



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"Nuevas fases y soluciones sólidas en el sistema Li₂O-Nb₂O₅-MgO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE QUIMICA PRESENTA: LETICIA CORONA MUÑOZ

DIONISIA



MEXICO, D. F.

1993

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



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

OBJETIVOS

INTRODUCCION

1

CAPITULO I

I.1. Soluciones sólidas.	4
I.2. Diagramas de fases en estado sólido.	8
I.3. Polimorfismo.	15
I.4. Difracción de rayos-x.	21

CAPITULO II

II.1. Técnica experimental.	24
II.2. Técnica de difracción de rayos-x por el método de polvos.	25
II.3. Mediciones de los parámetros de la red y densidad de la zona de soluciones sólidas.	26
II.4. Asignación de los índices de Miller y determinación precisa de los parámetros de la red de las fases nuevas :	
" X " $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{MgO}_9$ y	
" A " $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$	29

CAPITULO III

RESULTADOS

III.1. Diagrama de fases ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$. 33

Determinación del diagrama binario de la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}$. 34

Síntesis y caracterización de las fases nuevas "X" y "A" del sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, transición orden-desorden siendo la fase "X - α " de acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por:

a) Difracción de rayos-x. 36

Síntesis y caracterización de las soluciones sólidas.

Espectro de difracción de rayos-x de polvos de las soluciones sólidas de $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$. 44

CONCLUSIONES 58

BIBLIOGRAFIA 60

OBJETIVOS

I. La finalidad de esta investigación es estudiar el diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$, en búsqueda de fases nuevas y el equilibrio entre ellas, así como zonas de soluciones sólidas, el enfoque principal de estos compuestos se centra en los efectos producidos por la introducción del catión Mg^{2+} en solución sólida en las redes de LiNbO_3 .

II. Diseñar el diagrama binario de la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{MgO}$.

III. Sintetizar y caracterizar una serie de compuestos con los tres óxidos del sistema en diferente proporción molar.

IV. Determinar índices de Miller y parámetros de la red de las fases nuevas.

INTRODUCCION

Los usos y aplicaciones de materiales cerámicos han sido relevantes en la industria, desde la más antigua hasta la actual. Gracias a las posibilidades tecnológicas que presentan estos materiales pueden modificar la relación Ciencia - Sociedad.

El ingenio del hombre se ha manifestado creando un sin número de objetos cerámicos para satisfacer necesidades utilitarias, estéticas y de orden tecnológico.

El significado de cerámica, proviene de la voz griega Keramos o Keramike, cuyo significado es arcilla o tierra.

Los compuestos cerámicos auxilian a diversas industrias dotándolas de refractarios y aislantes térmicos para hornos y calderas. Aisladores para sostener cables conductores de electricidad, piezas diversas para maquinaria, circuitos impresos en tabletas de Silicio para computadoras y equipos electrónicos. Morteros y crisoles para fundición. El desarrollo de materiales conductores de iones ha provocado un gran interés tecnológico en una amplia gama de materiales cerámicos, debido a su gran potencial de uso en dispositivos como baterías, sensores, bombas de gas, reactores electroquímicos, supercapacitores, carátulas luminosas de estado sólido. Dientes y prótesis en la biocerámica. Las aportaciones de la industria que nos ocupa, son ancestrales, variadas, funcionales y actuales, su campo de actividades cubre desde la artesanía mas rudimentaria hasta la alta tecnología, sobre todo tiene un futuro ilimitado.

Para el estudio de materiales cerámicos de alta tecnología son necesarios conocimientos científicos altamente calificados.

De entre los materiales cerámicos estudiados por sus importantes propiedades eléctricas y ópticas, se encuentran los compuestos de Niobato de Litio (LiNbO_3) y Tantalato de Litio (LiTaO_3); ambos compuestos son ferroeléctricos y en forma de monocristales, tienen gran calidad óptica motivo de diversas aplicaciones como por ejemplo; en moduladores electro-ópticos, osciladores paramétricos y generadores armónicos, principalmente.

Por la importancia de sus propiedades y la potencialidad en sus aplicaciones, tanto el LiNbO_3 y LiTaO_3 han sido reportados en diversos trabajos (1,2,3,4,5,6).

De ambos compuestos, se han tratado de modificar las propiedades desarrollando nuevas soluciones sólidas, incorporándoles distintos iones como Ti^{4+} , Mg^{2+} , Eu^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , etc., en su estructura cristalina (7,8,9,10,11,12). Entre estos estudios se pueden mencionar, por ejemplo, los realizados en el sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ (13,14); los estudios comparativos de las propiedades cristaloquímicas de las soluciones sólidas de $\text{Li}_2\text{O}-\text{M}_2\text{O}_5-(\text{M}'\text{O})$ donde $\text{M} = \text{Nb, Ta}$. y $\text{M}' = \text{Ti, Zr, Mg}$. (15,16).

En el capítulo I, se explica el concepto, la formación y clasificación de las soluciones sólidas, así como las condiciones generales para obtenerlas. Las soluciones sólidas se enmarcaron en el diagrama de fase ternario en estado sólido. Por lo que en el mismo capítulo se describen estos diagramas, partiendo de sistemas de una componente, sistemas binarios y por último sistemas de tres componentes. Se describen los principios del fenómeno polimorfismo y la transición orden-desorden. Así mismo se detallan la estructura cristalina del LiNbO_3 y MgO . Por último se explica el método de análisis utilizado básicamente para caracterizar compuestos cristalinos que es el de difracción de rayos-x.

En el capítulo II, se describen los métodos experimentales para la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas y de las fases nuevas.

En el capítulo III, se exponen los resultados del estudio sistemático del equilibrio de fases en el sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}^{(14)}$, encontrando una zona de soluciones sólidas, dos fases nuevas, un triángulo de compatibilidad y resultados preliminares para la determinación de otras zonas del diagrama ternario.

Así mismo, la síntesis y caracterización de las soluciones sólidas, la medición de los parámetros de la red y la densidad de una serie de compuestos de esta solución. Respecto a las fases nuevas se incluye la asignación de índices de Miller y la determinación de los parámetros de la red de estas. Así como la construcción del diagrama binario de la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}^{(16)}$.

Para finalizar, en la última parte se presentan las conclusiones más importantes obtenidas en este estudio.

1.1. Soluciones sólidas

En las reacciones químicas del estado sólido se pueden formar como productos fases puras, mezclas de fases y soluciones sólidas. Una solución sólida es la interpenetración a escala atómica de dos redes cristalinas diferentes, pero estructuralmente similares, puesto que, en la formación de una solución sólida al introducir en una red cristalina uno o varios iones, se conserva el mismo arreglo cristalino del componente puro. Particularmente, en las soluciones sólidas los parámetros de la red cambian progresivamente con la concentración de los componentes huéspedes (18).

Las soluciones sólidas pueden ser clasificadas como:

- a. Solución sólida intersticial.
- b. Solución sólida sustitucional

La solución sólida intersticial. Es la que da origen a un acomodo intersticial de los cationes. En este mecanismo se realiza una adición de cationes de una sustancia cristalina a otra. Los cationes adicionados se acomodan en los intersticios de las posiciones de la red que normalmente están desocupados, en las vacantes o en los huecos. Las consideraciones de tamaño son importantes ya que la formación de este mecanismo se favorece con cationes de tamaño pequeño. Por ejemplo: Una solución sólida de un metal B en un metal A, se presenta sólo cuando B es pequeño comparado con el átomo A y puede entrar a los intersticios de la celda del metal A sin causar mucha distorsión. La adición intersticial del metal B al metal A está acompañada por un incremento del volumen de la celda unitaria; si es cúbico, entonces, sólo el parámetro A se incrementara, si A no es cúbico entonces, un parámetro debe crecer y el otro disminuir provocando estos cambios un incremento en el volumen de la celda.

En la formación de la solución sólida sustitucional, el átomo o ión que se introduce directamente en la estructura original, toma el lugar de un átomo o ión de la misma carga. Por ejemplo; en la formación de una solución sólida sustitucional B en A puede ser acompañada de un incremento o una disminución en el volumen de la celda, dependiendo de si el átomo B es mayor que el átomo A. Para esto, estas sustancias deben tener la misma estructura cristalina, semejantes los tamaños atómicos de los componentes y además deben ser químicamente similares. Todo esto, para poder establecer un balance de cargas y otro de número de cationes. Estos balances son necesarios para lograr un intercentro equilibrado y que no cambie la estructura cristalina de la fase del estado puro.

Soluciones sólidas que generan vacancias de cationes. Si la substitución de un catión es por otro de valencia mayor se pueden generar vacancias de cationes o aniones intersticiales. Si el catión huésped tiene una carga mayor que el catión que va a substituir se requiere, para preservar la neutralidad eléctrica, algunos cambios estructurales, por ejemplo: la creación de vacancias. Así, el LiNbO_3 en soluciones sólidas con Zn^{2+} , Kawakami et al (22), proponen el siguiente mecanismo:



en la fórmula V representa una vacante de un sitio de cationes.

Solución sólida que genera aniones intersticiales. Otra alternativa para substituir un catión de mayor carga por otros de menor carga, es crear al mismo tiempo aniones intersticiales. Así, tenemos el Fluoruro de Calcio que disuelve pequeñas cantidades de Fluoruro de Itrio. El número de cationes permanece constante, pero se generan fluoruros intersticiales. De esta forma la solución sólida queda expresada por:



Estos F^- intersticiales ocupan sitios en la estructura de fluorita, los cuales están rodeados por otros ocho iones F^- en las esquinas del cubo.

Vacancias de aniones. Si ahora el catión que va a entrar en la red tiene menor carga que el que va a substituir, este balance de cargas puede mantenerse creando ya sea vacancias de aniones o cationes intersticiales. Por ejemplo: la Zirconia cúbica ZrO_2 substituido por Ca^{2+} :



Ese material con estructura de fluorita tiene importancia como refractario y el ión oxígeno como conductor en electrolitos sólidos.

Cationes intersticiales. En el diagrama binario formado por SiO_2 y LiAl_2O_3 , se forman fases de aluminosilicatos, en los cuales el Si^{4+} se reemplaza parcialmente por Al^{3+} y al mismo tiempo los cationes alcalinos entran normalmente a los sitios intersticiales vacíos de la red de Oxido de Silicio. La solución sólida tiene la fórmula:



Dos fases importantes en este sistema son la eucryptita ($x=0.5$) y el espodumeno ($x=0.33$), que por su propiedad poco usual de tener un coeficiente de expansión térmica negativa, se utiliza en materiales cerámicas resistentes a cambios de temperatura.

Condiciones para obtener series de soluciones sólidas. Los factores que determinan la formación de las soluciones sólidas, aún no se determina con precisión, no es posible para un sistema específico predecir si se forman o no una serie de soluciones sólidas, y esto actualmente sólo se determina experimentalmente.

Hablando de equilibrio termodinámico representado en el diagrama de fases apropiado, las soluciones sólidas se forman solamente si éstas tienen menor energía libre que otra fase de la misma composición. Sin embargo, es posible también preparar soluciones sólidas bajo condiciones de no equilibrio o utilizando un método diferente al convencional, como por ejemplo el de "CHIMIE DOUCE" (Química suave).

Aunque hay que considerar las limitaciones que marcan los tamaños relativos de los cationes huéspedes, la condición primordial para la formación de las soluciones sólidas es que exista un balance de carga, antes y después de la substitución. Sin embargo, este balance puede provocar defectos como vacancias o cambios en el factor de ocupación de los sitios intersticiales.

Finalmente se puede decir, que la importancia de las soluciones sólidas radica en el cambio que sufren algunas de sus propiedades al variar su composición respecto a las propiedades del compuesto puro.

1.2. Diagrama de fases

Los diagramas de fases se pueden definir como gráficas que representan toda la información de fases bajo condiciones de equilibrio termodinámico: estabilidad, relación de compatibilidad, punto de fusión, presión, composición, soluciones sólidas / incorporación de cationes. Cada punto del diagrama de fases representa un estado del sistema dado que establece valores de temperatura y composición. La interpretación de los efectos de la temperatura sobre los materiales sólidos y las reacciones que puedan o no ocurrir entre éstos pueden ser deducidas en un diagrama de fases apropiado (19).

La regla fundamental sobre la cual se basan los diagramas es la llamada "Regla de las fases", propuesta por W.J.Gibbs; esta regla relaciona el número de grados de libertad (F), de componentes (C) y de fases (P) presentes en un sistema, en el cual el problema es determinar el número total de variables independientes o de grados de libertad ya que C y P son conocidos.

La regla de las fases para un sistema esta dada por la ecuación:

$$P + F = C + 1$$

donde:

P = número de fases presentes en equilibrio.

C = número de componentes necesarios para describir el sistema.

F = número de grados de libertad o variables independientes: temperatura, presión y composición de la fase presente.

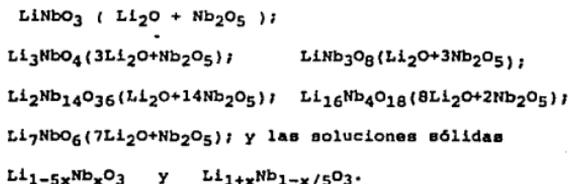
La explicación mas detallada de los elementos de la ecuación se dan a continuación:

El número de fases (F), es el número de porciones físicamente distintas y mecánicamente separables de un sistema, siendo cada fase en sí homogénea.

La diferencia entre distintas fases cristalinas generalmente es obvia, por ejemplo; entre el gis, CaSO_4 , y la arena, SiO_2 , es clara; así mismo la diferencia entre fases cristalinas del mismo elemento pero de diferente composición es también generalmente obvia, como en los compuestos de Silicato de Magnesio en los minerales de MgSiO_3 y Forsterita MgSiO_4 constituyen diferentes fases por su composición, estructura y propiedades.

Un factor complicado en la clasificación de fases sólidas es la ocurrencia de soluciones sólidas. Por ejemplo; los compuestos de Al_2O_3 y Cr_2O_3 tienen la misma estructura cristalina y forman un intervalo continuo de soluciones sólidas a altas temperaturas. Cualquier mezcla de Al_2O_3 y Cr_2O_3 pueden reaccionar para formar una fase homogénea simple. Cuya posición puede ser alterada sin cambiar la integridad u homogeneidad de la fase simple.

El número de componentes de un sistema se define como el menor número de especies químicamente independientes que son necesarios para describir la composición de cada fase en el sistema. La composición química de todas las sustancias de un sistema se puede obtener a partir de la composición de los componentes. Por ejemplo; en el sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$, existen varias sustancias (20) :



El número de grados de libertad (F) de un sistema es el número de factores variables tomados independientemente de la temperatura, presión y composición de las fases, es el número de variables que deben ser especificadas de tal manera que el sistema sea completamente definido; por ejemplo: Un sistema que consiste de agua hirviendo, donde el vapor y el agua líquida se encuentran en equilibrio, ambos contienen moléculas de la misma fórmula (H_2O), por lo que para definir el sistema, es necesario especificar solamente la presión de vapor, puesto que la temperatura de ebullición está especificada. Aplicando la regla de las fases al ejemplo planteado, tendríamos: $P+F=C+2$, $C=1$ (H_2O), $P=2$ (Vapor y líquido), $F=1$ (temperatura o presión, cualquiera de las dos pero no ambas).

Sistemas de una componente

Las variables independientes en un diagrama de fases de un sistema de una sola componente están limitados a la temperatura y presión porque la composición es fija. De la regla de las fases para esta condición se tiene $P+F=C+2=3$. El sistema es bivariante ($F=2$) si una fase esta presente, univariante ($F=1$) si dos fases estan presentes e invariante si ($F=0$) si tres fases están presentes. "En un diagrama de fases de un sólo componente los ejes forman las variables independientes, presión y temperatura.

Sistemas de dos componentes

Los sistemas de dos componentes binarios tienen tres variables independientes : presión , temperatura y composición. En la mayoría de los sistemas de interés en la esfera general de la química del estado sólido, la presión de vapor permanece baja para grandes variaciones de temperatura y así, para trabajar a la

presión atmosférica la fase de vapor y la presión variable no necesitan ser consideradas.

En la mayoría de los casos se utiliza la regla de las fases condensada $P+F = C+1$ en sistemas binarios bajo estas condiciones se presenta un punto invariante cuando las tres fases coexisten en equilibrio: una curva invariante para dos fases y una de condición bivalente para una fase. Convencionalmente, la temperatura se coloca en la escala vertical y la composición en la horizontal en un diagrama de fases binario, como ejemplos de este tipo de diagramas, se tiene el sistema CaO-SiO_2 el cual constituye uno de los diagramas más importantes en cuanto a la tecnología de silicatos.

Sistemas de tres componentes

Los sistemas de tres componentes en estado sólido poseen tres variables independientes: temperatura, composición, dos de los componentes. Si la composición de dos de los componentes es una fase fija, la tercera se fija automáticamente por diferencia.

El método de Gibbs y Roozeboom emplea un triángulo equilátero para la representación gráfica. La Fig. I.1.a. Diagrama ternario, ilustra el principio del método. Los puntos A, B, C de los vértices del triángulo representan el 100% de A, el 100% de B y el 100% de C.

Las líneas paralelas AB representan varios porcentajes de C. Cualquier punto de la línea AB representa un sistema que contiene 0% de C; cualquier punto sobre XY representa un sistema que contiene 10% de C, etc. El punto P representa un sistema que contiene 30% de C. La longitud perpendicular a un lado dado del triángulo representa el porcentaje del componente situado en el vértice opuesto a ese lado. Así, la longitud PM representa el % de C, PN el % de A y PL el % de B. Para mayor claridad se han omitido las líneas paralelas a AC y CB.

La suma de las longitudes de esas perpendiculares es siempre igual a la altura del triángulo que se toma como 100%. Por este método puede representarse cualquier composición de un sistema de tres componentes por medio de un punto dentro del triángulo.

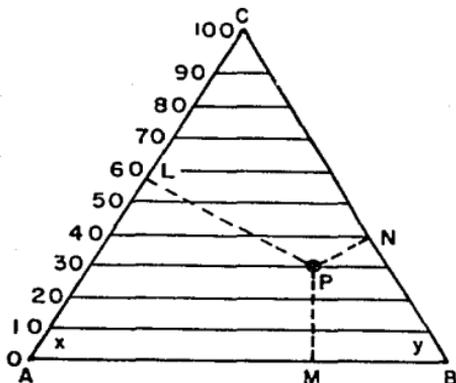


Fig.I.1.a. Diagrama ternario

En estos diagramas también son importantes otras dos propiedades.

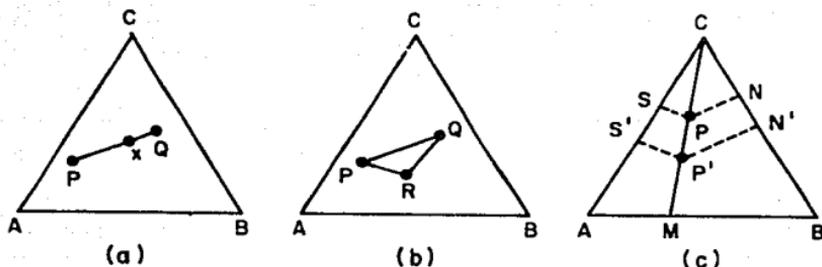


Fig.I.1.b. Propiedades del diagrama ternario.

La primera se ilustra en la Fig.I.1.b.(a). Si se mezclan dos sistemas cuyas composiciones están representadas por P y Q, la composición de la mezcla obtenida estará representada por un punto x en cualquier parte de la línea que une los puntos P y Q; de inmediato se concluye que si se mezclan tres sistemas representados por los puntos P,Q,R, Fig.1.1.b.(b)., la composición de la mezcla estará situada en el triángulo PQR.

La segunda propiedad importante es que todos los sistemas representados por puntos sobre una línea a través de un vértice, contienen los otros dos componentes en la misma relación. Por ejemplo, Fig.I.1.b.(c)., todos los puntos representados por puntos sobre CM, contienen A y B en la misma relación.

Esta propiedad es importante al analizar la adición de un componente al sistema, o retirarlo, sin modificación en la cantidad de los otros dos componentes presentes.

El sistema ternario se divide a su vez en varios triángulos que se determinan experimentalmente, y que se conocen como triángulos de compatibilidad. Las líneas que forman estos triángulos unen fases que son "compatibles" es decir que coexistan en el equilibrio.

Una aplicación de estos sistemas ternarios, por ejemplo, es en la fabricación de cemento y refractarios. Para el caso de la fabricación del cemento Portland; los silicatos de Calcio deseados, Ca_2SiO_3 y Ca_3SiO_5 y los indeseados $\text{Ca}_3\text{SiO}_2\text{O}_7$ y Ca_2SiO_3 , pueden ser analizados correctamente a través de un diagrama de fases observando la compatibilidad o incompatibilidad de la mezcla y con un adecuado control de aditivos para lograr las fases compatibles o deseadas.

La compatibilidad e incompatibilidad de las fases de un sistema es muy importante para estudiar sistemas cerámicos, cementos y refractarios.

Un sistema ternario requiere de gran cantidad de trabajo experimental para poder determinarlo completamente. No se diga de un sistema más complicado con varias series de soluciones sólidas y fases nuevas.

I.3. Polimorfismo

Hay una gran variedad de elementos o compuestos que son capaces de existir en dos o más formas con diferentes estructuras cristalinas dependiendo de la temperatura, este fenómeno se le conoce como polimorfismo⁽²¹⁾. Ejemplos típicos de compuestos conocidos son la Wurtzita, que es un mineral polimorfo inestable de ZnS a temperaturas menores de 1020 °C, o también las formas de SiO₂ de alta temperatura (Tridimita y cristobalita). Otro compuesto interesante es el Ca₂SiO₄, utilizado en la fabricación del cemento. Esta fase tiene varias formas polimórficas y la fase β es la más interesante, por sus propiedades hidráulicas que presenta necesarias en éste proceso, ya que las formas α y γ no tienen propiedades cementantes.

Otro fenómeno interesante es el politipismo⁽²¹⁾, ya que se considera como un derivado del polimorfismo unidimensional, el cual diferentes materiales cristalinos difieren en el tamaño de la celda unitaria en una de sus tres direcciones. Esta propiedad generalmente se presenta en estructuras con empaquetamiento compacto y en estructuras en capas, donde la primera coordinación de un átomo se satisface en mas de una forma ya sea compacto cúbico o compacto hexagonal. Ejemplos de compuestos politipos son SiC, ZnS, CdI₂, TaS₂.

Transición orden-desorden

Una considerable variedad de óxidos complejos que tienen estructuras cristalinas referidas a la sal de roca., (NaCl) presentan una transición polimórfica orden-desorden(22).

El polimorfo desordenado tiene la estructura cúbica centrada en la cara en la cual los cationes están distribuidos al azar en los sitios octaédricos en un arreglo de empaquetamiento cúbico compacto de oxígenos (coordinación 6-6)(22). Ejemplos de estos arreglos son LiFeO_2 , Li_3NbO_4 , Li_3TaO_4 , Li_2TiO_3 y Na_2TiO_3 .

En los polimorfos ordenados los cationes pueden tener diferentes arreglos, por ejemplo: tetragonal LiFeO_2 , romboédrico NaAlO_2 , monoclinico Li_2TiO_3 , monoclinico Li_2ZrO_3 , cúbico Li_3NbO_4 y Li_3TaO_4 .

Los polimorfos desordenados son fases metaestables que se prepararon por reacción de los óxidos simples a temperaturas relativamente bajas, al aumentar la temperatura se obtiene la fase en equilibrio. El Li_2TiO_3 existe como polimorfo desordenado en equilibrio a temperatura elevada, 1213°C de la fase ordenada cúbica (23).

Las soluciones sólidas que existen sobre la línea $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_3\text{NbO}_4$, presentan estructura tipo sal de roca (empquetamiento cúbico compacto) a temperaturas elevadas. El Titanato de Litio, Li_2TiO_3 , forma una extensa serie de soluciones sólidas con el Niobato de Litio, Li_3NbO_4 , cuyo mecanismo de sustitución es $4 \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Li}^+ + 3 \text{Nb}^{5+}$; y la fórmula puede

representarse como: $\text{Li}_{2+x}\text{Ti}_{1-4x}\text{Nb}_{3x}\text{O}_3$, en la que $0 < x < 0.22$. A temperaturas elevadas las soluciones sólidas tienen un arreglo de cationes desordenado con la estructura de sal de roca. A bajas temperaturas y valores pequeños de x (menores o iguales a 0.09) las soluciones sólidas tienen la forma ordenada de la estructura monoclinica del Li_2TiO_3 , que se transforma a la estructura cúbica desordenada a temperaturas altas (24).

Estructura del LiNbO_3 y MgO

La estructura del LiNbO_3 , fue descrita por primera vez por Zachariassen en 1928. Los cationes de la red ocupan dos tercios de los sitios octaédricos formados por los oxígenos en un arreglo compacto hexagonal, de acuerdo a la siguiente secuencia: Li-Nb (Ta), sitio vacante, Fig.I.3.a.

La vista correspondiente a lo largo del eje polar se muestra, en la-fig.I.3.a., en la cual los átomos de Nb o Ta y Li están localizados dentro de la celda unitaria, distribuidas con las siguientes coordenadas: $+(2/3, 1/3, 1/3 ; 1/3, 2/3, 2/3)$ con respecto a O, O, Z. El arreglo de los oxígenos está idealizado por simplicidad. Realmente estos se encuentran ligeramente

distorsionados y no deforman columnas paralelas al eje trigonal como en el arreglo compacto hexagonal ideal.

Después de esta descripción de la estructura, se puede concluir que existen tres tipos de sitios en estas redes: el del Li, Nb o Ta y una vacancia estructural, todos caracterizados por el mismo grupo puntual de simetría (C_3); de ahí la dificultad de obtener con precisión el sitio que puede ocupar las impurezas mediante diversas técnicas espectroscópicas (20).

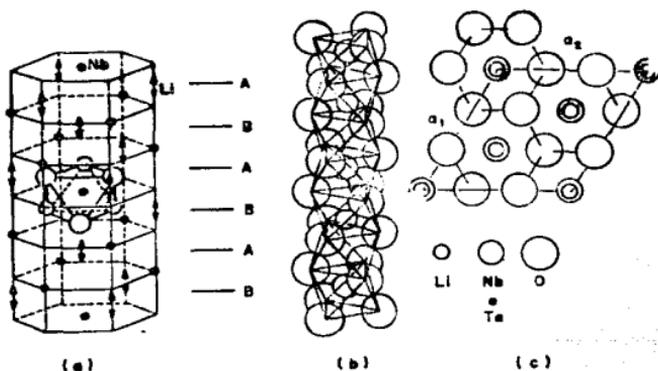
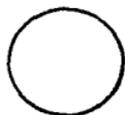
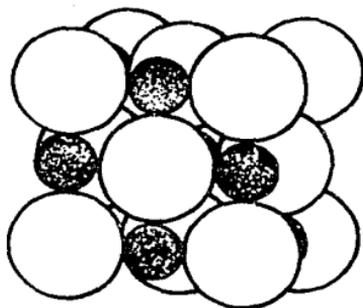


Fig.1.3.a. Estructura del LiNbO_3 y LiTaO_3 . a) Capas de aniones en estructura compacta hexagonal. b) Secuencia de octaedros distorsionados a lo largo del eje polar C. c) Contenido idealizado de una celda unitaria, vista desde el eje c.

El MgO , (Oxido de Magnesio ó Periclasa) tiene la estructura típica del Cloruro de Sodio formada por cubos perfectos de átomos, en la cual los cationes y aniones son alternados en las esquinas de la red cúbica. En la Fig.I.3.b. se muestra la estructura del MgO .



O^{2-}



Mg^{2+}

Fig.I.3.b. Cristal de simetría cúbica del MgO .

Se ha dado una visión general de como las propiedades de los sólidos se ven influenciados por las estructuras cristalinas. Solamente se ha presentado el efecto considerando a los compuestos cristalinos como un arreglo ordenado de los átomos o iones dependiendo de los tamaños de éstos. Por otro lado, también hay que considerar que no será lo mismo medir las propiedades de un monocristal, que de un material policristalino ya que este último tendrá mayor dureza y será difícilmente deformable. Así mismo, es necesario conocer y entender los factores que determinan las estructuras y las propiedades de los sólidos, para así poder modificar y diseñar nuevos compuestos y obtener las propiedades deseadas.

Es importante reconocer que el interés en la tecnología del estado sólido está íntimamente ligado con las propiedades de los defectos estructurales y no quedarse con la idea de que el estado cristalino de los sólidos es solamente un modelo estático de un arreglo perfecto de átomos (21).

1.4. Difracción de los rayos-x

El método de análisis más importante y útil de los sólidos cristalinos es la difracción de rayos-x, no solo para caracterizarlos, sino para la determinación de su estructura cristalina.

El haz de rayos-x, es una onda electromagnética caracterizada por un campo eléctrico que varía sinusoidalmente con el tiempo sobre cualquier punto del haz, ec.1.

$$E = E_0 \sin(Wt) \quad \text{ec.1.}$$

Este campo eléctrico al interactuar con una partícula tal como un electrón ejercerá una fuerza eléctrica definida por la ec.2.

$$F = E \cdot e \quad \text{ec.2.}$$

Esta fuerza inducirá una aceleración o desaceleración en el electrón que generará una emisión de radiación electromagnética. Esta radiación se le conoce como radiación continua, blanca o heterocromática y se caracteriza porque su longitud de onda está en el límite inferior del intervalo que caracteriza a los rayos-x y por tanto corresponde al valor mayor de energía (25).

Los rayos-x monocromáticos son los que se utilizan en casi todos los experimentos de difracción. Por lo cual para generar la radiación monocromática se necesita que el voltaje utilizado para acelerar los electrones sea suficientemente alto (>= 10 kv) para que ocurra la ionización de los electrones. Cuando el rayo de electrones acelerados con 30 kv choca con la placa metálica, generalmente Cu, tiene la suficiente energía para ionizar algunos electrones 1s, entonces un electrón 2p o 3p inmediatamente cae y

ocupa la vacante del nivel $1s$, la energía liberada en la transición aparece como rayos-x (20).

La energía de transición para el Cu de $2p \rightarrow 1s$ llamada K_{α} y de $3p \rightarrow 1s$ llamada K_{β} .

La transición K_{α} es un doblete y ocurre con más frecuencia $K_{\alpha 1} = 1.5405 \text{ \AA}$ y $K_{\alpha 2} = 1.5443 \text{ \AA}$, debido a que la transición tiene una diferencia de energía por los dos posibles estados del espín de los electrones $2p$ que llevan a cabo la transición respecto al espín de la vacante $1s$. En la Fig.I.4.a se muestra el espectro de emisión de rayos-x del Cu.

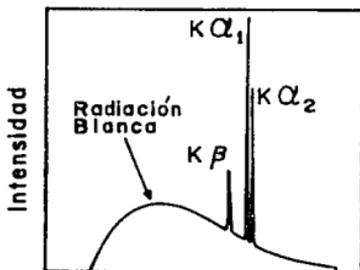


Fig.I.4.a. Espectro de emisión de rayos-x del Cu.

En la Fig.I.4.b. se muestra el diseño esquemático de un tubo de rayos-x, que consiste en un filamento de tungsteno que emite un haz de electrones acelerados por una diferencia de potencial 30kv. Al chocar los electrones con la placa metálica de Cu fijada en el ánodo, se produce la emisión de rayos-x. Dicho tubo se encuentra al vacío, para evitar las colisiones entre las partículas de aire y los electrones incidentes o los rayos-x emitidos. La mayor parte del haz de electrones incidentes se transforma en calor y sólo una mínima parte en rayos-x, en consecuencia el ánodo se fundiría, por lo que es necesario un sistema de enfriamiento.

Los rayos-x salen del tubo a través de ventanas hechas de Be, que como es un material muy ligero, con número atómico 4 es muy apropiado para este uso, en cambio el Pb es un elemento pesado, es buen absorbedor de la radiación y se utiliza para aislar equipos de rayos-x (20).

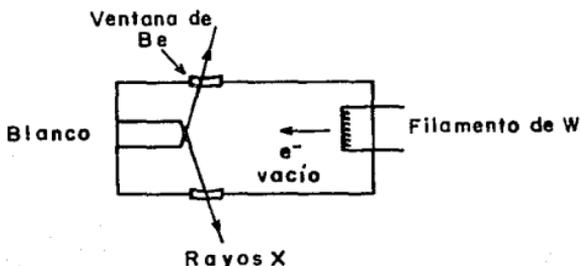


Fig.1.4.b. Diseño esquemático de un tubo de rayos-x

Se han diseñado muchos tipos de cámaras para rayos-x, las cuales satisfacen las siguientes condiciones (20):

- a) Radiación-monocromática o de λ variable.
- b) Muestra-cristal único, polvo o piezas sólidas.
- c) Detector-contador de radiación ó película fotográfica.

Las diferentes técnicas de difracción de rayos-x se mencionan a continuación:

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Fija	Polvo	Contador	Difractómetro.
Fija	Polvo	Película	Debye-Scherrer.
Fija	Cristal único	Contador	Automático. Difractómetro.
Fija	Cristal único	Película	Weissenberg. Precesión.
Variable	Pieza sólida	Película	Laue.

II.1. Técnica experimental

Síntesis y caracterización de las soluciones sólidas.

Los compuestos obtenidos para el estudio del equilibrio de fases en el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$, se sintetizaron a partir de los siguientes reactivos en polvo: Carbonato de Litio (Li_2CO_3), Óxido de Niobio (Nb_2O_5), Óxido de Magnesio (MgO). Los reactivos utilizados fueron:

Li_2CO_3 ,	Carbonato de Litio, grado reactivo, Baker.
Nb_2O_5 ,	Óxido de Niobio, pureza 99.9%, Aldrich.
MgO ,	Óxido de magnesio, pureza 97.8% , Baker.

1) Los compuestos se prepararon en proporción molar adecuada y en una cantidad aproximada de 3g, mezclando los reactivos en un mortero de ágata con acetona y moliendo continuamente hasta la evaporación total de la acetona para obtener un polvo fino y homogéneo.

2) Después los compuestos se colocaron en crisoles de Pt o láminas de Au. Dependiendo de la concentración del Li_2CO_3 , cuando esta es mayor al 50% en mol, en la mezcla total, el Li ataca al Pt, por lo que se utilizaron láminas de Au y cuando la concentración de Li_2CO_3 es igual o menor al 50% crisoles de Pt.

3) Posteriormente las muestras se sometieron a tratamiento térmico en una mufla eléctrica, Lindberg, con control de temperatura (+/- 5°C).

Inicialmente, estas se calentaron a 700°C, aproximadamente 4 horas para la eliminación de CO_2 y seguidas por temperaturas que variaron entre 900°C-1220°C, hasta completar la reacción.

4) Para las muestras ricas en Litio, para evitar la pérdida de éste por evaporación, primero se mezclaron los reactivos, se eliminó el CO_2 y después se presionaron los polvos para formar pastillas, las cuáles se les cubrió de polvo de igual composición y en esta forma se trataron térmicamente hasta completar la reacción.

II.2 Técnica de difracción de rayos-x por el método de polvos.

5) Después de cada tratamiento térmico se obtuvieron difractogramas de rayos-x para observar el avance de la reacción y caracterizar las fases presentes.

Para el análisis de difracción de rayos-x por el método de polvos se utilizó un difractómetro Siemens D-500 con radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ y con filtro de Ni, cuya precisión en los valores de las distancias interplanares es de 0.01\AA . El intervalo medido fue de $2\theta = 2^\circ - 70^\circ$ con paso angular de 0.01° en un tiempo de 0.3 segundos, cuyo esquema se muestra en la figura II.1.a.

Un espécimen de polvo C es colocado en un portamuestras circular, que es sujeto a través de un imán a una perpendicular al plano del dibujo. La fuente de rayos-x es S, S también es normal al plano del dibujo. Los rayos-x divergen de esta fuente pasan a través de un filtro que elimina la radiación $K\beta$ y se difractan por el espécimen para formar un haz difractado convergente que se enfoca por la rejilla F y penetra al contador G. A y B son rejillas especiales que definen y coliman los haces incidentes y difractados. El monocromador se coloca entre el haz difractado y el detector para disminuir la radiación de fondo originada en el espécimen. Las rejillas receptoras y el contador son soportados por una base que gira alrededor del eje O y una posición angular 2θ es leída en una escala graduada⁽¹⁸⁾..

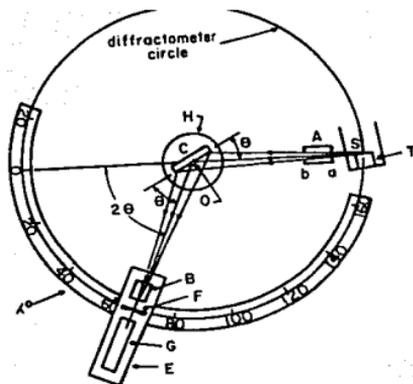


Fig.II.1.a. Recorrido de la muestra en un difractor de polvos.

Para la asignación de los índices de Miller y la determinación precisa de los parámetros de la red el difractor utilizado fue un Siemens modelo D-5000 con radiación $Cu_{K\alpha}$ y con filtro de Ni, con una precisión de $2\theta=0.02$.

II.3. Mediciones de los parámetros de la red y densidad de la zona de soluciones sólidas: $LiNbO_3-MgO$

A partir de los datos obtenidos del espectro de difracción de rayos-x, se cambiaron las condiciones para obtener mas precisión en los valores 2θ . En la serie de soluciones sólidas de $LiNbO_3$ con MgO se mezcló la muestra de interés y el estándar interno, en este caso se utilizó KCl y se seleccionó el máximo con $d=66.38\text{\AA}$.

El intervalo monitoreado fue $2\theta = 60^\circ - 70^\circ$, ya que en este se presentaron los picos de interés cuyos índices de Miller son: (300) y (208), con los cuales se calculan los parámetros de la red utilizando las ecuaciones:

El LiNbO₃, con celda trigonal cumple la relación:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}$$

Con las medidas de d del máximo de difracción (300) se puede calcular el valor de a :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2}{a^2} \right] = \frac{4}{3} \left[\frac{9}{a^2} \right]$$

$$a = \sqrt{12d^2}$$

y con las medidas de d del máximo de difracción (208)

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{4}{a^2} \right] + \left[\frac{64}{c^2} \right]$$

$$c = \sqrt{\frac{64}{d^{-2} - 16a^{-2/3}}}$$

se obtiene el valor de c .

La variación de los valores de los parámetros en función de la concentración del ión huésped proporciona una idea de los cambios sufridos en el volumen de la celda.

La densidad es una variable interesante en las soluciones sólidas, con ella se conoce la cantidad de masa en cada unidad de volumen del cristal. La densidad del cristal es la densidad de la celda unitaria y usualmente se expresa dicha densidad en unidades de g/cm^3 . Cuando se forma una serie de soluciones sólidas la densidad de éstas cambia al variar el porcentaje del catión sustituido o adicionado en la estructura de las soluciones sólidas y por medio del cálculo de esta se puede determinar la relación de la masa de la celda unitaria con respecto a la composición del catión introducido a la red cristalina de la solución sólida.

Los valores experimentales de las densidades se midieron en el multiplicómetro Quantum Chrome. El procedimiento es el siguiente: se pesa la celda, vacía, limpia y seca. La muestra se pulveriza en un mortero de ágata y se coloca en la celda volviéndose a pesar. Posteriormente, la celda con la muestra se introduce en el interior del multiplicómetro y se cierra perfectamente. El multiplicómetro esta conectado a un tanque de gas Helio (He), el cual se hace circular por la muestra, con el fin de extraer el aire atrapado en la superficie de las partículas de polvo. La razón por la cual es recomendado el He es debido a que sus dimensiones atómicas son pequeñas, aseguran su penetración dentro de la muestra y de los poros aproximadamente de 1 \AA .

Experimentalmente se utiliza la siguiente ecuación:

$$V_p = V_c - V_R \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

V_p , es el volumen del polvo. V_R , es el volumen de referencia y V_c es el volumen de la celda que se utilizo ($V_R = 6.46 \text{ cm}^3$) y ($V_c = 12.83 \text{ cm}^3$).

Donde P se lee cero en medida digital, todas las medidas de presión son relativas a P_a . Para calcular la densidad $\rho = m / v \cdot Z$. Donde m es la masa de la muestra, v es el volumen calculado a partir del multiplicómetro y Z = 6 para el caso de la fase LiNbO_3 .

II.4. Asignación de los índices de Miller y determinación precisa de los parámetros de la red de las fases : (X); $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{MgO}_9$, y (A); $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$.

En este trabajo se reporta la asignación de los índices de Miller y la determinación precisa de los parámetros de la red de las fases nuevas "X" y "A". El procesamiento de los datos fue realizado con auxilio de los programas TREOR 90 para la asignación automática de los índices de Miller a las reflexiones de un diagrama de polvos obtenidos por difracción de rayos-x. Y el programa PARAMETRO para el cálculo preciso de los parámetros de la red.

El programa TREOR90 es un método matemático de prueba y error que nos permite a partir de un patrón de difracción por el método de polvos, obtener los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria, así como los índices de cada reflexión (26).

Para el cálculo, se introducen los valores de las distancias interplanares o 2θ con sus correspondientes intensidades relativas de las primeras 25 líneas exactamente medidas y bien definidas en el difractograma. Si se encuentra una solución, el programa finaliza con los datos correspondientes a los índices para cada reflexión, una celda reducida y una convencional, los cuales son almacenados en los archivos de salida. Un algoritmo para asignar índices de Miller no puede ser establecido rigurosamente debido a la distribución impredecible de las líneas no observadas y los errores asociados con la medición. Para solucionar estos aspectos se recomienda:

- 1) El intervalo angular entre puntos sucesivos debe ser igual o inferior a 0.02° .

2) No se deben aceptar soluciones donde existan líneas sin índices al menos que este hecho pueda ser explicado.

3) Probar volúmenes menores aun si se han probado una solución con figura de mérito aceptable.

4) Es muy importante realizar los cálculos partiendo de celdas con mayor a menor simetría.

5) Si la figura de mérito $M(20)$ es menor que 10 y al menos una de las primeras 20 líneas no tiene índices, el resultado no debe considerarse confiable.

6) Si es posible, se debe usar la densidad y masa molecular para comprobar que la celda unidad contiene un número entero de unidades fórmulas.

7) No se debe utilizar en los cálculos líneas no bien definidas, estas pueden ser incluidas posteriormente en otros programas de refinamiento.

Una vez que el patrón de polvos ha sido indexado, se puede proceder al cálculo preciso de los parámetros de la celda unitaria y sus respectivos errores. Las trazas isomórficas presentes en los cristales de muchas sustancias naturales y sintéticas influyen notablemente en sus propiedades y provocan tensiones internas, dislocaciones, etc., que unidos a factores físicos, geométricos e instrumentales causan pequeñas desviaciones de los parámetros de la celda, que en trabajos de alta precisión deben ser corregidos.

Por otra parte se deben considerar los errores sistemáticos tales como la absorción, la refracción, la variación de la temperatura, la dispersión longitudinal y vertical del haz incidente.

Existen múltiples algoritmos matemáticos para realizar estos cálculos. En este trabajo se emplea el programa PARAMETRO⁽²⁶⁾, los datos de entrada incluyen los índices de Miller de las reflexiones seleccionadas, sus correspondientes valores angulares y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la celda unitaria y sus desviaciones medias.

El difractograma se obtiene por el método de polvos, punto a punto en un intervalo 2θ de 5° a 100° con intervalos angulares de medición de 0.02° y tiempo de conteo 5 segundos. La radiación utilizada fue $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) empleándose como monocromador secundario un cristal de cuarzo orientado en la dirección cristalográfica (111). Los cálculos se realizaron en una PC AT con coprocesador matemático .

Gracias al desarrollo ascendente de las técnicas de computación y la mayor disponibilidad de programas matemáticos, las posibilidades de este método en cuanto a caracterización cristalográfica se han incrementado notablemente disminuyendo el tiempo de cálculo y haciendo la labor más sencilla (26, 27).

Resultados

III.1. Diagrama de fases ternario para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$.

Los resultados obtenidos de las reacciones en estado sólido para las diferentes composiciones del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$, se sumaron en la tabla N.1, en la cual se reportan: la composición molar, la temperatura, tiempos de reacción, productos de reacción y una sección de comentarios.

La información se utilizó para determinar:

- 1) Línea continua representa la unión $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{MgO}$ y la determinación del diagrama binario.
- 2) Fase nueva " X " .
- 3) Fase nueva " A " .
- 4) Se presenta una zona de soluciones sólidas formada por LiNbO_3 con Mg^{2+} .
- 5) Línea achurada para representar las soluciones sólidas:
 $\text{Li}_3\text{NbO}_4(\text{ss})$, $\text{MgO}(\text{ss})$ y $\text{LiNbO}_3(\text{ss})$.

Líneas punteadas para representar los resultados preliminares triángulos de compatibilidad.

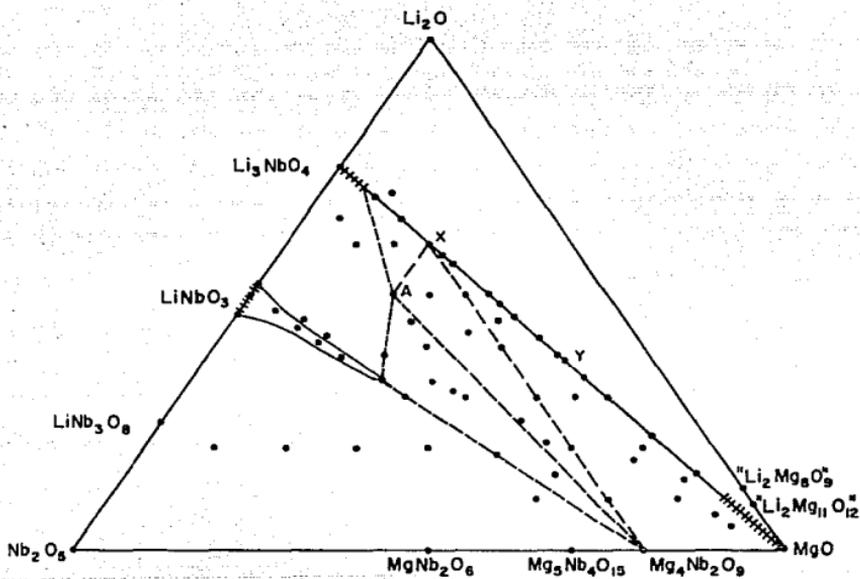


Fig.III.a. Diagrama de fases ternario para el sistema
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$

1) Línea continua representa la unión $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}$. Determinación del diagrama binario de la línea mencionada.

En la Fig.III.1.a: Se muestra el diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}$. Se llevo a cabo el estudio sistemático sobre el comportamiento ante diferentes tratamientos térmicos de muestras con distintas composiciones. Con estos resultados se delinearón varias regiones en el diagrama binario. El Li_3NbO_4 forma una serie limitada de soluciones sólidas. Se propone el siguiente mecanismo de reemplazamiento de cationes para la formación de estas soluciones sólidas:



con fórmula : $\text{Li}_{3-3X} \text{Nb}_{1-X} \text{Mg}_4X \text{O}_3$

con límite de solubilidad: $0 < X < 0.0312$

En este diagrama se encontró una nueva fase con composición " $\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$ ", que presenta una transición orden-desorden la cual se describiera posteriormente. En la composición " $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$ ", existe otra fase reportada por M. Castellanos et al (28). En el otro extremo, MgO forma otra serie de soluciones sólidas que no fueron caracterizadas.

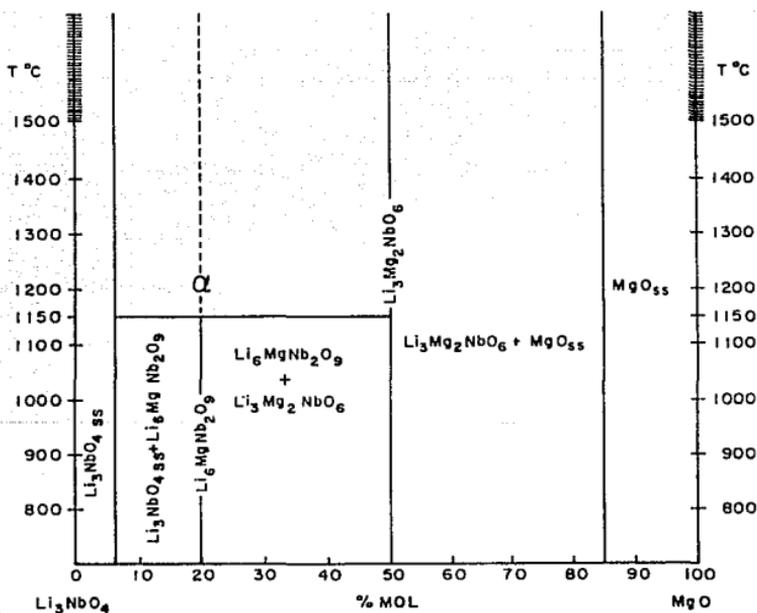


Fig.III.1.a. Diagrama de fases binario para el sistema Li_3NbO_4 -MgO.

2) Fase nueva " X " .

En la línea binaria Li_3NbO_4 - HgO , en el punto con composición estequiométrica 60 % Li_2O , 20 % Nb_2O_5 , 20 % HgO , se sintetizó una fase nueva " X " , con composición: $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HgO}_9$. Que presenta una transición orden - desorden . A 1000°C (120h), se identifica la fase ordenada " X " . Y a 1150°C (2h), se identifica la fase desordenada " α " .

A continuación se presentan los espectros de difracción de rayos-x de ambos polimorfos:

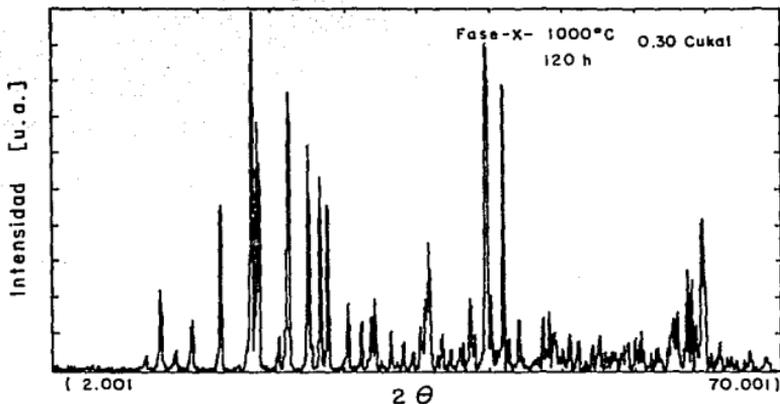


Fig.III.2.a. Espectro de difracción de rayos-x de la fase "X", en su forma ordenada.

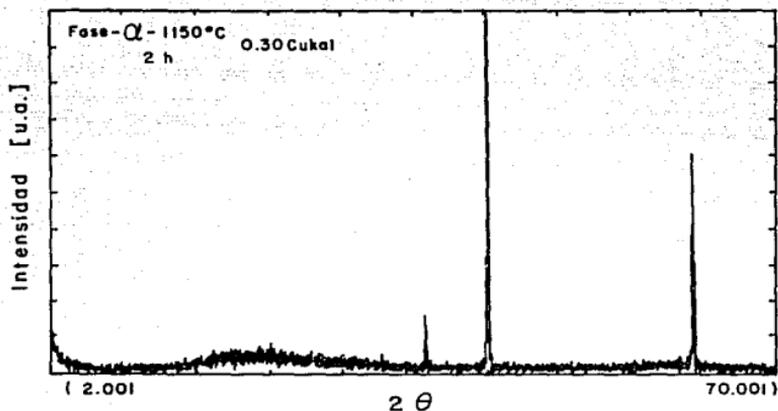


Fig.III.2.b. Espectro de difracción de rayos-x de la fase " α ", en su forma desordenada.

En la tabla N.1., se reporta los índices de Miller asignados a las reflexiones de un espectro de difracción de rayos-x, medido con una precisión $2\theta \leq 0.02$. El procesamiento de datos fue realizado con auxilio de un programa escrito en FORTRAN TREOR90, confeccionado especialmente para este tipo de trabajo.

En la tabla N.2., se muestran los parámetros de la celda unitaria medidas con el programa PARAMETRO.

Tabla N.1.

Datos del patrón de difracción de rayos-x en polvos de la fase (X), con composición 60% Li₂O, 20% Nb₂O₅, 20% MgO.

h	k	l	d_{exp} (Å^o)	d_{cal} (Å^o)	I_{rel}
0	1	1	8.350	8.335	5
0	0	1	7.410	7.408	35
0	1	2	6.622	6.639	9
1	1	1	5.074	5.087	48
-1	0	2	4.406	4.407	5
1	0	0	4.331	4.330	100
-1	-1	1	4.202	4.201	66
-1	1	2	3.846	3.842	10
0	0	2	3.705	3.704	85
1	1	2	3.444	3.444	50
0	2	4	3.311	3.317	46
0	2	1	3.231	3.233	46
1	0	1	3.030	3.030	15
0	3	4	2.909	2.911	11
-1	2	4	2.801	2.800	18
2	3	2	2.657	2.658	9

0	2	0	2.426	2.424	29
-2	0	4	2.203	2.203	17
-1	-1	3	2.128	2.129	94
1	3	0	2.055	2.055	67
2	1	2	1.990	1.989	13
-1	3	1	1.447	1.448	8

Tabla N.2.

Sistema triclinico

$$a = 7.852(3) \text{ \AA}^{\circ}$$

$$b = 8.913(4) \text{ \AA}^{\circ}$$

$$c = 6.050(5) \text{ \AA}^{\circ}$$

$$\alpha = 100.75(2)^{\circ}$$

$$\beta = 97.63(3)^{\circ}$$

$$\gamma = 105.89(3)^{\circ}$$

$$Z = 2$$

densidad calculada = 2.87 g/cm³

densidad experimental = 2.75 g/cm³

Fórmula cristalina : Li₆Nb₂HgO₉

Volumen de la celda = 392.5(3) \AA³ .

Tabla M.1.

Datos del patrón de difracción de rayos-x en polvos de la fase (α), con composición 60% Li₂O, 20% Nb₂O₅, 20% MgO

h	k	l	d _{exp} (Å ^o)	d _{cal} (Å ^o)	I _{rel}
1	1	1	2.425	2.423	16
2	0	0	2.101	2.098	100
2	2	0	1.487	1.484	59

Tabla M.2.

Sistema cúbico

$$a = 4.208(3) \text{ \AA}$$

$$z = 1/3$$

$$\text{Volumen de la celda} = 74.5 (3) \text{ \AA}^3$$

3) Fase nueva "A".

Se sintetizó una fase nueva "A", con composición 50% Li_2O , 30% Nb_2O_5 , 20% HfO_2 . Se alcanzó el equilibrio termodinámico a una temperatura de 1100°C después de 72h. Y con composición: $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{HfO}_{11}$.

La Fig.III.3.a. Muestra el espectro de difracción de rayos-x de la fase nueva "A".

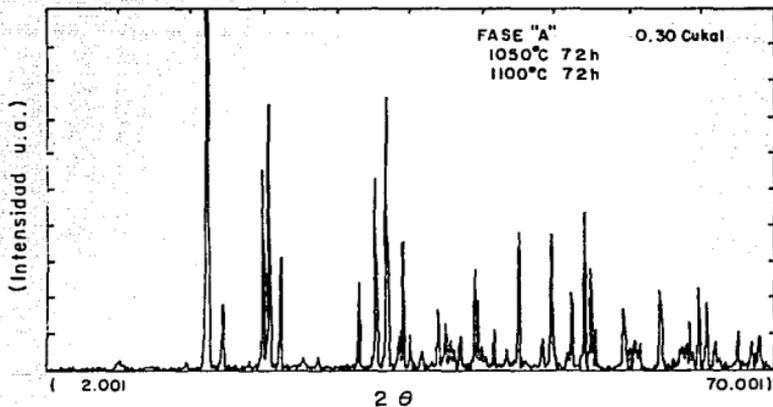


Fig.III.3.a. Espectro de difracción de rayos-x de la fase "A".

En la tabla N.3., se reporta la asignación automática de índices de Miller, a las reflexiones de un espectro de difracción de rayos-x, medido con una precisión de $2\theta \leq 0.02$. El procesamiento de datos fue realizado con un programa escrito en FORTRAN TREOR90.

En la tabla N.4., se muestran la determinación precisa de los parámetros de la red, medidos con el programa PARAMETRO.

Tabla N.3.

Datos del patrón de difracción de rayos-x en polvos de la fase "A", con composición 50% Li_2O , 30% Nb_2O_5 , 20% MgO .

h	k	l	$d_{\text{exp}}(\text{\AA})$	$d_{\text{cal}}(\text{\AA})$	I rel
2	0	0	5.249	5.247	100
0	0	2	4.862	4.859	9
1	1	1	4.035	4.032	23
-2	0	2	3.929	3.928	28
2	0	2	3.288	3.287	2
-3	1	1	2.884	2.883	9
-1	1	3	2.747	2.748	20
3	1	1	2.663	2.662	21
1	1	3	2.555	2.555	11
-4	0	2	2.500	2.501	3
0	0	4	2.430	2.429	2
3	1	2	2.335	2.336	4
2	2	0	2.296	2.295	4

-2	2	1	2.274	2.273	3
0	2	2	2.257	2.259	3
-1	1	4	2.219	2.219	3
4	0	2	2.154	2.155	6
-2	2	2	2.141	2.140	9
2	0	4	2.069	2.069	4
3	1	3	2.014	2.014	2
-5	1	1	1.966	1.966	8
5	1	1	1.846	1.846	8
-5	1	3	1.799	1.799	2
-4	2	2	1.787	1.786	6

Tabla N.4.

Sistema monoclinico

$$a = 10.662(2) \text{ \AA} \quad b = 5.105(1) \text{ \AA} \quad c = 9.872(2) \text{ \AA}$$

$$\beta = 100.17(3)^\circ$$

$$z = 4$$

densidad calculada = 6.48 g/cm³

densidad experimental = 6.36 g/cm³

Fórmula cristalina: Li₅Nb₃MgO₁₁

Volumen de la celda = 528.8(3) \AA³ .

4) Estudio de la zona de soluciones sólidas en la línea
 $\text{LiNbO}_3 - \text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

En la Fig.III.4.a.Se muestra el espectro de difracción de rayos-x del LiNbO_3 . Y el de un compuesto de la serie de soluciones sólidas comparado con este, respectivamente.

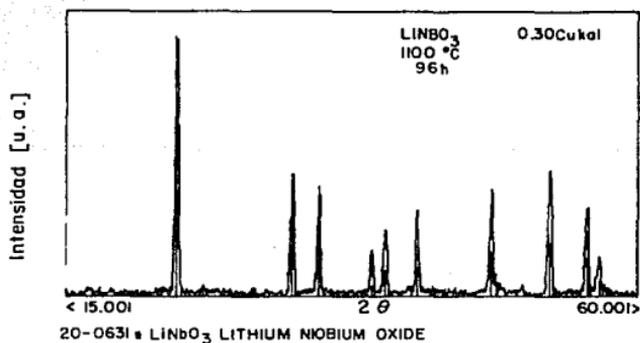
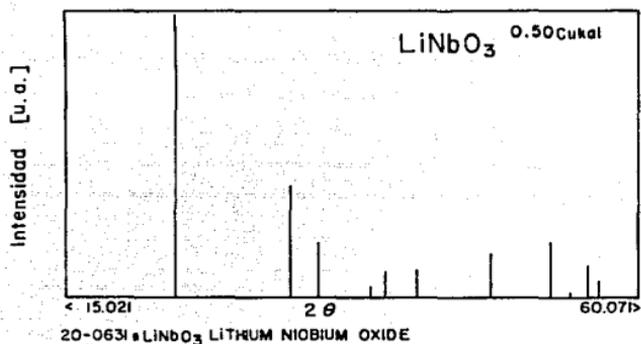


Fig.III.4.a. Espectro de difracción de rayos-x del LiNbO_3 puro, comparado con un compuesto de la serie de soluciones sólidas.

En la Fig.III.4.c. , se muestra la variación de los parámetros de la red con la cantidad en mol % de MgO, de la serie de compuestos de las soluciones sólidas situadas en la línea $\text{LiNbO}_3 - \text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, en el diagrama ternario de fases. En este caso, a y c varía linealmente con la composición.

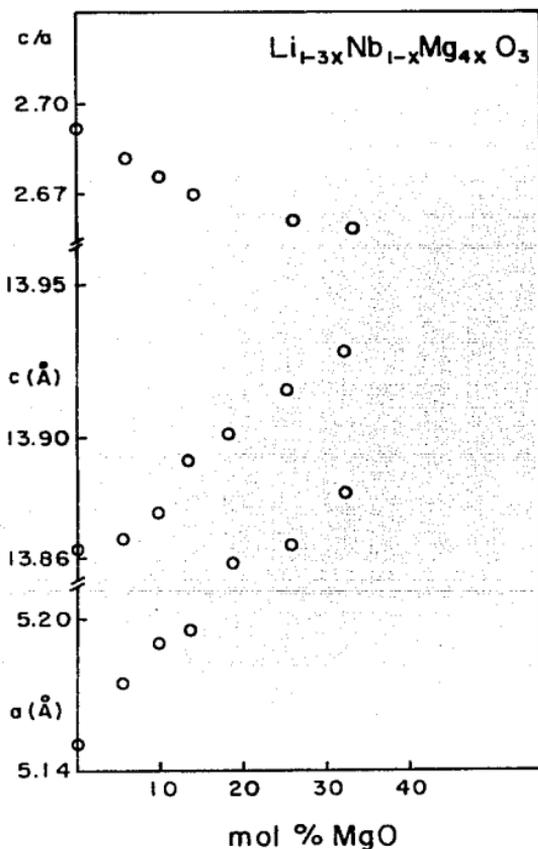
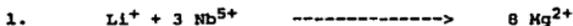


Fig.III.4.c. Variación de los parámetros de la red a y c de la serie de soluciones sólidas $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_{4x}\text{O}_3$ y de la relación c/a en función de la concentración de MgO.

Para la formación de estas soluciones sólidas se pueden considerar los siguientes mecanismos de reemplazamiento de cationes, los cuales se representan por una línea hipotética en el diagrama ternario de fases (Fig.III.5.a).



con fórmula: $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-3x}\text{Mg}_{8x}\text{O}_3$
cuando $x=0.33$ " $\text{Li}_2\text{Mg}_6\text{O}_9$ ".



con fórmula: $\text{Li}_{1-2x}\text{Nb}_{1-4x}\text{Mg}_{11x}\text{O}_3$
cuando $x=0.25$ " $\text{Li}_2\text{Mg}_{11}\text{O}_{12}$ ".



con fórmula: $\text{Li}_{1-x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_{3x}\text{O}_3$
cuando $x=1$ MgO



con fórmula: $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_{4x}\text{O}_3$
cuando $x=0.33$ $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$



con fórmula: $\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_{5x}\text{O}_3$
cuando $x=0.20$ $\text{Mg}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$



con fórmula: " $\text{Li}_{1-x}\text{NbMg}_x/2\text{O}_3$ ".
cuando $x=1$ MgNb_2O_6

En la Fig.III.5.a. Se observa el diagrama ternario con cinco líneas hipotéticas cada una representa un posible mecanismo diferente de formación de las soluciones sólidas de LiNbO_3 con MgO .

Para cada mecanismo la proporción de los elementos $\text{Li}, \text{Nb}, \text{Mg}$ varía según la fórmula propuesta, esta variación provoca un cambio en la masa y por tanto en la densidad de los compuestos. Los valores de densidad y del volumen de la celda de la serie de compuestos de soluciones sólidas, dan una idea del mecanismo de la formación de está. Si la densidad aumenta en función de la concentración de los cationes huéspedes, entonces la solución sólida genera sitios intersticiales, y si disminuye se infiere que se están generando vacancias. Comparando los resultados experimentales con los teóricos de la densidad se elige cual es el mecanismo de sustitución para la formación de la solución sólida.

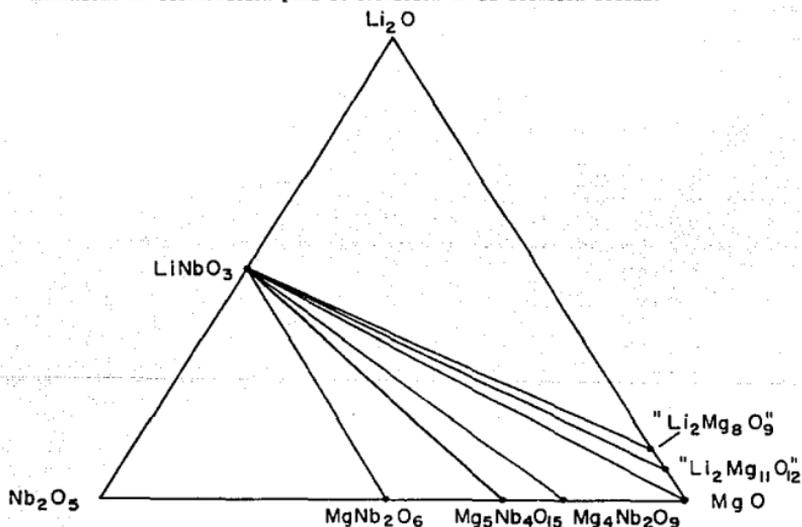


Fig.III.5.a. Diagrama ternario mostrando las líneas hipotéticas para la formación de las soluciones sólidas de LiNbO_3 con MgO .

En la Fig.III.6.a., se muestran los valores de la densidad calculados según los diferentes mecanismos de sustitución propuestos, así como los valores de densidad de las muestras de las soluciones sólidas medidas experimentalmente. La congruencia observada entre los datos experimentales y los calculados para la densidad según el mecanismo de sustitución estequiométrica en el cual el número total de cationes permanece constante, indica la validéz del mecanismo propuesto en el cual ambos cationes Li^+ y Nb^{5+} se substituyen por iones de Mg^{2+} .



con fórmula: $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_4\text{O}_3$

con límite de solubilidad : $0 < x < 0.0952$

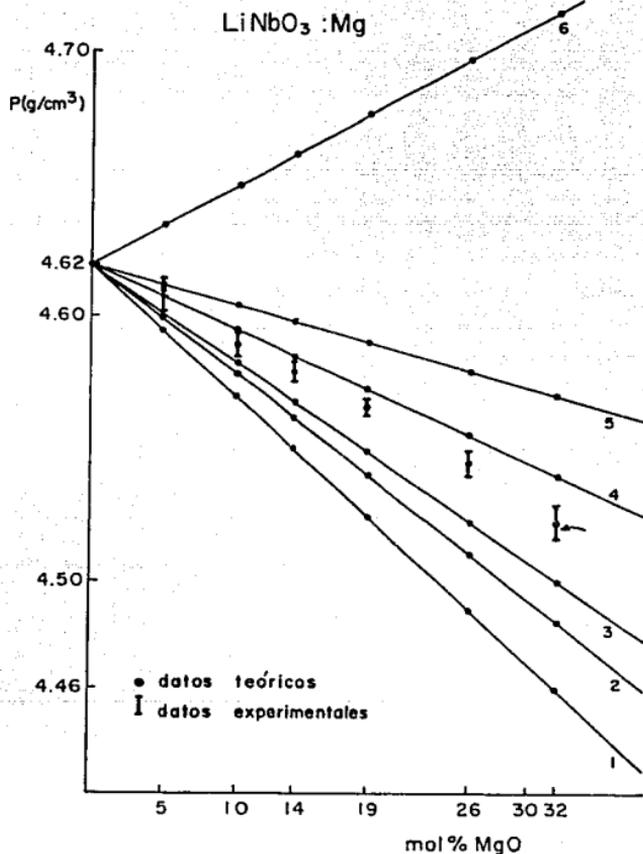


Fig.III.6.a. La gráfica muestra los diferentes valores de densidad calculados suponiendo diferentes mecanismos de reacción para la formación de las soluciones sólidas de LiNbO_3 con MgO .

Tabla N.I

Resultados de los tratamientos térmicos de la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}$

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$	T. (°C)	t (horas)	Resultados	Comentarios
73:24.5:2.5	950	48	Li_3NbO_4 (ss)	a
73.5:23.5:3	1000	216		
	1100	48	Li_3NbO_4 (ss)	a
73:24:3	1000	216		
	1100	48	Li_3NbO_4 (ss)	a
71:23:6	900	96	Li_3NbO_4 (ss)	a
69:22:9	950	120		
	1000	216	Li_3NbO_4 (ss)	a
	1100	48	Li_3NbO_4 (ss)	a
66:21:13	950	192		
	1000	218		
	1100	48	Li_3NbO_4 (ss) + $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{MgO}_9$	g
65:23:13	950	192		
	1000	72		
	1100	48	Li_3NbO_4 (ss) + $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{MgO}_9$	g

60:20:20	950	120		
	1000	120	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$	d, f
	1150	2	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$	d, j
58:18:24	950	120		
	1000	72	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, f
56:18:26	950	192		
	1000	72		
	1100	72	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, f
50:17:33	1000	216		
	1100	192	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, f
46:15:39	1000	72		
	1100	48	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, f
43:14:43	1000	72		
	1100	120	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, j
41:14:45	1000	72		
	1100	24	$\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{HfO}_9$ + $\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	g, j
38:13:49	950	72	$\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	b
37:13:50	950	72		
	1000	48		
	1180	72	$\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	e
	1220	40	$\text{Li}_3\text{NbHf}_2\text{O}_6$	e
33:11:56	950	96		
	1000	72		

	1100	48	$\text{Li}_3\text{NbMg}_2\text{O}_6 +$ MgO (ss)	g
30:13:49	950	72		
	1150	24	$\text{Li}_3\text{NbMg}_2\text{O}_6 +$ MgO (ss)	g
30:10:60	950	96		
	1000	72		
	1100	48	$\text{Li}_3\text{NbMg}_2\text{O}_6 +$ MgO (ss)	g
23:7:70	950	96		
	1000	72		
	1100	48	$\text{Li}_3\text{NbMg}_2\text{O}_6 +$ MgO (ss)	g
15:5:80	900	24	$\text{Li}_3\text{NbMg}_2\text{O}_6 +$ MgO (ss)	g
11:4:85	950	24		
	1000	72		
	1150	72		
	1200	24	MgO (ss)	a
10:3:87	1150	72	MgO (ss)	a
7:2:91	1100	48		
	1200	24	MgO (ss)	a
5:5:90	950	120		
	1150	72	MgO (ss)	a
3:1:96	1000	48		
	1200	24	MgO (ss)	a
1:1:98	950	96		
	1050	96		
	1200	72		
	1220	96	MgO (ss)	a

Tabla N.II

Resultados de los tratamientos térmicos para la zona de soluciones sólidas $\text{LiNbO}_3\text{-Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$	T (°C)	t (horas)	Resultados	Comentarios
47:58:5	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a
45:45:10	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a
44:46:10	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a
41:45:14	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a
38:43:19	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a
33:40:27	1100	96	LiNbO_3 (ss)	a

Tabla N.III

Resultados de los tratamientos térmicos para los preliminares triángulos de compatibilidad:

$\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$ - $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$ - $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

LiNbO_3 - $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$ - $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$

Li_3NbO_4 - $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$ - $\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$

Proporción molar $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$	T (°C)	t(horas)	Resultados	Comentarios
60:24:16	900	96	$\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$ + $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$ + Li_3NbO_4	g
65:30:5	900	72	$\text{Li}_6\text{MgNb}_2\text{O}_9$ + MgO	g
56:40:4	900	80		
	1050	72	LiNbO_3 + Li_3NbO_4	g
56:24:20	1000	108	Li_3NbO_4 + $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$	h
50:30:20	1050	72		
	1100	72	$\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$	d

50:25:25	1000	108	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + MgO + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
46:23:31	1190	72	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
46:20:34	1050	70	Li ₆ MgNb ₂ O ₉	j
45:30:25	1190	72	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
45:17:38	1050	84		
	1050	42	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, j
43:24:33	1050	84	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, j
43:32:20	1050	83	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, j
	1050	96	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + LiNbO ₃	g
43:17:40	900	96	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, f
42:21:37	1050	83	Li ₆ MgNb ₂ O ₉	j
40:30:30	1050	72		
40:20:40	1188	72	Li ₆ MgNb ₂ O ₉	j

37:23:40	1050	70	Li ₆ MgNb ₂ O ₉ + Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g, j
35:20:45	900	80	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, j
33:33.5:33.5	1180	48	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + LiNbO ₃	g
31:31:38	1180	72	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + LiNbO ₃	g
30:30:40	1180	144	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
30:20:50	1190	72	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
30:38:32	1100	96	LiNbO ₃ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
30:15:55	1220	72	Li ₆ MgNb ₂ O ₉	j
26:20:54	1100	120	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + Li ₆ MgNb ₂ O ₉	g, j
25:25:50	1180	144		
	1220	72	Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + LiNbO ₃	h
25:23:52	1180	24		

	1220	72	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁	g
25:11:64	1050	81	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
23:72:5	1100	120	Li ₆ Hg ₂ NbO ₆	j
20:20:60	1180	72	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + MgO	g
20:15:65	1050	81	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
20:10:70	1180	72	MgO (ss)	a, c
	1220	72	MgO (ss)	a, c
19:21:50	1220	120	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + Li ₅ Nb ₃ MgO ₁₁ + LiNbO ₃	h
15:25:60	1220	72	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + LiNbO ₃	g
15:15:70	1200	96	Li ₃ Mg ₂ NbO ₆ + Mg ₄ Nb ₂ O ₉	g
10:20:70	1180	72	Mg ₄ Nb ₂ O ₉	b
10:10:80	1220	72	Mg ₄ Nb ₂ O ₉ + MgO	g
8:5:87	950	24		
	1100	72	MgO (ss)	a, c
5:5:90	1220	144		
	1220	72	MgO (ss)	a, c

C o m e n t a r i o s

- a** Solución sólida.
- b** Pérdida de Litio, ocurrida durante el tratamiento térmico.
- c** La muestra no llegó al equilibrio termodinámico.
- d** Fase nueva, se llegó al equilibrio termodinámico.
- e** Fase conocida, se alcanza el equilibrio termodinámico.
- f** Fase nueva ordenada.
- g** Mezcla de fases, en equilibrio termodinámico.
- h** Mezcla de fases, no se llegó al equilibrio termodinámico.
- i** Fusión.
- j** Fase nueva desordenada.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

CONCLUSIONES

Del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$, se sintetizaron y caracterizaron 73 compuestos.

En el punto con composición 60% Li_2O , 20% Nb_2O_5 , 20% MgO , se sintetizó una fase nueva "X" = " $\text{Li}_6\text{Nb}_2\text{MgO}_9$ ", que a altas temperaturas (1150°C) presenta un polimorfismo del tipo orden-desorden (Fig.III.2.a.) y (Fig.III.2.b.), similar al encontrado en el diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4-\text{TiO}_2$ (15).

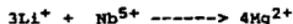
En el diagrama ternario se sintetizó una fase nueva "A" (Fig.III.3.a.) " $\text{Li}_5\text{Nb}_3\text{MgO}_{11}$ ", con composición 50% Li_2O , 30% Nb_2O_5 , 20% MgO .

Se encontró una amplia zona de soluciones sólidas con fórmula: $\text{Li}_{1-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_4\text{O}_3$ en la línea de $\text{LiNbO}_3-\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (Fig.III.a.), con un intervalo de solubilidad de $0 < x < 0.0952$.

El mecanismo de formación de las soluciones sólidas, es el de sustitución estequiométrica apoyado por los resultados de las medidas de densidad y por la forma de la zona de solubilidad en el diagrama ternario de fases (Fig.III.5.a.):



Se determinó el diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-MgO}$ (Fig.III.1.a.).
En este existe un intervalo reducido de soluciones sólidas con el
mecanismo propuesto :



con fórmula : $\text{Li}_{3-3x}\text{Nb}_{1-x}\text{Mg}_4x\text{O}_3$.

con un límite de solubilidad : $0 < x < 0.0312$

Se reporta la asignación de los índices de Miller y la
determinación precisa de los parámetros de la red de las fases
nuevas "X" (Tabla N.1.) y "A" (Tabla N.3.).

Como continuidad de este trabajo se terminará de estudiar el
sistema $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-MgO}$, se propone determinar los triángulos de
compatibilidad, así como otras líneas de soluciones sólidas y
resolver las estructuras cristalinas de las fases nuevas. Se
efectuara la medición de las propiedades eléctricas por la técnica
de impedancias complejas en función de la temperatura.

BIBLIOGRAFIA

1. Carruthers, J.R., Peterson, G.E: Grasso, M., Bridenbaugh, P.M., J.Appl. Phys. 42, 846, 1971.
2. Lerner, P., Legras, C., & Dumas, J. P., J. Cryst. Growth 3/4, 231, 1968.
3. Matthias, B. T., Romeika, J. P., Phys. Rev. 76, 1886, 1949.
4. Nassau, K., Levinstein, H. J. & Loiacono, G.M., Appl. Phys. Lett. 6, 228, 1965.
5. Nassau, K., Levinstein, H.J. & J. & Loiacono, G.M., Appl. Phys. Lett. 27, 228, 1965.
6. Roth, R.s., Parker, H.S., Brower, W. S., & Waring, J. L., p.222 in Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Ed. W. Van Gool, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973.
7. Burns, W.K., Klein, T. H., West, E. J. Plew, L. E., J. Appl. Phys. 50. 6175, 1979.
8. Fukuma, M., Sato., Shibata, M., J. Appl. Phys. 49, 3693, 1978.
9. Guenais, B., Baudet, M., Minier, M. & Le Cun, M., Mat. Res. Bull. 16, 643, 1981.
10. Pearsall, T. P., Chiang, S., & Schmidt, R.V., J. Appl. Phys. 47, 4794, 1976.
11. Schmidt, R.V., & Kaminow, I. P., Appl. Phys. Lett. 25, 458. 1974.

12. Suggi, K., Fukuma, M., & Iwasaki, H., *J. Mater. Sci.* 13, 523, 1978.
13. Whiston, C. D. & Smith, A. J., *Acta Cryst.* 19, 169, 1965.
14. Minakata, H., Sato, & Shibata, M., *J. Appl. Phys.* 50, 3063, 1979.
15. Brahim, E., Zricuil, M., ravez J., Hagenmuller, P., *Ferroeléctricos.* 56, 21, 1984.
16. Villafuerte- Castrejón, M. E., Aragón- Piña, A., Valenzuela, R., & West, A. R., *J. Solid State Chemistry.* 71, 103-108, 1987.
17. Hu, Long. Jang., Chang, Yen. Hwei., Lin, I. Nan., Tu, Shuenn. Lin., & Yang, Sheng. Jenn. Effects of Heavy Doping of MgO on Characteristics of LiNbO_3 . *Japanese Journal of Applied Physics.* 30, 7, 1412-1417, 1991.
18. Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Difraccction.* Addison Wesley Publishing Co.
19. Castellan, G. W., *Fisicoquímica,* Fondo Educativo Interamericano, S.A., México, 1976.
20. Villafuerte- Castrejón, M. E., *Caracterización de Soluciones Sólidas de Niobato y Tantalato de Litio contaminadas con Eu^{3+} y Mn^{2+} .* UAH. 1991.
21. Quintana-Patricia. *Química Inorgánica III.* Departamento de Química Inorgánica. División de Estudios de Posgrado. Facultad de Química. UNAM. 121-149, 1983.
22. West, A. R., *Solid State Chemistry & its Applications,* John Willey & Sons, 1984.

23. Aragón-Piña, A., Villafuerte-Castrejón, M.E., Valenzuela, R., & West, A. R., *Journal of Materials Science*, 3, 893-896, 1984.

24. R.C. Evans. *Crystal Chemistry*. Ed. Cambridge. University Press. 31-47, 1979.

25. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Ed. Willey & Sons. 86-93, 1976.

26. Duque, J., & Pomés R. *Revista Mexicana de Física*. 38,6, 886-890 (1992).

27. O. Durruthy, F. Fajardo y R. Pomés, *Rev. Cub. Fís.* 1 (1981) 79.

28. Castellanos- M., Gard, J. A., West, A.R. Crystal data for a new family of phases, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$: X= Nb, Ta, Sb. *J. Appl. Cryst.* 15, 116-117, 1982.

29. Abbatista, F., Rolando, P., Grassi, G. B., $\text{MgO-Nb}_2\text{O}_5$. *Ann. Chim. (Roma)*, 60, 6, 426-435, 1970.

30. Baños, Leticia., Villafuerte-Castrejón, M.E., Valenzuela, R., & West, A. R., *Journal. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(17), 2979-2983, 1990.