li en posición octaédrica, es 2.12 \AA , que parecida a las distancias que corresponden al Zr-O de 2.12 \AA (14). Además existen otros sistemas similares don

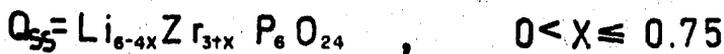
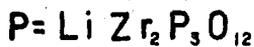
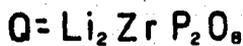
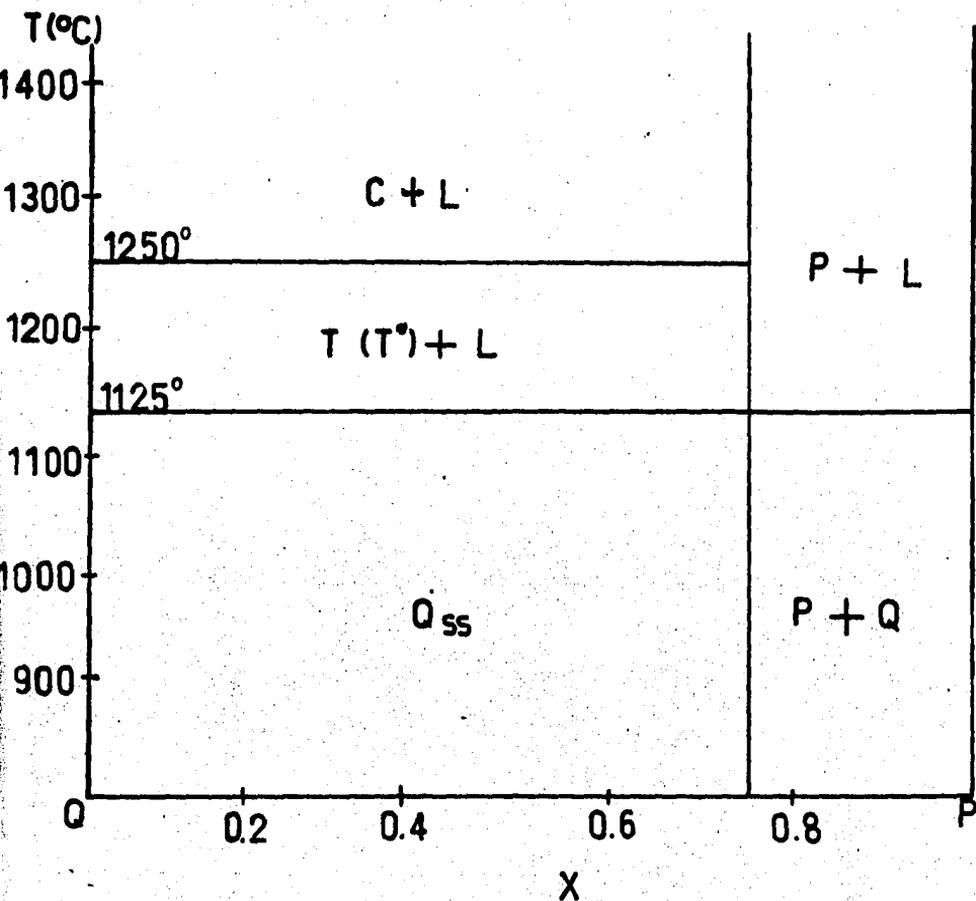
de el mecanismo de reemplazamiento de la solución sólida es: $4 \text{Li}^+ \longrightarrow \text{Ti}^{4+}$ (15,16).

A temperaturas $> 1125^\circ\text{C}$, ocurre un desarrollo muy parecido al de la fase Q, en cuanto a las transformaciones a las diferentes fases T, T* y C. siendo éstas estables a temperatura ambiente, y reversibles, formando de nuevo Q_{ss} a 900°C (por 12 hr).

Podemos considerar que las reacciones que ocurren son como las que se presentan en la página 32

Un diagrama tentativo de la unión entre las fases P-Q se muestra en la fig. 5.

El estudio de estabilidad térmica hecho por análisis térmico diferencial de las soluciones sólidas mostró un desarrollo muy parecido al del compuesto Q.



1.5.-DIAGRAMA PRELIMINAR BINARIO DE FASES
P-Q

C A P I T U L O V

CONCLUSIONES

Se estudió el diagrama de equilibrio de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ y se determinaron 13 triángulos de compatibilidad.

Se sintetizaron dos compuestos nuevos:

- $\text{LiZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ (fase P), que es una fase termodinámicamente estable a temperaturas mayores de 1450°C .
- $\text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$ (fase Q) que presenta varias transformaciones polimórficas a altas temperaturas (1125°C), siendo las siguientes:
- T, T* y C que fueron observadas por difracción de rayos-x.
- Q' y Q'' que se observaron solamente por análisis térmico diferencial a 850°C y 1044°C , respectivamente.

Se encontró que en la unión P-Q se forman una serie de soluciones sólidas cuya composición es $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$ que se extiende dentro del sistema ternario hacia ZrO_2 y probablemente hacia ZrP_2O_7 .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- H. Y-P. Hong, Mat. Res. Bull., 11 173 (1976)
- 2.- J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J.A. Kafalas
Mat. Res. Bull., 11 203 (1976)
- 3.- J.L. Enríquez, P. Quintana and A.R. West,
Translation of the British Ceramic Society, Vol. 81,
p. 17 No. 1, 1982.
- 4.- Michel Chaunac, Bulletin de la société Chimique de
France 1971, No. 2. P. 424.
- 5.- D.E. Harrison, H.A. McKinstry and F.A. Hummel,
Journal of the American Ceramic Society Vol. 37 No 6
p. 273.
- 6.- C.B. Sclar, L.C. Carrison and C.M. Shartz,
Natura November 7, p. 573 (1974).
- 7.- B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins,
Mat. Res. Bull, 12, pp. 171-182 (1977).
- 8.- E. Torracca, J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 31, 1187 (1969).
- 9.- A. Dyer, D. Leigh and Ocon,
J. Inorg. Nucl. Chem. Vol. 33, 3141 (1971).
- 10.- M. Sljukic, B. Matkovic, B. Prodic and S. Scavnicar,
Croat. Chim. Acta. Zagreb. 39, 145 (1967).
- 11.- Joint Committe for Powder X-Ray Diffraction standards
Swarthmore, U.S.A. Card No. 30-777.
- 12.- M.M. Markowitz, R.F. Harris and W.N. Hawlwy,
J. Inorg. Nucl. Chem., 22, 293 (1961).
- 13.- L.S. Dent Glasser Crystallography and its applications
Edit. Van Nostrand Reinhold (1977) p. 26.

- 14.- R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Acta Cryst. B25
925 (1969); B26 1046 (1970).
- 15.- G. Izquierdo and A.R. West, Mat. Res. Bull., 15
1955 (1980).
- 16.- A.R. West, J.Mat. Sci. Lett., 16 2023 (1981)
- 17.- A.V. Lavrov, L.S. Guzeeva, P.M. Fedorov and I.V.
Tanananev, Inorg. Mat. 10, 729 (1974)
- 18.- P. Hautefeuille et J. Margottet.
C.R., 1883, 96, 1052
- 19.- R.K. Osterheld, J. Inorg Nucl. Chem., 30 (12) 3174
(1968).
- 20.- T.Y. Tien and F.A. Hummel, J. Amer. Ceram. Soc.,
44 (5) 206 (1961).
- 21.- Hasegawa and Tomita, Bull. Chem. Soc. Japan 43
p 3011 (1964).
- 22.- J. Alamo and R. Roy Communications of the American
Ceramic Society C-80 May (1984).

T A B L A V I

RESULTADOS OBTENIDOS DE LAS DIFERENTES COMPOSICIONES DENTRO DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$.

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura (°C)	Tiempo (Hr.)	Resultados
2	3:47:23	1000	12	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1100	12	$\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$ (trz)
		*1150	7	$\text{C}+\text{Q}+\text{Z}$ (trz)+ L_3P (trz)
		*1250	4	$\text{C}+\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
		1350	2	$\text{C}+\text{Z}+\text{L}$ (trz)
		1450	4	$\text{C}+\text{Z}+\text{L}$ (trz)
		900	12	$\text{C}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
3	1:4:5	475	12	$\text{ZP}+\text{LP}$
		560	12	$\text{ZP}+\text{LP}$
		560	120	$\text{ZP}+\text{LP}$ (trz)
		600	12	$\text{ZP}+\text{LP}$ (trz)
4	1:15:9	*1000	15	$\text{P}+\text{Q}+\text{ZP}+\text{Z}$ (trz)
		1200	12	$\text{P}+\text{ZP}+\text{Z}_2\text{P}$
		1350	12	$\text{P}+\text{Z}_2\text{P}+\text{ZP}$
6	5:4:1	1000	0.25	$\text{LZ}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
		1200	12	$\text{LZ}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr.)	Resultados
7	5:2:3	*800	12	$\text{Q}+\text{L}_2\text{P}+\text{L}_3\text{P}(\text{trz})$
		*800	72	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{L}_2\text{P}(\text{trz})$
		*850	12	$\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
		*980	6	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		**1100	4	$\text{LZP}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1150	0.33	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}$
13	0.35:0.30:0.35	500	24	$\text{Q}+\text{L}_2\text{P}+\text{ZP}(\text{trz})$
		600	192	$\text{Q}+\text{L}_2\text{P}+\text{ZP}(\text{trz})$
14	0.31:0.37:0.31	1000	16	$\text{Q}+\text{Z}$
		1200	2	$\text{T}+\text{Z}$
		1350	0.167	$\text{T}+\text{Z}$
		^s 1450	0.167	$\text{T}+\text{Z}$
16	0.11:0.50:0.39	1000	12	$\text{P}+\text{ZP}$
17	0.10:0.52:0.37	1350	72	$\text{P}+\text{Z}_2\text{P}$
		1450	1	$\text{P}+\text{Z}_2\text{P}$
19	0.71:0.04:0.24	900	12	$\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1050	12	$\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1200	0.75	$\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1450	0.083	$\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr.)	Resultados
20	0.72:0.06:0.22	900	12	$\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		*1050	12	$\text{L}_3\text{P}+\text{LZ}+\text{Z}(\text{trz})$
21	0.74:0.05:0.21	900	12	$\text{L}_3\text{P}+\text{L}_2\text{Z}$
24	2:1:1	900	6	$\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
		950	24	$\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
		*1000	6	$\text{Q}+\text{Z}+\text{L}_3\text{P}$
25	4:3:2	980	12	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		1000	48	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}$
		*1150	24	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{Z}+\text{L}(\text{trz})$
26	6:1:3	730	480	$\text{L}_2\text{P}+\text{L}_3\text{P}(\text{trz})+\text{Q}$
		800	24	$\text{L}_2\text{P}+\text{L}_3\text{P}(\text{trz})+\text{Q}$
		850	12	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{L}_2\text{P}(\text{trz})$
		980	6	$\text{Q}+\text{L}_3\text{P}+\text{L}_2\text{P}(\text{trz})$
27	5:1:4	550	192	$\text{LP}+\text{Z P}+\text{L}_2\text{P}(\text{trz})$
		a*600	24	$\text{LP}+\text{L}_2\text{P}(\text{trz})+\text{Z}+\text{L}(\text{trz})$
28	3:3:4	700	48	$\text{Q}+\text{ZP}+\text{L}_2\text{P}$

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr)	Resultados
31	1:2:2	*500	360	ZP+LP
		s*700	12	ZP+Q
		*700	120	Q+L ₂ P
32	3:5:2	900	12	Q+Z+L ₃ P
		1000	5	Q+Z+L ₃ P
		s1150	5	Q+Z+L ₃ P
		s+1200	6	Q+Z+L ₃ P
		s+1300	5	C+Z+L ₃ P(trz)
		s 1450	0.167	C+Z+L ₃ P(trz)
33	2:2:1	900	12	Q+Z+L ₃ P
		1000	5	Q+Z+L ₃ P
		s1100	6	L ₃ P+Q+Z
		s1150	5	L ₃ P+Q+Z
		s+1200	6	Z+L ₃ P(trz)+Q(trz)
		+1300	5	Z+L ₃ P(trz)+Q(trz)
35	15:60:25	900	12	Q _{ss} +Z
		980	12	Q _{ss} +Z
		1150	6	Q _{ss} +Z
		*1250	5	Q(trz)+C+Z

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr)	Resultados
35		1350	12	T*+Z
		1450	4	T+Z
		900	12	T*+Z
		1450	0.167	C+Z
36	1:14:5	*1250	5	P+Z+ZP+Z ₂ P
		1350	12	P+Z ₂ P+Z
		1450	96	P+Z ₂ P+Z
37	24:43:33	930	6	Q _{SS} +Z
		980	12	Q _{SS} +Z
		1050	12	Q _{SS} +Z(trz)
		1100	12	Q _{SS} +Z(trz)
		1150	5	Q _{SS} +Z(trz)
		^s 1250	4	T+Q _{SS} (trz)
		^s 1350	2	T
		1450	4	C+Z
40	30:33:37	*600	12	LP+ZP+Z
		*750	12	ZP+Z
		*600	360	LP+ZP+Z
		^s *750	12	Q+ZP

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr)	Resultados
43	3:1:2	5750	12	$Q+L_2P$
		5750	92	$Q+L_2P$
		800	12	$Q+L_2P$
		730	312	$Q+L_2P$
44	1:7:2	950	12	$Q_{SS}+Z$
		1000	12	$Q_{SS}+Z$
		1150	0.5	$Q_{SS}+Z$
		1200	0.167	$Q_{SS}+Z$
45	2:4:3	950	48	$Q_{SS}+Z(\text{trz})$
		1000	6	$Q_{SS}+Z(\text{trz})$
		1100	6	$Q_{SS}+Z(\text{trz})$
		1150	3	$Q_{SS}+Z(\text{trz})$
		*1200	0.167	$Q_{SS}(\text{trz})+z$
		1350	0.167	T^*+Z
		1450	0.167	T^*+Z
		1200	12	T^*+Z
		900	12	$Q_{SS}+Z$
		1450	0.167	T^*+Z

Número	Composición $\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$	Temperatura(°C)	Tiempo(Hr)	Resultados
46	2:1:2	475	12	$\text{L}_2\text{P}+\text{ZP}$
		560	12	$\text{L}_2\text{P}+\text{ZP}$
		560	120	$\text{ZP}+\text{L}_2\text{P}$

$\text{Q}_{\text{ss}} = \text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$, $x=0$; $\text{Q} = \text{Li}_2\text{ZrP}_2\text{O}_8$; $\text{P} = \text{Li}_2\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$; $\text{L}_3\text{P} = \text{Li}_3\text{PO}_4$

$\text{L}_2\text{P} = \text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{LP} = \text{LiPO}_3$; $\text{LZ} = \text{Li}_2\text{ZrO}_3$; $\text{L}_2\text{Z} = \text{Li}_4\text{ZrO}_4$; $\text{Z} = \text{ZrO}_2$; $\text{ZP} = \text{ZrP}_2\text{O}_7$

$\text{Z}_2\text{P} = \text{Zr}_2\text{P}_2\text{O}_9$; T, T* y C son fases de alta temperatura de T

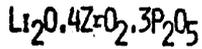
*-No se alcanzó el equilibrio

s-Muestra sinterizada

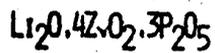
†-Muestra enfriada en mercurio

a-Muestra enfriada en agua líquida/sólida.

TABLA VII



MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HR)	RESULTADOS
4 1:4:3 ZrO ₂ :P ₂ O ₅	110	4	
	300	12	
	775	18	
	900	3	
	1 000	0.25	Z + ZP
	1 200	12	P
5 1:4:3	290	6	
	400	6	
	750	12	
	950	6	
	1 350	12	P
	1 000	12	P
7 1:4:3	100	2	
	225	12	
	375	6	
	500	6	
	800	18	Q + ZP
	900	12	Q + ZP
	950	12	P
	1 000	2	P
	1 000	5	P
	900	36	P



MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HR)	RESULTADOS
8 LZ + 3ZP	900	12	T
	900	24	T*
	900	72	T*
	900	24	P + T
9 ZP+L ₃ P+Z	900	12	T
	900	24	T

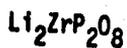


TABLA VIII

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(Hr)	RESULTADOS	
10	1010	12	Q	
1:1:1	175	12	Q	
$\text{Li}_2\text{O}:\text{ZrO}_2\text{P}_2\text{O}_5$	250	12	Q	
	390	60	Q	
	460	24	Q	
	580	24	Q	
	700	24	Q	
	s ⁺ 1100	0.17	Q	
	s ⁺ 1150	0.17	T*	
	s ⁺ 1200	0.17	T*	
	s ⁺ 1350	0.17	T	
	s ⁺ 1450	0.17	T	
	11	100	4	Q
		320	12	Q
		550	6	Q
730		12	Q	
950		34	Q	
1000		6	Q	
⁺ 1100		6	P	
1150		3	P	
1200		0.17	P	
1350		0.17	P	
1450		0.17	P	
900		12	Q	

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(Hr)	RESULTADOS
15	170	12	—
	500	6	—
	700	12	—
	+900	36	Q
	+1100	0.17	Q
	+1150	0.17	Q
	+1250	0.17	T
	+1350	0.17	T
	+1450	0.17	P
	800	12	Q
	1200	12	P+T
	^b 1200	12	C
	^b 1200	48	C+Z(trz)
	800	24	C+Z(trz)
16	170	12	—
	350	6	—
	700	12	—
	800	48	Q
	+1100	0.17	P
	+1250	0.17	P
	+1350	0.17	P
	+1450	0.17	P

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(Hr)	RESULTADOS	
16	+1200	12	P	
	c1200	12	T	
	b 800	24	P+Q	
17 LZ ₄ P ₃ +L ₃ P	900	36	Q	
	s+1100	0.17	Q	
	s+1150	0.17	Q	
	s+1250	0.17	P+T	
	s+1350	0.17	P+T	
	s+1450	0.17	P+T	
	800	12	Q	
	s+1200	12	T	
	sb+1200	12	C	
	sb+1200	24	C	
	19	300	2	-
		800	10	Q
1200		0.17	P	
800		2	P+Q	
800		12	Q	
20	210	16	-	
	500	8	-	
	800	28	Q	

TESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(Hr)	RESULTADOS
20	1200	0.17	T*
	800	2	T*
	800	12	Q
22	250	4	-
	800	8	-
	900	4	Q
	a#1000	1	Q
	a#1100	1	Q
	a#1150	1	T+Q
	900	1	Q
	900	48	Q
23	100	3	-
	225	12	-
	500	12	-
	800	12	-
	930	24	Q
	a#1000	12	Q
	a#1100	1	Q
	a#1150	2	Q+T
	# 900	48	Q

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(Hr)	RESULTADOS	
23	a#1200	0.33	T*+Q(trz)+L(trz)	
	# 900	12	Q	
	a#1250	0.25	C+L(trz)	
	# 900	3	Q	
	#1250	0.25	C+L(trz)	
	# 900	12	Q	
	a#1350	0.08	C+L(trz)	
	# 900	12	Q	
	a#1450	0.08	T*+L(trz)	
	# 900	12	Q	
	a#1400	0.08	T*+Q(trz)+L(trz)	
	# 900	12	Q	
24	# 900	12	C+L ₃ P(trz)	
	L ₃ P+LZ+3ZP	# 900	36	T*+L ₃ P(trz)
	#1000	12	C+L ₃ P	
	#1100	12	C+L ₃ P	

Q= Li₂ZrP₂O₈; P=Li₂Zr₄P₆O₂₄; L₃P= Li₃PO₄; L=líquido; Z=ZrO₂

T, T* y C son fases de alta temperatura de Q

*-No se alcanzó el equilibrio

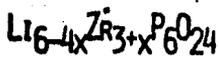
s- Muestra sinterizada

+ -Muestra enfriada en mercurio

a- Muestra enfriada en agua

b- Pérdida de peso

c- Muestra tomada de la original.



MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HR)	RESULTADOS
= 0.25	225	4	
	500	6	
37:0.34	800	4	
rO ₂ :P ₂ O ₅)	900	16	Q
	1 000	1	Q
	1 100	1	Q
	1 150	1	T + P
	900	12	Q
	950	48	Q
	1 050	48	Q
	1 130	6	Q + L
	1 130	12	T* + L(trz)
	900	12	Q
	1 170	4	T + L(trz)
	900	12	Q
	1 170	12	C + L(trz)
	900	12	Q
= 0.50	225	4	
	500	6	
l:0.35	800	4	
	900	16	Q
	1 100	1	P
	900	12	Q
	1 150	12	P
	950	48	Q
	1 050	48	Q

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HR)	RESULTADOS	
X = 0.5	1 130	6	T + P	
	900	12	Q	
	^s 1 130	12	P	
	900	12	Q	
	1 170	4	T + P	
	900	12	Q	
	1 170	12	T*	
	900	12	Q	
	X = 0.75	225	4	
		500	6	
800		4		
900		16	Q + P	
B:0.45:0.36	⁺ 1 000	1	Q + P	
	1 100	1	P	
	900	12	P + Q	
	1 150	1	P	
	950	48	Q	
	1 050	48	P + Q	
	1 130	6	P	
	1 130	12	P	
	900	12	Q	
	1 170	5	P	
	900	12	Q	
	1 170	12	P	
	900	12	Q	

MUESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (HR)	RESULTADOS
X = 0.35 LZP+0.35LZ ₄ P ₃	900	48	Q
	s 1 000	1	Q
	s 1 100	1	Q
	s 1 150		Q
	s 1 150	3	T + Q(trz)
	950	48	Q
	s 1 050	48	Q
	s 1 130	7	Q
	s 1 130	12	Q + T
	1 130	7	T*
	900	12	Q
	1 170	4	C
	900	12	Q
	1 170	12	C + L(trz)
	900	12	Q
X = 0.6 LZP+0.6LZ ₄ P ₃	900	48	Q
	1 100	1	Q
	1 150	1	Q
	s 1 150	3	T* + Q(trz)
	950	48	Q
	1 050	48	Q
	1 130	6	Q + T*
	1 130	12	Q + T
	900	12	Q
	s 1 170	4	Q + T

ESTRA	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO(HR)	RESULTADOS
= 0.6	900	12	Q
	5 ¹ 170	12	C + L(trz)
	900	2	Q
= 0.9 9LZ ₄ P ₃	900	48	Q + P(trz)
	1 000	1	Q + P(trz)
	1 100	1	Q + P(trz)
	1 150	4	Q + P(tz)
	1 250	4	T + P(tz)
	950	48	Q + T(tz)
	1 050	48	Q + T(tz)
	1 130	6	Q + T*
	1 130	12	Q + T*
	1 130	7	T* + Q
	900	24	Q + P
	1 170	4	T
	900	12	Q + P
	1 170	12	T
	900	12	P + Q

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(HR)	RESULTADOS
x=0.4 0.25:0.40:0.35 Li ₂ O:ZrO ₂ :P ₂ O ₅)	950	12	Q
	1000	12	Q
	1100	12	Q
	1150	12	C
	900	12	Q
	*1200	12	T+P
	900	12	Q
	1350	12	T*
	900	72	Q
x=0.8 0.17:0.46:0.36	900	92	P+Q
	1000	48	P
	950	12	Q
	950	72	P+Q
	1150	12	P
	950	72	Q
	1200	12	P+T
	900	12	Q
	1350	12	P
	900	24	P+T
	1450	12	P
	900	72	Q
	12 15:48:37	s 1150	72
s 1200		12	P+Q
s 1350		0.187	T+P(trz)
s 1450		0.187	T+P(trz)
900		12	T+P(trz)
+ 1350		0.187	T+P(trz)
1000		72	P+Q

MUESTRA	TEMPERATURA(°C)	TIEMPO(HR)	RESULTADOS
38	980	12	Q
	*1100	12	P+Q+T(trz)
5:8:7	*1150	5	T+P+Q(trz)
	1250	4	T+P
	1350	2	T+P(trz)
	1450	4	T+Z
	^b 900	12	Q
	^{c+} 1350	0.186	T+P
	^c 1000	72	Q
42	900	12	Q
	1000	12	Q
20:44:36	1100	12	Q
	1150	5	T+Q
	1250	4	T+P(trz)
	1350	2	T(trz)+M+P(trz)
	1450	4	C+Z
	^b 900	12	C+Z

Q = $\text{Li}_{6-4x}\text{Zr}_{3+x}\text{P}_6\text{O}_{24}$, x=0; P= $\text{Li}_2\text{Zr}_4\text{P}_6\text{O}_{24}$; T, T* y C fases de alta temperatura

de Q ; Z= ZrO_2 ; L=líquido

*- No se alcanzó el equilibrio

+ - Muestra enfriada en mercurio

a - Muestra enfriada en agua líquida-sólida

b - Pérdida de peso

c - Muestra tomada de la original

s - Muestra sinterizada