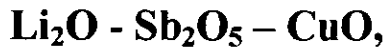


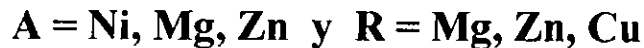
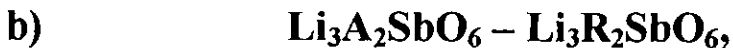
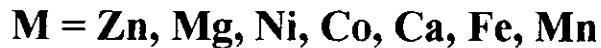
00582
29

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUIMICAS**

ESTUDIOS EN EL SISTEMA TERNARIO



Y LOS SISTEMAS BINARIOS



T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A

Q. I. MARÍA SONIA TRUJILLO TOVAR

DIRECTORA DE TESIS: M. en C. MARÍA A. CASTELLANOS R.

México, D.F.

Noviembre 2001

298.2.707



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado según el Tema:

Presidente: Dra. Cira Piña Pérez
Vocal: Dra. María de Lourdes Chávez García
Secretario Dr. David Enrique Ruiz Trejo
1^{er}. Suplente M. en C. Antonio Reyes Chumacero
2^o. Suplente: Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez

Sustentante:

Q.I. María Sonia Trujillo Tovar

Tutora:

M. en C. María A. Castellanos Román

El presente trabajo de investigación se realizó en:

El Laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, México,

La Facultad de Química de la Universidad de Aberdeen, Gran Bretaña y

El Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield, Gran Bretaña.

Nuestro agradecimiento a la ECC a través del Programa Alfa ALR/B7-3011/94.04-4.0034.6, en el Proyecto de Ciencia e Ingeniería de Materiales Inorgánicos, especialmente Cerámicos, Cementos y Pigmentos, red de trabajo INORMATS.

Especialmente al Prof. Anthony R. West, responsable del proyecto y director de la Universidad de Sheffield, por su asesoría en este trabajo.

We acknowledge the support received from the ECC through the ALFA Programme ALR/B7-3011/94.04-4.0034.6, Project Science and Engineering of Inorganic Materials, Especially Ceramics, Cements and Pigments network INORGMATS.

We thank especially to Prof. Anthony R. West, responsible of the project and Professor responsible at The University of Sheffield, for his collaboration in this work.

PARA ENTONCES

Quiero morir cuando decline el día,
en alta mar y con la cara al cielo;
donde parezca un sueño la agonía,
y el alma, un ave que remonta el vuelo.

No escuchar en los últimos instantes,
ya con el cielo y con el mar a solas.
más voces ni plegarias sollozantes,
que el majestuoso tumbo de las olas.

Morir cuando la luz triste retira
sus áureas redes de la onda verde,
y ser como ese sol que lento expira:
algo muy luminoso que se pierde.

Morir, y joven: antes que destruya
el tiempo alevé la gentil corona;
cuando la vida dice aún: “soy tuya”,
¡aunque sepamos bien que nos traiciona!

Manuel Gutiérrez Nájera, 1859-1899

YO VOY SOÑANDO CAMINOS

Yo voy soñando caminos
de la tarde. ¡Las colinas
doradas, los verdes pinos,
las polvorientas encinas...!

¿Adónde el camino irá?
Yo voy cantando, viajero,
a largo del sendero...
-¡La tarde cayendo está!

En el corazón tenía
la espina de una pasión;
logré arrancármela un día:
ya no siento el corazón.

Y todo el campo un momento
se queda mudo y sombrío,
meditando. Suena el viento
en los álamos del río.

La tarde más se oscurece,
y el camino que serpea
y débilmente blanquea
se enturbia y desaparece.

Mi cantar vuelve a plañir.
“Aguda espina dorada,
¡quién te pudiera sentir
en el corazón clavada!”

Antonio Machado, 1875-1939

Dedicatoria

La presente tesis esta dedicada a los seres que no solo me dieron la vida sino que me han enseñado lo que es la vida.

Con todo mi amor

A mis padres Antonio Trujillo Cristóbal y María Concepción Tovar Palacios

Por supuesto no podían faltar los otros pilares importantes en el desarrollo no solo de este trabajo sino de mi propia vida a quienes quiero muchísimo

Mis hermanos Jorge Antonio, Adriana, Leonel y Flor Angélica

Agradecimientos

Este es el momento justo para hacer público un inmenso agradecimiento a todos aquellos que han sido parte de esta etapa de mí.

A Dios por todo lo maravilloso que ha sido conmigo.

A mis padres por su inmenso amor hacia mí y por todos los sacrificios realizados para que lográramos esta meta.

A mis hermanos por todo su amor y su comprensión, chicos una vez más lo hemos hecho.

A mi abuelita por estar siempre.

A la maestra María A. Castellanos por todo lo que me ha enseñado y por toda su ayuda incondicional.

A la maestra Leticia Baños por su amistad y por toda su ayuda brindada para la realización de esta tesis no solo con el corrimiento de los patrones de difracción.

Al Prof. Anthony West por toda su grandísima ayuda en la realización de este trabajo.

Al Dr. Sylvain Bernès por la determinación de las estructuras de los monocristales.

Al Dr. Alan Queret por permitirme utilizar las instalaciones de la USAI, para el corrimiento de mis muestras de DRX.

A la T.A. Agustina López V. y al bibliotecario Heriberto Pérez E. porque cada vez que necesitara un artículo o libro que no estuviera en la biblioteca de Posgrado siempre lo conseguían.

A Marina, Greys, Martha y Margarita por todos aquellos momentos alegres o tristes que pasamos juntas lejos de este bellissimo país.

A Adriana y Víctor, Lupita y Jorge, Eugi, Angela y Lupita por hacerme una estancia más placentera al contar con tan excelentes amigos.

Y por supuesto a todos mis amigos con los que he compartido no solo gratos momentos.

A CONACYT por el apoyo dado para la realización de estos estudios.

A Fundación UNAM por el complemento de beca otorgado para la estancia de investigación, a través de Intercambio Académico.

Al Dr. Jesús Heiras por el apoyo brindado para la terminación de esta tesis y por los estudios de propiedades ópticas en los óxidos complejos que presentan termocromismo; a través de la DGAPA, proyecto IN110800.

A la Comunidad Económica Europea por la oportunidad dada para la realización de la estancia de investigación en Gran Bretaña.

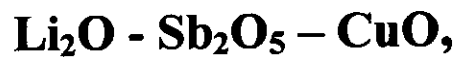
A la base de datos “EPSRC’s Chemical Database Service at Daresbury” por permitirme su uso.

A C.J.B.P.

Hay mucho que y muchos a quien más agradecer todo el apoyo brindado para la realización de esta tesis, que solo puedo decirles

GRACIAS

ESTUDIOS EN EL SISTEMA TERNARIO



Y LOS SISTEMAS BINARIOS



RESULTADOS PARCIALES PUBLICADOS

Artículos Internacionales:

- A Comparison of the X-ray Single-Crystal Structure of Li_3SbO_4 with the Rietveld refinement; Acta Cryst.; 2001; **C57**, 883-884
- Crystal Structure of $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$; Journal of Solid State Chemistry; 2001; **156**; 321-324
- Synthesis of $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, a new partially ordered rock salt structure; Journal of Solid State Chemistry; 1997; **131**; 115-120

Congresos Internacionales:

- Estudio del Sistema LiSbO_3 - CuO . Symposium 5 "Electrocerámica" International Materials Research Congress CANCÚN 98; Cancún, Q.R., Mexico; 30/08 - 4/09/1998
- The Phase Diagram of the System Li_3SbO_4 - ZnO . International Materials Research Congress, CANCÚN 2000, Cancún, Q.R., Mexico; 27 - 31/08/2000
- Studies in the system Li_3SbO_4 - NiO ; VII International Conference on Advanced Materials ICAM 2001; Cancún, Q.R., Mexico; 26 - 30/08/2001

Congresos Nacionales:

- Sistema Binario Li_3SbO_4 - CoO ; XXXVI Congreso de Química; Ixtapa, Gro., México; 9 - 13/09/2001

ÍNDICE

Resumen	xiv
Introducción	xviii
Objetivo	xx
Capítulo I ANTECEDENTES	1
1.1.- Óxidos de Antimonio	1
1.1.1.- Trióxido de antimonio	2
1.1.2.- Tetraóxido de antimonio	2
1.1.3.- Pentóxido de antimonio	2
1.2.- Óxidos de Litio y Antimonio	3
1.2.1.- LiSbO_3	4
1.2.2.- $\text{M}^{\text{III}}\text{SbO}_4$	5
1.2.3.- Li_3SbO_4	5
1.2.4.- Li_5SbO_5	5
1.2.5.- LiSb_3O_8	6
1.2.6.- $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$	6
1.3.- Óxidos MO	8
1.4.- Estructura del Cloruro de Sodio (NaCl)	10
1.5.- Radios Iónicos	11
1.6.- Diagramas de Fases	12
1.6.1.- Soluciones Sólidas	13
1.6.2.- Ley de Vegard	14
1.7.- Métodos de Rayos X	14
1.7.1.- Difracción de Rayos X (Método de Monocristal)	15
1.7.2.- Difracción de Rayos X (Método de Polvos)	16
1.7.2.1.- Cámaras	16
1.7.2.2.- Difractómetros	17
1.8.- Termocromismo	18
Capítulo II METODOLOGÍA	20
2.1.- Procedimiento Experimental	20
2.1.1.- Técnica de Síntesis	21
2.2.- Sistema Ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$	23

2.2.1.- Sistema binario $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$	23
2.2.1.1.- Preparación del LiSbO_3	24
2.2.2.- Líneas de compatibilidad en el Sistema Ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$	25
2.2.3.- Triángulos de compatibilidad en el Sistema Ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$	26
2.2.3.1.- Regiones A, B y C	27
2.3.- Sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$	
M = Zn, Ni, Mg, Co, Ca, Fe, Mn	27
2.3.1.- Preparación de Li_3SbO_4	28
2.3.2.- Composiciones a partir de $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$	29
2.3.3.- Composiciones a partir de $\text{Li}_2\text{O}, \text{Sb}_2\text{O}_5, \text{MO}$	30
2.3.4.- Línea $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$	31
2.3.4.1. Línea $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$	32
2.3.4.2.- Preparación de Li_2MnO_3	32
2.3.4.3. Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$	33
2.3.4.4. Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$	33
2.4.- Sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, A = Ni, Mg, Zn, R = Zn, Mg, Cu	34
2.5.- Determinación de Densidad	35
2.6.- Preparación de Muestras para Termocromismo	36
2.7.- Preparación de Muestras para Difracción de Rayos X	37
2.7.1.- A partir de monocristales	37
2.7.2.- A partir de materiales policristalinos	38
Capítulo III DIAGRAMAS DE FASES	39
3.1.- Sistema Ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$	39
3.1.1.- Sistema $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$	40
3.1.2.- Líneas de compatibilidad	46
3.1.3.- Triángulos de compatibilidad	55
3.2.- Sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$ M = Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Fe, Mn	62
3.2.1.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{ZnO}$	64
3.2.2.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MgO}$	67
3.2.3.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{NiO}$	70
3.2.4.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CoO}$	74

3.2.5.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CaO}$	77
3.2.6.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{FeO}$	81
3.2.7.- Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$	84
3.2.7.1.- Línea $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$	85
3.2.7.2.- Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$	86
3.2.7.3.- Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$	87
3.3.- Sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, A = Ni, Mg, Zn, R = Zn, Mg, Cu	88
3.3.1.- Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$	88
3.3.2.- Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	90
3.3.3.- Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$	91
3.3.4.- Sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	93
3.3.5.- Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$	94
3.3.6.- Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	96
Capítulo IV DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS	98
4.1.- Monocristales de Li_3SbO_4	99
4.2.- Monocristales de $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ (O)	102
4.3.- Determinación de la Estructura Cristalina de $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	106
4.4.- Determinación de la Estructura Cristalina de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	109
4.5.- Indexación de la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$	120
4.6.- Indexación de las soluciones sólidas en los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$	121
4.6.1.- Estudio de la ley de Vegard para las soluciones sólidas de los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$	125
Capítulo V TERMOCROMISMO	131
5.1.- Sistema Binario $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$	131
5.2.- Sistemas Binarios $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$	132
5.3.- Sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$	132
Conclusiones	134
Bibliografía	137
Apéndice A.- TRATAMIENTOS TÉRMICOS	142
Apéndice B.- PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS NUEVAS FASES	147

RESUMEN

En el desarrollo del presente trabajo, se investigó la existencia de nuevos óxidos complejos de antimonio a través del método cerámico; los productos se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX) principalmente y se obtuvieron los siguientes resultados:

En el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, se determinó el diagrama de fases correspondiente; encontrándose un nuevo compuesto de fórmula $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ y una nueva solución sólida en el intervalo de composiciones de $0.0 < x \leq 0.077$ según la fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, esta solución sólida presenta termocromismo.

En el transcurso del estudio de este sistema, se obtuvieron los primeros monocristales de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$; a los cuales fue posible determinar su estructura cristalina por DRX de monocristal. Para el $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, la estructura cristalina también se determinó por DRX pero en este caso utilizando el método de Rietveld. Estos óxidos tienen la característica de poseer una estructura relacionada con la estructura tipo NaCl.

Los estudios realizados en los sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, $\text{M} = \text{Zn}$, Mg , Ni , Co , Ca , Fe , y Mn permitieron elaborar sus diagramas de fases. Durante su estudio se sintetizaron cuatro nuevos compuestos en los sistemas con $\text{M} = \text{Zn}$, Mg , Ni y Co , en la composición $x = 0.20$, de fórmula $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. El estudio de la formación de estas fases reveló que todas ellas presentan solución sólida excepto $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. Se encontraron tres nuevas fases en la composición $x = 0.33$, en los sistemas con $\text{M} = \text{Ni}$, Co y Fe cuyas fórmulas son

$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$ y otra nueva fase más a la composición $x = 0.42$ en el sistema con $M = \text{Ca}$ de fórmula $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$. En el caso del catión manganeso, el estudio se extendió al sistema cuaternario encontrándose cuatro soluciones sólidas nuevas de fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, $0 < x \leq 0.035$; $\text{Li}_{3-3x}\text{Mn}_{4x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_4$; $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ y $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-4x}\text{Sb}_{3x}\text{O}_3$.

Las fases de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, se indexaron en el sistema ortorrómbico y monoclinico respectivamente. Los nuevos óxidos $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, y los óxidos reportados anteriormente $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ presentan termoluminiscencia.

Se estudiaron los diagramas binarios $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, $A = \text{Ni, Mg, Zn}$; $R = \text{Mg, Zn, Cu}$; encontrándose nuevas soluciones sólidas: tres de miscibilidad completa, de fórmula química $\text{Li}_3\text{Ni}_{2-2x}\text{Zn}_{2x}\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Ni}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SbO}_6$, estas soluciones cristalizan en el sistema monoclinico; y tres de miscibilidad parcial cuyas fórmulas son $\text{Li}_3\text{Ni}_{2-2x}\text{Mg}_{2x}\text{SbO}_6$, con una celda monoclinica, $0 < x \leq 0.25$ y una celda ortorrómbica, $0.50 \leq x < 1$; $\text{Li}_3\text{Mg}_{2-2x}\text{Zn}_{2x}\text{SbO}_6$, con una celda ortorrómbica, $0 < x \leq 0.50$ y una celda monoclinica, $0.75 \leq x < 1$; $\text{Li}_3\text{Mg}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{SbO}_6$, con una celda ortorrómbica, $0 < x \leq 0.10$ y una celda monoclinica, $0.25 \leq x < 1$. El estudio de estas soluciones permitió delimitar sus regiones de existencia así como determinar sus parámetros de red correspondientes. En todas se verificó la Ley de Vegard. La solución sólida parcial en el sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$, de fórmula general $\text{Li}_3\text{Mg}_{2-2x}\text{Zn}_{2x}\text{SbO}_6$, que cristaliza en el sistema monoclinico, en el intervalo de $0.75 \leq x < 1$; presenta termocromismo.

Summary

The ternary system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, has been determined, there are three compounds in this system two of them, $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ and $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, reported before and the new complex oxide $\text{LiCu}_3\text{SbO}_7$. In addition a new solid solution with general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, 8 lines of compatibility and 5 triangles of compatibility were found.

The binary systems $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Ca}, \text{Fe},$ and Mn) were studied and their phase diagrams have been determined. A family of new complex oxides has been discovered; whose members are $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$ and $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. All of them present a small range of solid solution except $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. Four new compounds, at the compositions $x = 0.33$ and $x = 0.42$ respectively, were synthesized with the formulas $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$. In addition a solid solution of general formula $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$ was found.

Single-crystals of Li_3SbO_4 and $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ were obtained by the first time in these complex oxides. Structural crystallographic studies were carried out and their crystal structures were solved. The crystal structure of $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, a polycrystalline sample, was determined by powder technique and Rietveld refinement. All of these compounds are related with the NaCl structure.

The Index program was used to assign the x-ray patterns of the new compounds, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, in the monoclinic and orthorhombic crystalline systems respectively.

The joins $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, ($\text{A} = \text{Ni, Mg, Zn}$; $\text{R} = \text{Mg, Zn, Cu}$), were studied. A set of new solid solutions were synthesized, three of them exhibit total miscibility and partial solid solution only in the case when Mg is present. They were indexed in monoclinic and/or orthorhombic cells. Vegard's law were verified for each of these systems. The solid solution $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$ in the ternary system $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, presents the thermochromism phenomena at low temperature (liquid nitrogen temperature). The phases $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ and $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ also present this phenomenon, however the set of solid solutions of $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ system do not present the thermochromism phenomena except the partial solid solution with monoclinic cell belonging to the system $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad se conocen óxidos de litio/niobio y de litio/tántalo como materiales que exhiben una amplia variedad de propiedades físicas de gran interés tecnológico. Debido a sus propiedades de ferroelectricidad son utilizados en numerosos dispositivos electroópticos, como detectores térmicos, como filtros en circuitos de comunicación, y otros^(1,2,3).

Se sabe, que los óxidos complejos⁽⁴⁾ de litio con metales de transición de la primera serie son de gran interés como cátodos de intercalación para baterías de litio⁽⁵⁾, debido a que presentan conductividad iónica.

El AgSbO_3 presenta una de las conductividades electrónicas más altas. La conductividad electrónica del AgSbO_3 disminuye al ser dopado⁽⁴⁾ con Li^+ , que tiene un radio iónico menor que el de Ag^+ , por lo que su conductividad iónica se incrementa⁽⁶⁾. Otro caso es el de $\text{K}_{1.8}(\text{Li}_{2.45}\text{Sb}_{5.55})\text{O}_{16}$ que presenta conductividad iónica a lo largo del eje c ⁽⁷⁾. Uno de los requerimientos para que un material sea un conductor iónico de estado sólido es que su estructura cristalina sea caracterizada por una ocupación parcial de los sitios de los iones móviles⁽⁵⁾.

Los cationes Nb^{5+} , Sb^{5+} y Ta^{5+} tienen radios atómicos muy semejantes (0.64, 0.60 y 0.64 Å respectivamente⁽⁸⁾) y se encuentran siempre ocupando sitios octaédricos, cuando el empaquetamiento es de iones oxígeno. Sin embargo, existen diferencias estructurales entre los óxidos de Nb y Ta con los de Sb. Posiblemente una de las causas de estas

diferencias estructurales sea que el catión Sb^{5+} , de configuración electrónica $[\text{Kr}]d^{10}$, tiene su orbital d completamente lleno, en contraste con los cationes Nb^{5+} y Ta^{5+} , de configuraciones electrónicas $[\text{Kr}]d^0$ y $[\text{Xe}]f^{14}d^0$, respectivamente⁽⁹⁾.

Por las razones descritas, resulta muy interesante poder explorar la existencia de nuevos óxidos de antimonio, así como caracterizarlos cristaloquímica y cristalográficamente.

En el presente trabajo se realizó el estudio del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$, los sistemas binarios $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, y $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, cuyos resultados se presentan en el capítulo III: “Diagramas de Fases”. El estudio cristaloquímico y cristalográfico: la determinación de las estructuras cristalinas de Li_3SbO_4 , $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ y $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$; la indexación de las fases $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ y el estudio de las soluciones sólidas se presentan en el capítulo IV: “Determinación de Estructuras Cristalinas”. Las tablas de datos de DRX, por el método de polvos de cada una de las fases nuevas se encuentran en el Apéndice B: “Patrones de Difracción de Rayos X de las Nuevas Fases”.

OBJETIVOS

Estudiar el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$ para investigar el equilibrio de fases binario y ternario, la posible formación de soluciones sólidas y nuevos óxidos.

Estudiar los diagramas de fases $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, $\text{M} = \text{Zn, Mg, Ni, Co, Ca, Fe, Mn}$; para investigar si hay formación de soluciones sólidas y/o nuevos óxidos complejos.

Investigar los diagramas de fases de $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$, $\text{A} = \text{Ni, Zn, Mg}$ y $\text{R} = \text{Zn, Mg, Cu}$, para indagar si se forman soluciones sólidas totales o parciales.

Caracterizar cristaloquímica y cristalográficamente las nuevas fases y/o soluciones sólidas descubiertas en los distintos sistemas estudiados.

Determinar las estabilidades térmicas de los nuevos óxidos complejos y/o soluciones sólidas.

Observar si las nuevas fases y/o soluciones sólidas presentan propiedades termocrómicas.

CAPÍTULO I

ANTECEDENTES

Para el estudio del presente trabajo se realizó una extensa revisión bibliográfica sobre los óxidos de los diferentes cationes utilizados en esta investigación, que abarcó el archivo de patrones de difracción de rayos X de polvos (PDF^a del JCPDS-ICDD^b)^(10,11) hasta el archivo 49, el Chemical Abstracts y la base de datos: EPSRC'S Chemical Database Service at Daresbury hasta el año 2000.

1.1.- ÓXIDOS DE ANTIMONIO

A la fecha se conocen los siguientes óxidos de antimonio binarios: Sb₂O₃ en la forma α y β ; Sb₂O₄ en la forma α y β ; además, Sb₂O₅; Sb₆O₁₃ y SbO₄.

La literatura sobre los diversos óxidos de antimonio es escasa, además de que la existente es muy confusa.

Es necesario revisar muchas de las antiguas fórmulas; ya que actualmente se conoce que todos los óxidos complejos del ion Sb^V, tales como M^ISbO₃, M^{III}SbO₄, M^{II}Sb₂O₆, M^{II}₂Sb₂O₇, presentan estructuras cristalinas basadas en octaedros [SbO₆]; por lo que los iones finitos: SbO₃⁻, SbO₄³⁻, Sb₂O₇⁴⁻ no existen y los compuestos anteriormente

^a Powder Diffraction File

^b Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data

descritos como las sales meta, orto y piro antimonatos deben denominarse como óxidos complejos^(12,13,14,15).

1.1.1. Trióxido de Antimonio

El trióxido de antimonio, (Sb_2O_3) exhibe al menos dos polimorfos bien caracterizados, la forma ortorrómbica conocida comúnmente como valentinita (tarjeta PDF 11-689) que es la forma de baja temperatura y la forma cúbica o senarromontita (tarjeta PDF 5-534), que es la forma de alta temperatura, la transición de fase ocurre a la temperatura de 606 °C.

1.1.2. Tetraóxido de Antimonio

Este óxido, (Sb_2O_4) consiste de una red de octaedros SbO_6 que contienen Sb^{III} y Sb^{V} .

A la fecha se conocen dos formas polimórficas, la forma α de color amarillo, conocida como cervantita, cristaliza en el sistema ortorrómbico, (tarjeta PDF 11-694) y es isoestructural a los óxidos: SbNbO_4 y SbTaO_4 . La forma α es estable hasta la temperatura de 933 °C en aire y a la temperatura de 1006 °C en atmósfera de oxígeno, por arriba de estas temperaturas se transforma a la forma β monoclinica (tarjeta PDF 17-620).

1.1.3. Pentóxido de Antimonio

La química estructural del pentóxido de antimonio, (Sb_2O_5) está basada en la coordinación octaedral del Sb^{V} , similar a la del Nb_2O_5 , por seis oxígenos a diferencia de los fosfatos, arsenatos y vanadatos cuyos

compuestos oxigenados están basados en estructuras con coordinaciones tetraédricas.

El Sb_2O_5 no puede ser preparado por la oxidación directa del elemento porque se descompone a altas temperaturas con pérdida de oxígeno; se forma por disolución de antimonio en ácido clorhídrico, precipitando con ácido nítrico y calentando a $780\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos⁽¹³⁾.

1.2.- ÓXIDOS DE LITIO Y ANTIMONIO

El litio es uno de los elementos cuyos isótopos ^6Li y ^7Li tienen aplicaciones potencialmente importantes en la ciencia y la tecnología nucleares, porque pueden ser usados en los reactores de fisión nuclear. Para obtenerlos se han desarrollado varios métodos, uno de ellos es por medio de la cromatografía de intercambio de iones, generalmente iones orgánicos. Sin embargo, también existen algunos iones inorgánicos que son muy selectivos con estos isótopos. El ácido antimónico con estructura cristalina monoclinica, se obtiene por la extracción de iones litio del LiSbO_3 , el cual representa otra alternativa en la obtención de los isótopos de litio en vez de intercambiar iones orgánicos⁽¹⁶⁾.

Todos los óxidos de litio y antimonio están basados en la coordinación octaédrica $[\text{SbO}_6]$ y solo difieren en el modo de enlazarse estos octaedros en la red cristalina: a través de caras, aristas y vértices.

Franck confirmó la existencia de los hidroxiantimonatos de Sb^{5+} , de fórmula $\text{M}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}$ y Ag ⁽¹⁷⁾, por TGA e IR; a partir de los cuales es posible obtener el LiSbO_3 por ejemplo.

1.2.1. LiSbO_3

El LiSbO_3 se prepara por la reacción en estado sólido de las cantidades estequiométricas de Li_2CO_3 y Sb_2O_3 , calentando la mezcla en aire por 12 horas a 700 °C. Otro método de obtención es por la deshidratación de LiSb(OH)_6 ^(18,19). La estructura cristalina del LiSbO_3 fue resuelta inicialmente por DRX de monocristales⁽¹⁸⁾ en 1954. La celda unitaria es ortorrómbica (Pncn, Z = 4); los parámetros de vibración térmica se refinaron en 1989 donde se obtuvieron los datos contenidos en la Tabla I⁽¹⁹⁾.

Tabla I Datos cristalográficos del LiSbO_3

$$a = 4.9005(2) \text{ \AA} \quad b = 8.4892(3) \text{ \AA}, \quad c = 5.1816(2) \text{ \AA}$$

$$R_1 = 3.31 \quad R_p = 7.90 \quad R_{\text{WP}} = 9.47 \quad R_E = 2.76$$

Átomo	Ocupancia	Sitio	x	y	Z	Beq (Å ²)
Li	1	4c	0.0	0.699(2)	¼	½*
Sb	1	4c	0.0	0.0955(1)	¼	0.30(1)
O1	1	4d	¼	¼	0.409(1)	0.42(15)
O2	1	8e	0.206(1)	0.085(1)	0.924(1)	1.91(11)

* Valor fijo

En el LiSbO_3 los iones litio pueden ser intercambiados por protones para obtener la solución sólida de fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{SbO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)⁽¹⁹⁾. Este óxido también se prepara por la pirólisis del complejo EDTA^c, $\text{LiSb(edta)(H}_2\text{O)}$ ⁽²⁰⁾.

^c EDTA: ácido etilendiamintetraacético

1.2.2.- $M^{III}SbO_4$

Un gran número de compuestos $MSbO_4$, presentan una estructura tipo rutilo⁽¹³⁾ en donde los iones M^{3+} y Sb^{5+} ocupan al azar las posiciones equivalentes del Ti^{4+} .

1.2.3.- Li_3SbO_4

Las estructuras cristalinas de Li_3MO_4 , $M = Sb, Nb$ y Ta , presentan una estructura relacionada a la estructura tipo sal gema. Según el diagrama ternario, de estos tres óxidos⁽²¹⁾ se encontró que es posible disolver grandes cantidades de Nb^{5+} y Ta^{5+} en la estructura de Li_3SbO_4 pero las estructuras de Li_3NbO_4 y Li_3TaO_4 no disuelven en la misma proporción al ion Sb^{5+} .

La estructura cristalina del Li_3SbO_4 se reinvestigó obteniéndose una celda unitaria monoclinica de parámetros de red $a = 5.1579$, $b = 6.0922$, $c = 5.1397$ Å y $\beta = 108.839$ °, esta celda está relacionada con la estructura tipo sal gema, con los octaedros MO_6 distorsionados⁽²²⁾.

1.2.4.- Li_5SbO_5

Este óxido se sintetizó por el método cerámico convencional y su estructura se determinó por DRX y difracción de neutrones, su estructura está relacionada con la subcelda de la estructura tipo sal gema⁽²³⁾.

1.2.5.- $LiSb_3O_8$

Esta fase se sintetizó por reacción en estado sólido. Presenta una simetría monoclinica con una estructura tipo rutilo ordenada, y una relación 1:3 en el ordenamiento de los cationes⁽²⁴⁾.

1.2.6.- $Li_3M_2XO_6$

Compuestos con esta estequiometría se comenzaron a estudiar desde 1982 con la obtención de $Li_3Mg_2SbO_6$, $Li_3Mg_2NbO_6$ y $Li_3Mg_2TaO_6$, los cuales presentan una celda ortorrómbica relacionada con la estructura tipo sal gema⁽²⁵⁾.

El $Li_3Zn_2SbO_6$ y $Li_3Zn_2BiO_6$, fueron preparados por Greaves et al, en 1992⁽²⁶⁾. Estos óxidos presentan una celda monoclinica con una estructura relacionada con la estructura tipo sal gema donde capas de cationes Zn y Sb alternan con las capas de los cationes Li.

Los compuestos con esta estequiometría, se han seguido investigando como se muestra en la Tabla II^(6,27,28,29,30,31). Algunos de estos óxidos presentan conductividad electrónica minoritaria.

Tabla II.- Óxidos con estequiometría $Li_3M_2XO_6$

Fase	Celda Unitaria	Dimensiones Å	Grupo Espacial	Estructura Cristalina	PDF
$Li_3Mg_2TaO_6$	Ortorrómbica	5.802	Fddd	Sal gema	36-1017
		8.883			
		17.437			

$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$	Ortorrónica	5.9165	Fddd	Sal gema	-
		8.5715			
		17.7776			
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$	Ortorrónica	5.9073	Fddd	Sal gema	44-0592
		8.4259			
		17.7329			
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$	Ortorrónica	5.8952	Fddd	Sal gema	36-1018
		8.5588			
		17.7179			
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$	Ortorrónica	5.9364	Fddd	Sal gema	-
		8.5015			
		17.8509			
	Cúbica	-			-
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	Ortorrónica	5.9069	Fddd	Sal gema	45-0602
		8.4012			
		17.750			
	Cúbica	4.189			47-483
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$	Ortorrónica	5.908	Fddd	Sal gema	36-1019
		8.614			
		17.759			
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	Ortorrónica	5.9071	Fddd	Sal gema	45-0601
		8.3986			
		17.748			
$\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$	Monoclínica	5.252	C2/m	Sal gema	-
		9.026			
		5.202			
		110.39°			

1.3.- ÓXIDOS MO

ZnO

Este óxido cristaliza en una estructura tipo wurtzita, donde el ion Zn^{2+} se encuentra en los sitios tetraédricos rodeado por 4 iones oxígeno. Este óxido se forma generalmente por calentamiento del metal en aire o por la pirólisis de carbonatos y nitratos. Es de color blanco, aunque cambia al color amarillo cuando se calienta, debido a la evaporación del oxígeno de la red, para producir una fase no estequiométrica de fórmula $Zn_{1+x}O$ ($x \leq 70$ ppm). Debido a esta no-estequiometría es considerado un semiconductor de tipo n, además, tiene muchos otros usos: en el área de catálisis, especialmente para la síntesis de metanol a baja presión; como pigmento en la producción de pinturas, en materiales electrocerámicos, etc^(12,14,32).

MgO

El MgO cristaliza con una estructura tipo cloruro de sodio, es ampliamente utilizado como refractario y tiene un punto de fusión de 2826 ± 30 °C^(12,14,32).

NiO

Este óxido es insoluble en agua pero soluble en ácidos, de color verde, presenta una estructura tipo sal gema, es formado cuando el hidróxido, carbonato, oxalato o nitrato de níquel se calienta. Los colores grises o negros demuestran la existencia de la no-estequiometría del NiO ^(12,14,32).

CoO

El CoO también presenta una estructura tipo sal gema. Se prepara como un polvo verde olivo por calentamiento del metal en aire. Posee propiedades antiferromagnéticas a temperaturas < 289 K, normalmente tiene un exceso de iones oxígeno y es un semiconductor tipo p, también se utiliza como pigmento en la industria cerámica, se mantiene estable en aire a temperatura ambiente y a temperaturas superiores a 900 °C. A las temperaturas entre 400 y 700 °C el CoO puede sufrir una transformación a Co_3O_4 ; el cual presenta una estructura tipo espinela normal con los iones Co^{2+} en los intersticios tetraédricos y los iones Co^{3+} en los intersticios octaédricos^(12,14,32).

CaO

El CaO se utiliza como refractario, tiene un punto de fusión de $2613 \pm 25^\circ$, presenta una estructura tipo cloruro de sodio y se obtiene por la calcinación del carbonato^(12,14,32).

FeO

Este óxido tiende hacia la no-estequiometría, su composición típica es $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$, también presenta una estructura tipo cloruro de sodio y un punto de fusión de 1377 °C^(12,14,32).

MnO

Para el manganeso, el estado de oxidación +2 es el más frecuente y el más estable. El MnO es de color verde grisáceo o verde oscuro, es insoluble en agua, presenta una estructura tipo sal gema, y está sujeto a variaciones no estequiométricas ($\text{MnO}_{1.00}$ a $\text{MnO}_{1.045}$), presenta propiedades antiferromagnéticas. Los óxidos de manganeso pueden ser

interconvertidos entre sí por un cambio de la temperatura y de la presión parcial del oxígeno.

La reducción con hidrógeno de cualquier óxido de manganeso produce el MnO de color gris-verde^(12,14,32).

1.4.- ESTRUCTURA DEL CLORURO DE SODIO (NaCl)

El cloruro de sodio o sal gema es una de las estructuras tipo, más conocidas presenta una simetría cúbica, donde los cationes se encuentran ocupando los sitios octaédricos en un empaquetamiento cúbico compacto de aniones. Esta estructura exhibe la característica de que tanto el anión como el catión se encuentran en coordinación octaédrica, con una unidad formular (Z) igual a 4. La figura 1 muestra la celda unitaria cúbica del NaCl. Esta estructura es una de las estructuras tipo más comunes adoptadas por varios compuestos. Una considerable variedad de óxidos complejos presentan una estructura relacionada a la sal gema, tanto en la forma ordenada como en la forma desordenada^(33,34,35).

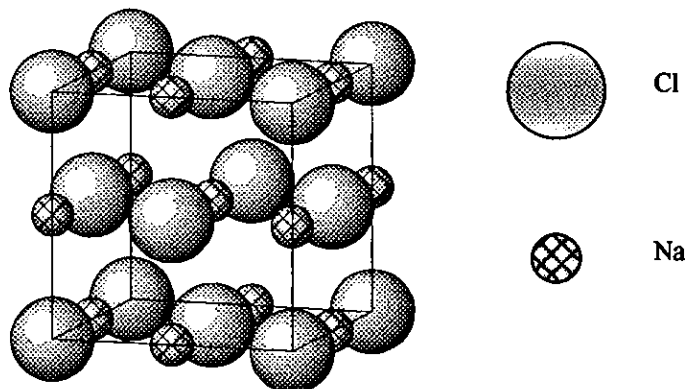


Figura 1.- Celda unitaria del NaCl

1.5.- RADIOS IÓNICOS

El problema básico en la estimación de los radios iónicos, a partir de las distancias internucleares, (las cuales son el resultado de un equilibrio entre todas las fuerzas operativas determinantes de las estructuras) observadas es encontrar una fórmula que permita señalar las contribuciones de cada ion. Dependiendo de como se realice la elección resultan diversas series de radios⁽³¹⁾.

En los últimos años las técnicas de rayos X han mejorado hasta el punto en que es posible la medida directa de la distribución electrónica en cristales, con lo cual se han determinado los radios iónicos.

Históricamente se han recopilado por los investigadores varios conjuntos de radios iónicos empleando distintos métodos, sin embargo los radios iónicos mas recientes y probablemente los más adecuados son los que se encuentran en una recopilación masiva de datos de Shannon^(34,36).

La Tabla III muestra el valor del radio iónico de los iones involucrados en la realización de este trabajo según los datos de Shannon, 1976⁽⁸⁾.

Tabla III Radios Iónicos en (Å)

Ion	N. Coordinación 6
Li ⁺	0.76
Cu ²⁺	0.73
Zn ²⁺	0.74
Mg ²⁺	0.72

Ni ²⁺	0.69
Co ²⁺	0.745
Ca ²⁺	1.0
Fe ²⁺	0.78
Mn ²⁺	0.83
Sb ⁵⁺	0.60
O ²⁻	1.40

1.6.- DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fases son una colección de curvas de límites de solubilidad y también es, como su nombre lo indica, un diagrama de equilibrio de fases, que muestra la composición química de las fases presentes en el equilibrio y que son estables. Son esenciales para entender las relaciones entre la estequiometría, la estructura y las propiedades especialmente en materiales complejos que tienen una composición variable.

Tradicionalmente los diagramas de fases dan información acerca de la estequiometría de las fases, si las fases son compatibles o como se transforman las fases en función de la temperatura o la presión, es decir, sus estabilidades térmicas. Los diagramas de fases sólo se aplican en condiciones de equilibrio termodinámico. Experimentalmente es muy difícil asegurar si un sistema se encuentra en estados de equilibrio, sin embargo, se pueden seguir varios criterios para determinar si está en equilibrio. Como son: a) Usar diferentes reactantes para obtener el mismo producto, b) Mantener las variables de composición y temperatura

constantes y observar si las fases o el conjunto de fases presentes en el sistema cambia con el tiempo^(37,38,39,40,41).

1.6.1.- *Soluciones Sólidas*

En el caso de las soluciones sólidas es necesario conocer los mecanismos para tratar de entender los detalles cristalográficos y las propiedades de las fases, esto es porque muchas veces las propiedades cambian dramáticamente con la composición. Y porque muchos de los materiales cerámicos avanzados como los superconductores, electrólitos sólidos, ferroeléctricos y otros electrocerámicos son soluciones sólidas o fases dopadas cuyas propiedades varían con la composición.

Los mecanismos de formación de las soluciones sólidas pueden ser a través de **sustituciones isovalentes** en las cuales los iones sustituyentes presentan una carga similar a la de los iones que se reemplazan o **sustituciones aliovalentes** en las cuales iones de una carga determinada son sustituidos por iones de diferente carga. En estas sustituciones existe un mecanismo adicional de compensación de la carga para preservar la electroneutralidad los cuales se conocen como *mecanismos de compensación iónico*, en este caso hay creación de sitios vacantes o intersticios y *mecanismos de compensación electrónica*, donde huecos positivos o electrones pueden ser creados para preservar la electroneutralidad^(37,38,39,40,41).

1.6.2.- Ley de Vegard

De acuerdo con la ley de Vegard los parámetros de red deben de cambiar linealmente con la composición.

Esta ley generalmente se aplica a las soluciones sólidas que se forman por la sustitución o distribución de los iones al azar, según esta ley se supone que los parámetros de red solo están influenciados por el tamaño de los átomos o iones que intervienen en el mecanismo de la solución sólida^(34,42).

Las desviaciones positivas (el parámetro de red es mayor al esperado) de esta ley se pueden deber a una incipiente inmiscibilidad en una aparente solución sólida homogénea.

Las desviaciones negativas pueden ser evidencia de una interacción netamente atractiva entre iones diferentes del sistema, y si son lo suficientemente fuertes pueden dar lugar a la formación de una superestructura^(34,42).

1.7.- MÉTODOS DE RAYOS X

Una de las técnicas más importantes utilizadas en la Química del Estado Sólido -o de Materiales- es la difracción de rayos X, se aplica desde principios del siglo pasado para la identificación de materiales cristalinos y para la determinación de sus estructuras cristalinas.

Las técnicas de difracción de rayos X se han diversificado mucho, pero se utilizan principalmente con dos objetivos que son: a) conocer **estructuralmente** la constitución de los compuestos inorgánicos,

orgánicos, organometálicos, minerales, etc.; y b) **analíticamente** para la identificación y determinación a veces cuantitativa, de las fases presentes en las mezclas^(34,43,44,45,46).

Los rayos X se pueden definir como una radiación electromagnética producida por la desaceleración en el impacto de un haz de electrones de gran energía contra los átomos de un obstáculo, generalmente un metal. Durante el impacto es posible producir dos tipos de espectros de rayos X, que son el continuo y el característico.

El dispositivo común en los laboratorios para generar la radiación X se le conoce como tubo de rayos X, consta básicamente de una fuente de electrones y dos electrodos. El alto voltaje (30 – 40 kv) aplicado a través de los electrodos acelera los electrones hacia el ánodo, el cual también se le llama anticátodo o blanco. Los rayos X son generados en el punto de impacto de los electrones con el ánodo e irradiados en todas direcciones. Los anticátodos más utilizados son de cobre, cobalto, molibdeno, plata y tungsteno^(34,43,44,45,46).

En la mayoría de los experimentos de difracción de rayos se utilizan las líneas de emisión K_{α} del elemento del ánodo, para aislarla se utilizan filtros, los cuales producen el efecto de atenuar considerablemente el espectro continuo y las líneas K_{β} del ánodo^(34,43,44,45,46).

1.7.1.- Difracción de rayos X (Método de Monocristal)

El principal uso de este método es determinar la celda unitaria, el grupo espacial y la determinación de la estructura cristalina. El tamaño

adecuado del diámetro del cristal muestra es aproximadamente de 0.2mm.

Se utiliza radiación monocromática, un detector que puede ser de película o de un contador; si es de película existen tres técnicas principales que son de rotación o oscilación, de Weissenberg y de precesión. En el caso de ser un contador generalmente es del tipo de contador de centelleo, se ubica en un goniómetro que permite orientar el cristal de tal manera que un haz de rayos X difractado pueda ser recibido por el detector, además de acoplarse a una computadora que controla los movimientos del goniómetro y del detector y realiza las operaciones matemáticas requeridas para posicionar el cristal y el detector en la orientación deseada^(34,43,44,45,46).

1.7.2.- Difracción de Rayos X (Método de Polvos)

Al igual que en el método de monocristal también existen para este método las técnicas de película o del difractómetro.

1.7.2.1.- Cámaras

Históricamente el análisis por difracción de polvos se inició con el desarrollo de cámaras de películas por los años 20's, del siglo pasado y aún hoy en día éstas siguen siendo utilizadas. Entre las características que las hacen populares se encuentra que con ellas se obtiene una alta resolución. Entre las más comunes se encuentran las cámaras de Debye – Scherrer, de Gandolfi y las de Guinier^(34,43,44,45,46).

En las cámaras se utiliza un cristal monocromador que tiene dos funciones, dar una alta radiación monocromática y producir un haz intenso de rayos X convergentes. Un cristal monocromador consiste de un monocristal, por ejemplo cuarzo, orientado en un conjunto de planos que difracta fuertemente y se encuentra en el ángulo de Bragg del haz incidente. El ángulo de Bragg es calculado para $\lambda_{K\alpha_1}$ por lo que solo los rayos $K\alpha_1$ son difractados produciendo así la radiación monocromática.

Cámara de Hägg - Guinier

Con esta cámara es posible medir valores exactos de las distancias interplanares de las muestras, estos valores son comparables a los valores que se determinan en un difractómetro solo cuando se utilizan velocidades de registro muy pequeñas.

Las intensidades obtenidas pueden ser estimadas visualmente o medidas cuantitativamente usando un microdensitómetro. El tamaño de las muestras es muy pequeño, aproximadamente 10 mg o menos. El tiempo de exposición de la muestra depende de la cristalinidad, o de la presencia o ausencia de algún elemento pesado en la muestra, por lo que la exposición puede ser desde 5 minutos hasta 1 hora^(34,43,44,45,46).

1.7.2.2.- Difractómetros

El principio de esta técnica sigue siendo el mismo, un haz de rayos X interactúa con la muestra que tiene pequeñísimos cristales arreglados al azar en todas las direcciones posibles, de tal manera que los planos presentes en la muestra estén en cada dirección posible y que algunos se

encuentren alineados en el ángulo de Bragg de manera que se produzca la difracción.

El difractor está constituido por un goniómetro para medir los ángulos de difracción, este se encuentra acoplado a un sistema de conteo y a circuitos electrónicos para determinar la intensidad de la difracción a cualquier ángulo. La radiación recibida en el contador se transforma en pulsos electrónicos, los cuales son amplificados y alimentados a diversos circuitos para su medición, ya sea en cuentas por segundo o más comúnmente en una gráfica de intensidades versus ángulos de difracción a la cual se le denomina difractograma.

El uso más importante del difractor es en la identificación cualitativa de las fases cristalinas^(34,43,44,45,46).

1.8.- TERMOCROMISMO

El fenómeno de termocromismo, involucra cambios de color drásticos de una sustancia cuando ésta es sometida a cambios de temperatura; puede ser observado en sólidos, líquidos, soluciones y gases.

Se ha dividido en **termocromismo reversible** el cual a su vez se clasifica en a) *continuo* porque el cambio de color es continuo en un intervalo de temperaturas, este cambio corresponde a una modificación gradual estructural en el sólido, los complejos organometálicos en estado sólido exhiben un notable termocromismo reversible y b) *discontinuo* el cual ocurre más o menos repentinamente, y corresponde a un cambio abrupto de la estructura.

El otro tipo de termocromismo es el **termocromismo irreversible** el cual se clasifica en a) *termodinámicamente irreversible* cuando no existe equilibrio entre los reactantes y los productos durante la reacción; este tipo de termocromismo es muy común en las reacciones de complejos coloreados y b) *cinéticamente irreversible*, cuando solo con un cambio brusco en la temperatura es posible observar el color; esto se debe a que la velocidad de la reacción es tan lenta que solo se observa el color de sistemas metaestables.

Termocromismo fluorescente. Este tipo de termocromismo es un fenómeno bastante interesante que ha sido extensamente estudiado en compuestos que tienen un elemento con orbitales d^{10} , éstos son generalmente incoloros y no presentan termocromismo del modo usual. Sin embargo, cuando son irradiados con radiación UV, emiten un color fluorescente a temperatura ambiente el cual puede continuar cambiando con la temperatura, por ejemplo a la temperatura del nitrógeno líquido. La apariencia de esta fluorescencia depende íntimamente de la estructura del compuesto.

Los compuestos termocrómicos están siendo ampliamente utilizados en la manufactura de indicadores de color por cambio de temperatura, tintas para escribir o imprimir, como productos domésticos en termómetros de cocina, o en vasos, los cuales cambian cuando contienen alguna bebida fría o caliente^(47,48).

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA

2.1. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los reactivos, materiales y equipos utilizados en este trabajo de investigación experimental se describen a continuación.

Li ₂ CO ₃ (Aldrich 99.99%)	Sb ₂ O ₅ (Fisher 99.9 %, Aldrich 99.99 %)
(MgCO ₃) ₄ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O (Aldrich)	NiO (Aldrich 99.99%)
CuO (Baker 99.85 %, Puratronic 99.99%)	CoO (Aldrich malla de -325)
ZnO (Alfa Products 99.9 %)	MnO (Aldrich 99.9 %)
LiOH (Aldrich 99.9 %)	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O
CaCO ₃ (Baker R. A.)	KCl (Merck 99.8%)
Acetona (Baker 99.5 %)	CCl ₄ (Baker)
2NiCO ₃ ·3Ni(OH) ₂ ·4H ₂ O (Aldrich 99.9 %)	2Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (Aldrich 99.9 %)
N ₂ líquido	NiCO ₃ (Baker R. A.)
Crisoles de: platino, cuarzo y porcelana	Morteros de Ágata
Láminas de oro y platino	Espátulas
Desecadores	Vidrios de reloj
Picnómetro	
Mufla Thermolyne 1100 °C	Mufla Lindberg 1500 °C
Mufla Lindberg 1700 °C	Horno Tubular Carbolite 1500 °C
Horno Tubular Lindberg 1100 °C	Horno Tubular Lindberg 1500 °C
Horno Tubular Nabertherm 1200 °C	Prensa (Osyma)
Lámpara de luz ultravioleta	Lámpara de luz infrarroja
Balanza Analítica Digital	

Difractómetro PHILIPS PW 1050/25 (División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM). Tubo de cobre de foco fino y monocromador de grafito, operando a 20 mA y 40 kV.

Difractómetros SIEMENS D500 y SIEMENS D5000 (Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM). Ambos acondicionados con tubo de cobre de foco normal, monocromador de grafito, precisión del goniómetro ± 0.002 , detector de centelleo, calibrados con silicio como estándar externo. Las muestras fueron corridas a una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{minuto}$, operando según la muestra, entre 20 mA y 30 mA y 35 kV; el D500 con portamuestras giratorio y el D5000 con portamuestras fijo.

Difractómetro SIEMENS D5000 (USAI, Facultad de Química, UNAM) tubo de cobre y monocromador de grafito, operando a 30 mA y 35 kV.

Difractómetro SIEMENS P4 (USAI, Facultad de Química, UNAM) tubo de molibdeno, operando a 30 mA y 50 kV.

Difractómetro STOE Stadii/P (Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Sheffield, G.B.), tubo de cobre, monocromador de grafito.

Cámaras Hägg-Guinier (Departamento de Química, Universidad de Aberdeen; y Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Sheffield, G.B.) operando a 30 mA y 40 kV.

2.1.1. Técnica de Síntesis

El procedimiento para la realización de las reacciones químicas en estado sólido es el siguiente:

- a) Los reactantes a utilizar se secan a diferentes temperaturas entre los 100 y los 1100 °C, dependiendo del reactante, por aproximadamente 2 ó 3 horas en crisoles de porcelana y/o cuarzo.
- b) Posteriormente se toma una gráfica y/o una película de difracción de rayos X, de cada uno de los reactantes para tenerlas como referencia en el seguimiento de las reacciones de obtención de los productos.
- c) Se pesan las cantidades correspondientes de cada reactante según sea la estequiometría de la reacción en vidrios de reloj.
- d) Se vacían estos reactantes a un mortero de ágata en donde se mezclan y se homogeneizan moliéndose hasta obtener un polvo muy fino utilizando acetona como vehículo; con la finalidad de obtener una mayor área superficial y así favorecer la reacción. Para quitar el exceso de acetona se deja secar unos cinco minutos a la temperatura de la lámpara de luz infrarroja.
- e) Cuando la mezcla está seca se vacía a los contenedores (en este trabajo se utilizaron crisoles de platino y láminas de oro y platino dependiendo de si la composición a preparar estaba en la región rica de algún reactante y de la temperatura de síntesis).
- f) Se pesa y se lleva a la mufla a la temperatura a la cual será el primer tratamiento. El primer tratamiento para estas muestras se realizó a 650 °C si había que descarboxilar y a 800 °C si no había carbonatos.
- g) Se continúa con los siguientes tratamientos térmicos hasta obtener el producto deseado. Después de cada tratamiento térmico se vuelve a pesar (para verificar posibles pérdidas de litio), moler

finamente y obtener el registro de difracción de rayos X como control de la reacción y caracterización del producto.

2.2. SISTEMA TERNARIO $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$

Después de estudiar el sistema binario $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CuO}$, y haber encontrado resultados tan interesantes se decidió ampliar el estudio al sistema ternario. De acuerdo con la información encontrada en la bibliografía, se trazó el diagrama ternario y se localizaron los óxidos relacionados encontrados. Posteriormente se procedió a preparar diferentes composiciones dentro de este diagrama, para empezar a estudiar las relaciones de compatibilidad, posibles nuevas fases, etc. Todas las muestras preparadas se hicieron en polvo suelto, solo cuando se observó pérdida de peso las muestras se prensaron.

2.2.1. Sistema binario $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$

Las reacciones^a de las composiciones para este sistema se realizaron a partir de los reactivos Li_2CO_3 , Sb_2O_5 y CuO , debido a que en un principio no se pudo obtener el LiSbO_3 de manera pura. Las reacciones se realizaron de acuerdo al mecanismo de sustitución de cationes constantes propuesto donde: $\text{Li}^{+1} + \text{Sb}^{+5} \leftrightarrow 3 \text{Cu}^{+2}$, con la fórmula general $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{O}_3$ en el intervalo de $0 \leq x \leq 1$. Las composiciones que se realizaron en este sistema se encuentran en la Tabla IV.

^a Las condiciones de síntesis de todas las composiciones realizadas se encuentran en el apéndice A

Tabla IV.- Relación de composiciones investigadas en el sistema binario

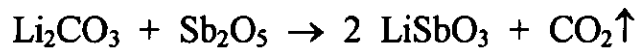
LiSbO₃ - CuO

Fracción Mol (x) Li _{1-x} Sb _{1-x} Cu _{3x} O ₃	Composición % en Mol LiSbO ₃ - CuO	Composición % en Mol Li ₂ O - Sb ₂ O ₅ - CuO
0.0017	99.5 - 0.5	199 - 199 - 2
0.0033	99 - 1	99 - 99 - 2
0.0172	95 - 5	19 - 19 - 2
0.0357	90 - 10	9 - 9 - 2
0.0555	85 - 15	17 - 17 - 6
0.0769	80 - 20	2 - 2 - 1
0.1250	70 - 30	7 - 7 - 6
0.1818	60 - 40	3 - 3 - 4
0.2500	50 - 50	1 - 1 - 2
0.3333	40 - 60	1 - 1 - 3
0.4000	33.33 - 66.67	1 - 1 - 4
0.4375	30 - 70	3 - 3 - 14
0.5000	25 - 75	1 - 1 - 6
0.5714	20 - 80	1 - 1 - 8
0.6538	15 - 85	3 - 3 - 34
0.7500	10 - 90	1 - 1 - 18
0.8637	5 - 95	1 - 1 - 38

2.2.1.1. Preparación del LiSbO₃

El trióxido de antimonio y litio, LiSbO₃, no se encuentra comercialmente; por lo que para su obtención en el laboratorio es necesario sintetizarlo a partir de la reacción directa en estado sólido, a una temperatura de 650 °C primeramente y después a 1000 °C, por 12

horas, utilizando como contenedor láminas de oro, estas son las condiciones encontradas experimentalmente como óptimas y la ecuación química correspondiente es:



2.2.2. Líneas de compatibilidad en el Sistema Ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$

Con el fin de investigar la existencia de líneas de compatibilidad en este sistema se prepararon varias composiciones según el mecanismo de sustitución, de acuerdo a las líneas que se registran en la Tabla V.

Tabla V.- Relación de composiciones estudiadas para determinar las líneas de compatibilidad en el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$

Fracción Mol (x) Fórmula General	Composición % en Mol Línea	Composición % en Mol $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$
$\text{Li}_{1-x}\text{SbCu}_{0.5x}\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 1$	$\text{LiSbO}_3 - \text{CuSb}_2\text{O}_6$	
0.80	33.33 - 66.67	1 - 5 - 4
0.40	75 - 25	3 - 5 - 2
$\text{Li}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0.5$	$\text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	
0.33	50 - 50	2 - 1 - 2
$\text{Li}_{1+2x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{3/2x}\text{O}_3$ $0 \leq x \leq 0.4$	$\text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{CuSbO}_5$	
0.1818	66.67 - 33.33	5 - 3 - 2
$\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{2+2x}\text{Sb}_{1-0.2x}\text{O}_6$ $0 \leq x \leq .7143$	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6 - \text{LiCu}_4\text{SbO}_7$	
0.3846	50 - 50	2 - 1 - 6
$\text{Li}_{2-2x}\text{Sb}_{0.4x}\text{O}$ $0.5 \leq x \leq 0.625$	$\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{Li}_5\text{SbO}_5$	
0.5555	50 - 50	8 - 2 - 0

0.5882	75 - 25	77.77 - 22.22 - 0
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.625 ≤ x ≤ 0.83	LiSbO₃ - Li₃SbO₄	
0.6667	25 - 75	71.43 - 28.57 - 0
0.6818	33.33 - 66.67	7 - 3 - 0
0.7292	57.14 - 42.86	13 - 7 - 0
0.7692	75 - 25	3 - 2 - 0
0.8036	88.88 - 11.11	11 - 9 - 0
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.833 ≤ x ≤ 0.937	LiSbO₃ - LiSb₃O₈	
0.8823	75 - 25	2 - 3 - 0
0.9210	33.33 - 66.67	3 - 7 - 0
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.937 ≤ x ≤ 1.0	LiSb₃O₈ - Sb₂O₅	
0.9524	66.67 - 33.33	1 - 4 - 0
0.9783	25 - 75	1 - 9 - 0

2.2.3. Triángulos de compatibilidad en el Sistema Ternario Li₂O - Sb₂O₅ - CuO

Después del establecimiento de las líneas de compatibilidad se comenzó a reflexionar acerca de la existencia de triángulos de compatibilidad. Las composiciones que se prepararon para este estudio se localizan en la Tabla VI.

Tabla VI.- Relación de composiciones investigadas para determinar triángulos de compatibilidad en el sistema Li₂O - Sb₂O₅ - CuO

Relación de Triángulos de Compatibilidad	Composición % en Mol Li ₂ O - Sb ₂ O ₅ - CuO
1.-Li ₃ SbO ₄ - LiSbO ₃ - Li ₃ CuSbO ₅	6 - 3 - 1

2.-Li ₃ CuSbO ₅ - LiSbO ₃ - Li ₃ Cu ₂ SbO ₆	47 - 24 - 29
3.-Li ₃ Cu ₂ SbO ₆ - LiSbO ₃ - LiCu ₄ SbO ₇	3 - 2 - 5
	2 - 5 - 1
4.- Li ₂ Cu ₂ O ₃ - Li ₃ Cu ₂ SbO ₆ - CuO	6 - 1 - 18
5.- LiSbO ₃ - LiSb ₃ O ₈ - CuSb ₂ O ₆	17 - 66 - 17
	1 - 3 - 1

2.2.3.1. Regiones A, B y C

Se decidió denominar estas regiones así para facilitar su estudio. Para explorar estas regiones se prepararon algunas composiciones en las áreas denominadas A, B y C (figura 16, pag. 55, capítulo III: “Diagramas de Fases”). Las concentraciones se encuentran descritas en la Tabla VII.

Tabla VII.- Relación de composiciones estudiadas en las regiones A, B y C

Región	Composición % en Mol Li ₂ O - Sb ₂ O ₅ - CuO
A	1 - 5 - 26
B	8 - 1 - 1
C	8 - 1 - 11
	9 - 2 - 9

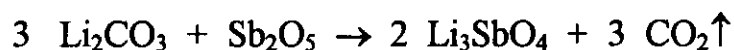
2.3. SISTEMAS Li₃SbO₄ - MO

$$M = \text{Zn, Ni, Mg, Co, Ca, Fe, Mn}$$

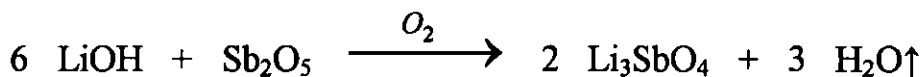
Estos sistemas se realizaron preparando distintas composiciones a partir principalmente de Li₃SbO₄ y el óxido, MO respectivo.

2.3.1. Preparación de Li_3SbO_4

Las condiciones de síntesis del tetraóxido de antimonio y litio Li_3SbO_4 , que fueron determinadas experimentalmente⁽²²⁾ como las mejores para su obtención, se siguieron en este trabajo, por lo que se sintetizó según la reacción química directa en estado sólido:



Aunque también se llevó hasta la temperatura de 1500 °C por unos minutos y se le hizo un enfriamiento rápido, en el intento infructuoso de encontrar la fase cúbica y después se llevó a la temperatura de 800 °C por 2 días. Al analizar los resultados se observó que el único cambio era una separación de algunas líneas a altas temperaturas y que cuando se trataba la muestra a bajas temperaturas la separación entre las líneas del patrón de DRX volvía a su posición original. También se trató de obtener el Li_3SbO_4 a partir de temperaturas bajas por un largo tiempo de exposición en la mufla, pero siempre se obtuvo la muestra amorfa. Al realizar un cambio de reactante se utilizó LiOH en vez de Li_2CO_3 , el tratamiento térmico comenzó a partir de 300 °C, en atmósfera de oxígeno pero la muestra se mantenía igual, amorfa. Hasta la temperatura de 650 °C se observaron líneas correspondientes al Li_3SbO_4 , la reacción química para su obtención es la siguiente:



2.3.2. Composiciones a partir de Li_3SbO_4 y MO

Con el Li_3SbO_4 , ya obtenido se procede a pesar y preparar las mezclas de las composiciones a diferentes fracciones molares del óxido, MO según el mecanismo de sustitución como se indica en la Tabla VIII.

Tabla VIII.- Relación de composiciones estudiadas en los sistemas Li_3SbO_4 - MO

Sistema	Fracción Mol (x) $\text{Li}_{3-3x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$	Composición % en Mol Li_3SbO_4 - MO
Li_3SbO_4 - ZnO	0.05	82.61 - 17.39
	0.10	69.23 - 30.77
	0.17	54.97 - 45.03
	0.20	50 - 50
	0.25	42.86 - 57.14
	0.31	35.75 - 64.25
	0.33	33.33 - 66.67
	0.35	31.71 - 68.29
	0.40	27.27 - 72.73
	0.95	1.30 - 98.70
Li_3SbO_4 - NiO	0.10	69.23 - 30.77
	0.17	54.97 - 45.03
	0.20	50 - 50
	0.25	42.86 - 57.14
	0.33	33.33 - 66.67
	0.40	27.27 - 72.73
Li_3SbO_4 - MgO	0.10	69.23 - 30.77
	0.17	54.97 - 45.03
	0.20	50 - 50

	0.25	42.86 - 57.14
	0.33	33.33 - 66.67
	0.40	27.27 - 72.73
Li ₃ SbO ₄ - CoO	0.10	69.23 - 30.77
	0.20	50 - 50
	0.25	42.86 - 57.14
	0.33	33.33 - 66.67
	0.40	27.27 - 72.73
Li ₃ SbO ₄ - CaO	0.20	50 - 50
	0.25	42.86 - 57.14
	0.33	33.33 - 66.67
	0.40	27.27 - 72.73
	0.42	25 - 75
	0.45	23.40 - 76.60
	0.50	20 - 80
	0.60	14.29 - 85.71
	0.80	5.88 - 94.12
Li ₃ SbO ₄ - FeO	0.20	50 - 50
	0.33	33.33 - 66.67

2.3.3. Composiciones a partir de los óxidos de Li₂O, Sb₂O₅ y MO

Solo las composiciones con fracción molar de $x = 0.2$ y $x = 0.33$ en los sistemas con MgO, CoO, NiO, y ZnO, se sintetizaron a partir de los tres óxidos, Tabla IX.

Tabla IX.- Relación de composiciones estudiadas en los sistemas

$\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, a partir de 3 óxidos

Fracción Mol (x) $\text{Li}_{3-3x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}_{4x}\text{O}_4$	Composición % en Mol $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{MO}$
0.20	3 - 1 - 2
0.33	3 - 1 - 4

2.3.4. Línea $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$

Esta línea fue motivo de un estudio más detallado, debido a la oxidación del catión manganeso (Mn^{2+}) en las reacciones preliminares, realizándose más estudios en otras líneas dentro del sistema cuaternario Li - Sb - Mn - O.

Las distintas composiciones que se prepararon para el estudio de esta línea se encuentran en la Tabla X.

Tabla X.- Relación de composiciones estudiadas
en la línea $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_{3-3x}\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{4x}\text{O}_4$	Composición % en Mol $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$
0.10	69.23 - 30.77
0.20	50 - 50
0.25	42.86 - 57.14
0.33	33.33 - 66.67
0.40	27.27 - 72.73

2.3.4.1. Línea $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$

Se procedió al estudio de esta línea correspondiente al diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$, de acuerdo con el mecanismo de sustitución propuesto: $\text{Li}^{+1} + \text{Sb}^{+5} \leftrightarrow 3 \text{Mn}^{+2}$, en la fórmula general $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{3x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$. Las composiciones estudiadas en esta línea se resumen en la Tabla XI.

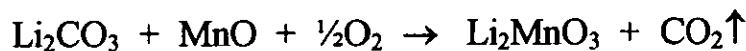
Tabla XI.- Relación de composiciones estudiadas
en la línea $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_{1-x}\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{3x}\text{O}_3$	Composición % en Mol $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$	Composición % en Mol $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{MnO}$
0.00017	99.95 - 0.05	1999 - 1999 - 2
0.0033	99 - 1	99 - 99 - 2
0.0174	95 - 5	19 - 19 - 2
0.0350	90.19 - 9.81	193 - 193 - 42
0.03571	90 - 10	9 - 9 - 2
0.05	86.36 - 13.64	19 - 19 - 6
0.075	80.435 - 19.565	37 - 37 - 18
0.25	50 - 50	1 - 1 - 2
0.75	10 - 90	1 - 1 - 18

2.3.4.2. Preparación del Li_2MnO_3

El trióxido de manganeso y litio, Li_2MnO_3 , se sintetizó en el laboratorio a partir de la reacción directa en estado sólido, a una temperatura de 650 °C primero y después a 900 °C, por 12 horas, utilizando lámina de platino como contenedor de la reacción, obteniéndose el Li_2MnO_3 muy bien cristalizado. Para la obtención del

óxido complejo de manganeso y litio, la estequiometría de la reacción es la siguiente:



2.3.4.3. Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$

De acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-4x}\text{Sb}_{3x}\text{O}_3$, las distintas composiciones que se prepararon en esta línea se encuentran en la Tabla XII.

Tabla XII.- Relación de composiciones estudiadas
en la línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_{2+x}\text{Mn}_{1-4x}\text{Sb}_{3x}\text{O}_3$	Composición % en Mol Li - Sb - Mn - O
0.025	33.75 - 15 - 1.25 - 50
0.05	34.17 - 13.33 - 2.50 - 50

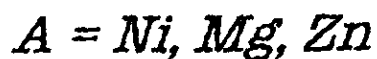
2.3.4.4. Línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$

Las composiciones que se investigaron para esta línea de acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$, se detallan en la Tabla XIII.

Tabla XIII.- Relación de composiciones estudiadas
en la línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_{2-x}\text{Mn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$	Composición % en Mol Li - Sb - Mn - O
0.1	32.20 - 15.25 - 1.7 - 50.85
0.2	31.03 - 13.79 - 3.45 - 51.72
0.9	21.57 - 1.96 - 17.65 - 58.82

2.4. SISTEMAS $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$



Los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ se investigaron con el fin de estudiar el comportamiento de la estructura cristalina de sus componentes: si existían cambios en sus estructuras, si había formación de óxidos cuaternarios, o bien, formación de soluciones sólidas en regiones extensas.

Las distintas composiciones se prepararon de acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_3\text{A}_{2-2x}\text{R}_{2x}\text{SbO}_6$, y se encuentran registradas en la Tabla XIV.

Tabla XIV.- Relación de las composiciones estudiadas en los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_3\text{A}_{2-2x}\text{R}_{2x}\text{SbO}_6$	Composición % en Mol $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$	
0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	
0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$	

0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$	
0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
$\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	
0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$	
0.10	90 - 10
0.25	75 - 25
0.5	50 - 50
0.75	25 - 75
0.90	10 - 90

2.5. DETERMINACIÓN DE DENSIDAD

Se determinó la densidad de los nuevos compuestos, encontrados en este trabajo, por el método de picnometría. El procedimiento por este método es el siguiente:

- a) Pesarse el picnómetro varias veces hasta observar una constancia en el peso ($M_{\text{picnómetro}}$).
- b) Pesarse nuevamente el picnómetro pero ahora con algún disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble, por ejemplo para este

estudio se utilizó tetracloruro de carbono (CCl_4) y ciclohexano ($M_{\text{disolvente total}}$).

- c) Al picnómetro vacío y seco se le agrega aproximadamente 0.5 gramos de la sustancia a la cual se le determinará la densidad, y se pesa nuevamente, de esta manera se obtiene el peso exacto de la sustancia ($M_{\text{sustancia}}$).
- d) Se le añade el disolvente (CCl_4) aproximadamente hasta la mitad del picnómetro y se deja en el vacío por unos 30 minutos.
- e) Posteriormente se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro y se pesa varias veces, hasta observar constancia en el peso para que el porcentaje de error sea mínimo obteniéndose la $M_{\text{disolvente}}$ y con esta el volumen ocupado por el disolvente $V_{\text{disolvente}}$.
- f) La fórmula aplicada es $D_{\text{sustancia}} = M_{\text{sustancia}}/V_{\text{sustancia}}$; con los datos obtenidos se obtiene el volumen de la sustancia de la siguiente forma: $V_{\text{sustancia}} = V_{\text{picnómetro}} - V_{\text{disolvente}}$; obtenido el valor del volumen de la sustancia se sustituye en la fórmula y se obtiene la densidad de la sustancia.

2.6. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA TERMOCROMISMO

Para la realización de esta prueba, a bajas temperaturas (temperatura del nitrógeno líquido), se coloca una pequeña cantidad del polvo o una pastilla pequeña de la muestra en un recipiente pequeño de poliestireno o en una capsulita de porcelana, y se le vacían algunos mililitros de nitrógeno líquido (N_2), para que la muestra se enfríe,

teniéndose el cuidado necesario para realizar esta operación. En el momento preciso en que la muestra se enfría, se observa si hay algún cambio de color, bajo la luz de una lámpara de ultravioleta o bajo luz visible (Capítulo V).

2.7. PREPARACIÓN DE MUESTRAS PARA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

2.7.1. A partir de Monocristales

Cuando se realizan experimentos en óxidos que contienen litio a elevadas temperaturas, siempre hay el riesgo de que este se pierda, por lo que hay que tener mucho cuidado en la obtención de los monocristales. Para la obtención por sinterizado de los diferentes monocristales se realizaron varias pruebas a diferentes tratamientos térmicos en cuanto a temperatura y tiempo de permanencia en el horno, de esta manera se obtuvieron los monocristales de los óxidos de Li_3SbO_4 ⁽⁴⁵⁾ y $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ ⁽⁴⁶⁾ a los cuales se les redeterminó y determinó su estructura cristalina respectivamente (Capítulo IV).

De manera detallada los monocristales aquí encontrados se obtuvieron al sintetizar primero estos compuestos en forma policristalina según la metodología ya propuesta.

Después el material policristalino se deposita en una navecilla de platino (4 – 5 grs.) o en un sobrecito de platino (0.8 – 1.0 grs.), luego de haberlo pesado, se deja por 2 semanas en la mufla a una temperatura en que el compuesto no funda.

Transcurrido el tiempo en la mufla se comprueba la identidad del compuesto por DRX y se revisa por microscopía óptica. Si los cristalitas formados son del tamaño adecuado para DRX de monocristal se realiza una selección minuciosa de ellos para elegir los posibles candidatos para el estudio por medio de DRX de monocristal. Si los cristalitas formados no tienen el tamaño adecuado o no se han formado se deja la muestra por otras 2 semanas en la mufla para su obtención.

2.7.2. A partir de Materiales Policristalinos

En general, en la preparación de muestras para el difractor o para la cámara se busca tener una superficie plana, homogénea y uniforme de un polvo fino. Este polvo se deposita en el portamuestras para su exposición al haz de rayos X.

En el caso de la preparación de las muestras para la determinación de su estructura cristalina por DRX de polvos en modo transmisión, además de las condiciones ya mencionadas es necesario determinar el grosor del espécimen.

CAPÍTULO III

DIAGRAMAS DE FASES

Este capítulo trata esencialmente de la obtención de los diagramas de fases elaborados, a partir del estudio realizado a través de las composiciones preparadas en cada uno de ellos. Y consecuentemente de las nuevas fases y/o soluciones sólidas encontradas en ellos.

Los mecanismos de sustitución propuestos se utilizaron únicamente para la preparación de las composiciones en las distintas líneas. Estos mecanismos de sustitución no son los únicos que podrían ocurrir pero para su elucidación es necesario un estudio más detallado. Cabe mencionar que algunos de ellos coinciden con los reportados en la literatura de los óxidos complejos de Nb o Ta^(37,49).

3.1. SISTEMA TERNARIO $Li_2O - Sb_2O_5 - CuO$

De acuerdo con la información encontrada en la literatura, de los distintos compuestos en las líneas de unión de los óxidos Li_2O , Sb_2O_5 y CuO , se trazó el diagrama ternario de este sistema, se eligieron las regiones a investigar y se procedió a la preparación de las diferentes composiciones dentro del diagrama ternario.

En este sistema ya se había investigado la línea $Li_3SbO_4 - CuO$ ⁽⁵⁰⁾, en la cual se encontraron los óxidos complejos Li_3CuSbO_5 (O)⁽⁵¹⁾ y $Li_3Cu_2SbO_6$ (S)⁽⁵²⁾. La determinación de las estructuras cristalinas

realizada durante este trabajo será detallada en el Capítulo IV, “Determinación de Estructuras Cristalinas”.

En general, los cationes pentavalentes⁽⁵³⁾ M: Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ y Sb⁵⁺ forman óxidos o compuestos similares como LiM₃O₈, Li₃MO₄, LiMO₃ los cuales, aunque iguales en su estequiometría, sus estructuras cristalinas no son totalmente isoestructurales entre sí. Los óxidos de LiNbO₃ y LiTaO₃^(1,54) forman soluciones sólidas con cationes de metales de transición, que presentan propiedades físicas de interés tecnológico muy importantes, pero casi no existen referencias bibliográficas respecto a las soluciones sólidas de LiSbO₃. Prosiguiendo con el estudio de este sistema ternario, se decidió estudiar la línea LiSbO₃ – CuO, para investigar si es posible la formación de la solución sólida de CuO en LiSbO₃; si se forma, determinar sus límites, y profundizar en su caracterización.

3.1.1. Sistema LiSbO₃ - CuO

Al investigar esta línea, la hipótesis de formación de la solución sólida con cobre quedó confirmada al encontrarse una región de solución sólida del CuO en LiSbO₃, además de un nuevo óxido al cual se le denominó “W”, de fórmula LiCu₄SbO₇, y dos regiones de mezcla; la descripción de este sistema se detalla a continuación.



Se encontró una solución sólida^a de CuO en LiSbO₃ de fórmula Li_{1-x}Cu_{3x}Sb_{1-x}O₃, en el intervalo de concentraciones de 0.0 < x ≤ 0.077 y

^a Los datos de las condiciones de reacción de todas las reacciones se encuentran en el apéndice A.

en la franja de temperaturas de 1100 a 1000 °C, en la cual esta solución sólida es estable. Conforme se incrementa la concentración de cobre, el color verde de las muestras se intensifica también, pasando del verde pistache pálido, verde olivo hasta un verde oscuro. La figura 2, muestra el difractograma típico de la solución sólida a la composición $x = 0.036$, y a la temperatura de 1100 °C por 60 horas en donde se observa que las líneas del LiSbO_3 coinciden con las de la muestra, solo que las líneas de la muestra están un poco desplazadas hacia ángulos 2θ mayores, indicativo de la solución sólida, no se observa presencia alguna de CuO o de algún otro compuesto.

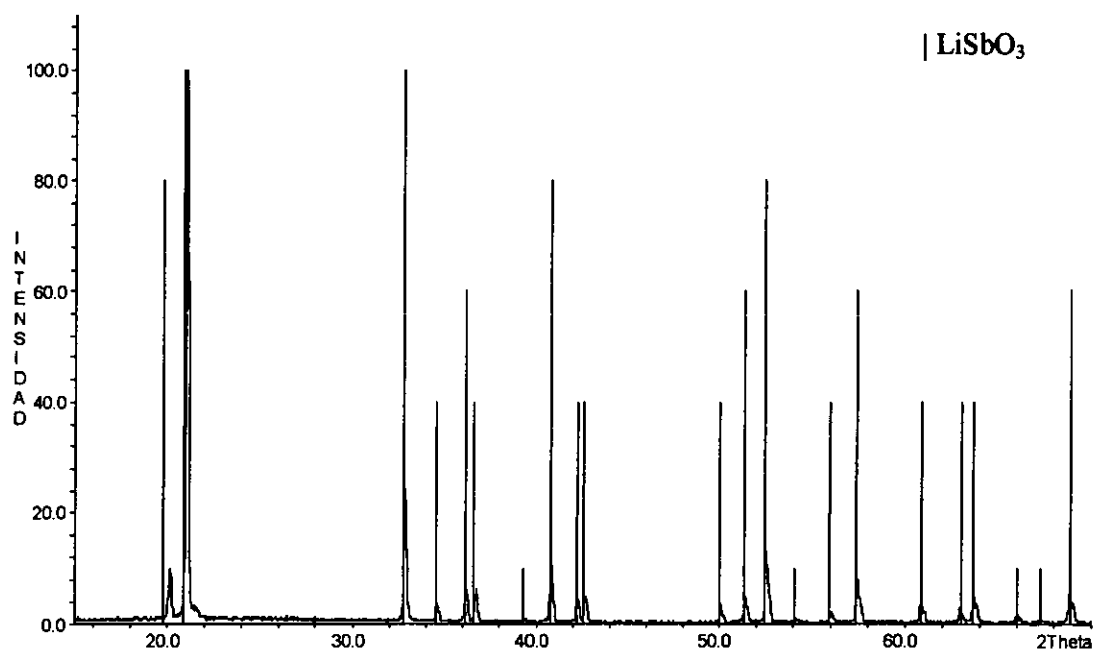
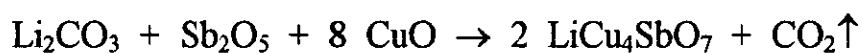
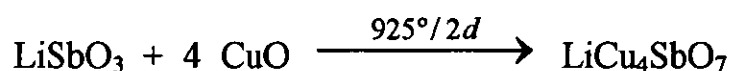


Fig. 2.- Difractograma de la Solución Sólida de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$

Composición $x = 0.57$, $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W)

Por los resultados obtenidos después de repetir los experimentos varias veces, se determinó que la composición del nuevo óxido se

encuentra en la concentración a $x = 0.57$, y corresponde a la fórmula química $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$. Es de color negro y se denominó "W". Este compuesto fue realmente difícil de sintetizar y de identificar, por el intervalo tan estrecho de estabilidad que tiene tanto en concentración como en temperatura; a temperaturas menores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ éste se empieza a formar aunque a esta temperatura todavía hay LiSbO_3 y CuO sin reaccionar, y a temperaturas mayores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra en mezcla con el $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$ ⁽⁵⁵⁾; el cual es un compuesto en el que el cobre se encuentra en estado de oxidación +1; la determinación de su estado de oxidación se realizó por ESR^b y por lo tanto no forma parte de este sistema binario. También se observa pérdida de litio al haber pérdida de peso a temperaturas mayores de $900\text{ }^\circ\text{C}$. Las ecuaciones de la reacción química para su preparación son las siguientes:



La composición a $x = 0.50$ se descartó como posible composición del compuesto puro debido a que siempre se encontró la presencia de LiSbO_3 . La figura 3 muestra los difractogramas de esta nueva fase en mezcla: i) a la temperatura de $900\text{ }^\circ\text{C}$, donde se aprecia la presencia de LiSbO_3 y CuO y algunas líneas del nuevo compuesto; ii) a la temperatura de $1050\text{ }^\circ\text{C}$ donde se observan las líneas de W y del $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$ en una proporción mucho mayor.

^b ESR: Electron Spin Resonance spectrometers

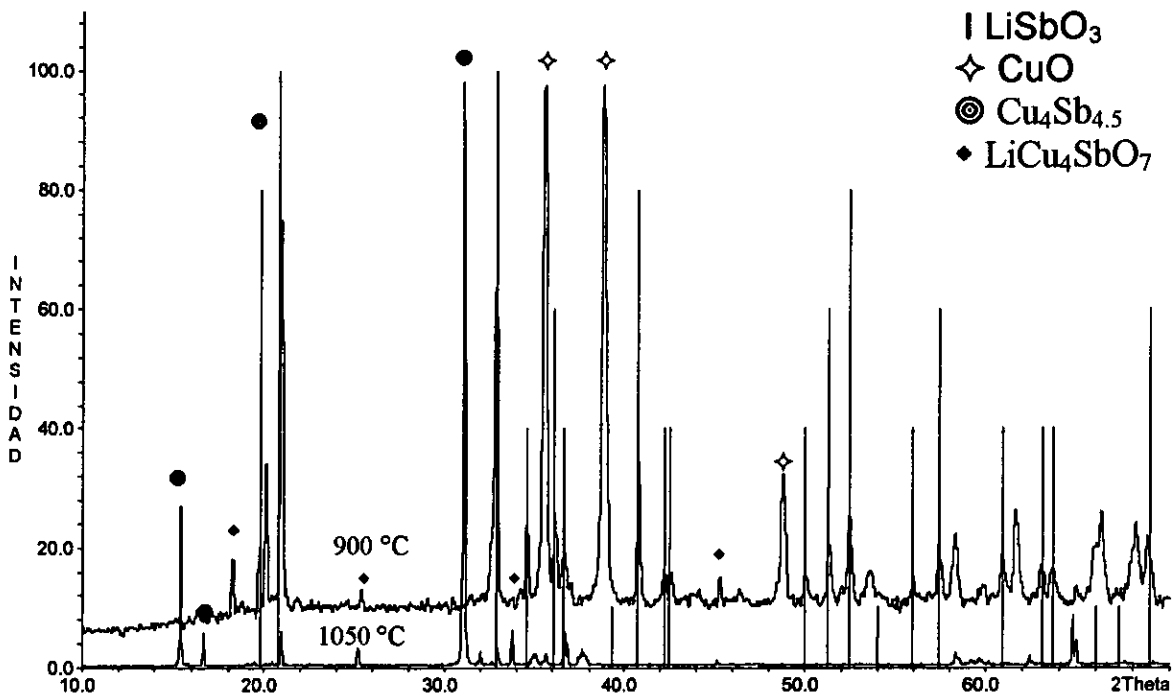


Fig. 3 .- Difractograma del óxido complejo $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W) en mezcla

Región $0.077 \leq x \leq 0.57$

Se encontró mezcla de la solución sólida de LiSbO_3 con $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W), esta mezcla es estable a la temperatura de $1025\text{ }^\circ\text{C}$ cuando se encuentra en la región rica de la solución sólida y a $900\text{ }^\circ\text{C}$ cerca de la región rica de $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W), si los tiempos de reacción son cortos, es decir, por un día o dos máximo a estas temperaturas; si se prolonga el tratamiento de $900\text{ }^\circ\text{C}$ empieza a aparecer el $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$; como sucede a temperaturas superiores a esta. Asimismo su concentración se incrementa cuanto más cerca está de "W". La figura 4, muestra el difractograma de esta mezcla en la composición $x = 0.25$ a la temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en donde se observan las líneas de "W" en mezcla con la solución sólida de LiSbO_3 , el cual se encuentra en mayor proporción.

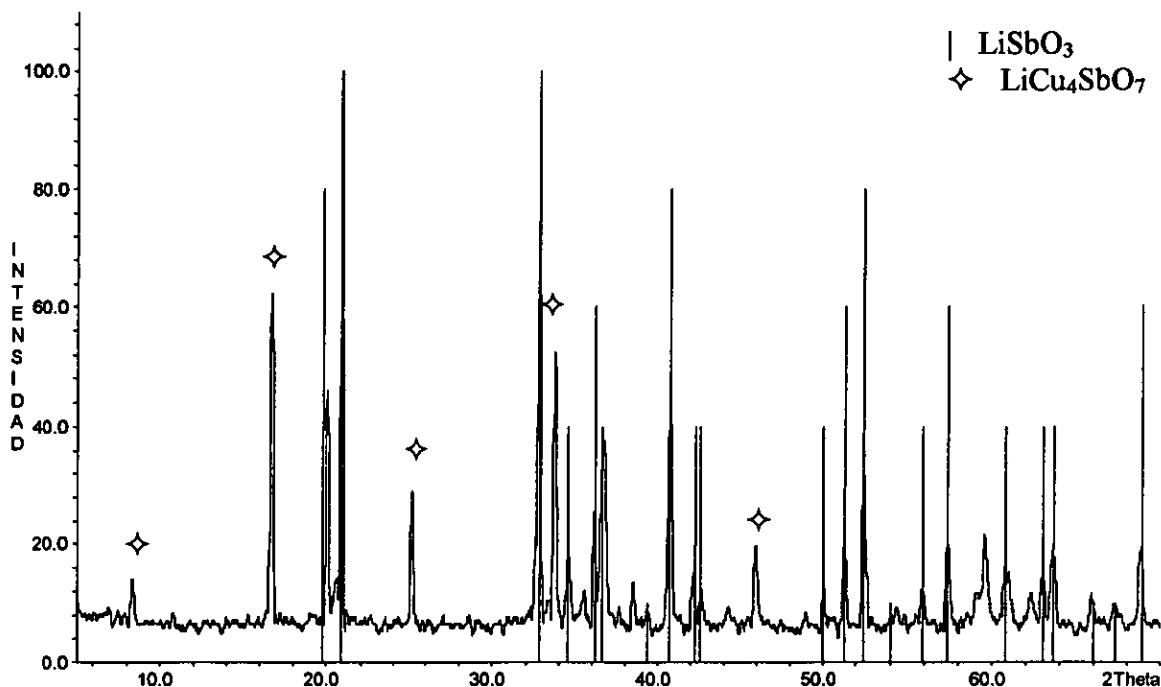


Fig. 4 Difractograma de la Solución Sólida $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3 + \text{LiCu}_4\text{SbO}_7$

Región $0.57 \leq x \leq 1.0$

A temperaturas menores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ se encuentra la mezcla de $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W) con CuO , pero a temperaturas superiores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ el $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$ empieza a aparecer en mezcla con “W” y CuO . Otro hecho importante es que el CuO comienza a transformarse en Cu_2O . La figura 5, muestra el difractograma de esta mezcla a la composición $x = 0.86$, a $950\text{ }^\circ\text{C}$ en donde se observa a la tenorita (CuO) en mayor cantidad que W; la figura 6 muestra el diagrama binario elaborado de este sistema que se describe como de Temperatura vs. Composición en fracción mol (x).

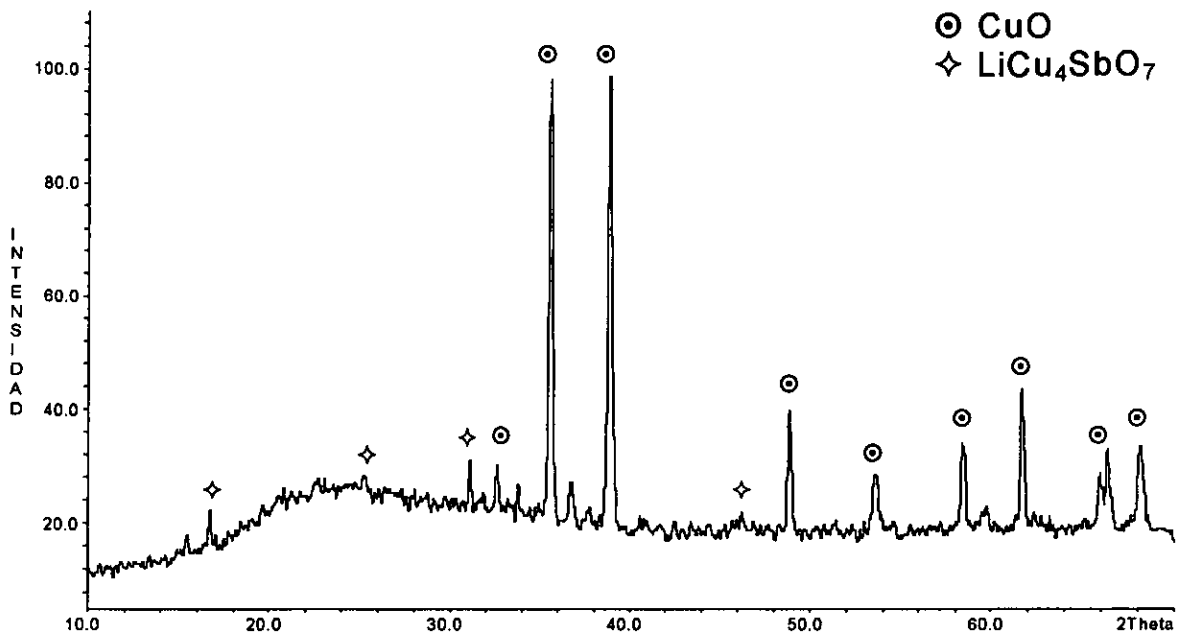


Fig. 5.- Difractograma de la mezcla de $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$ (W) + CuO

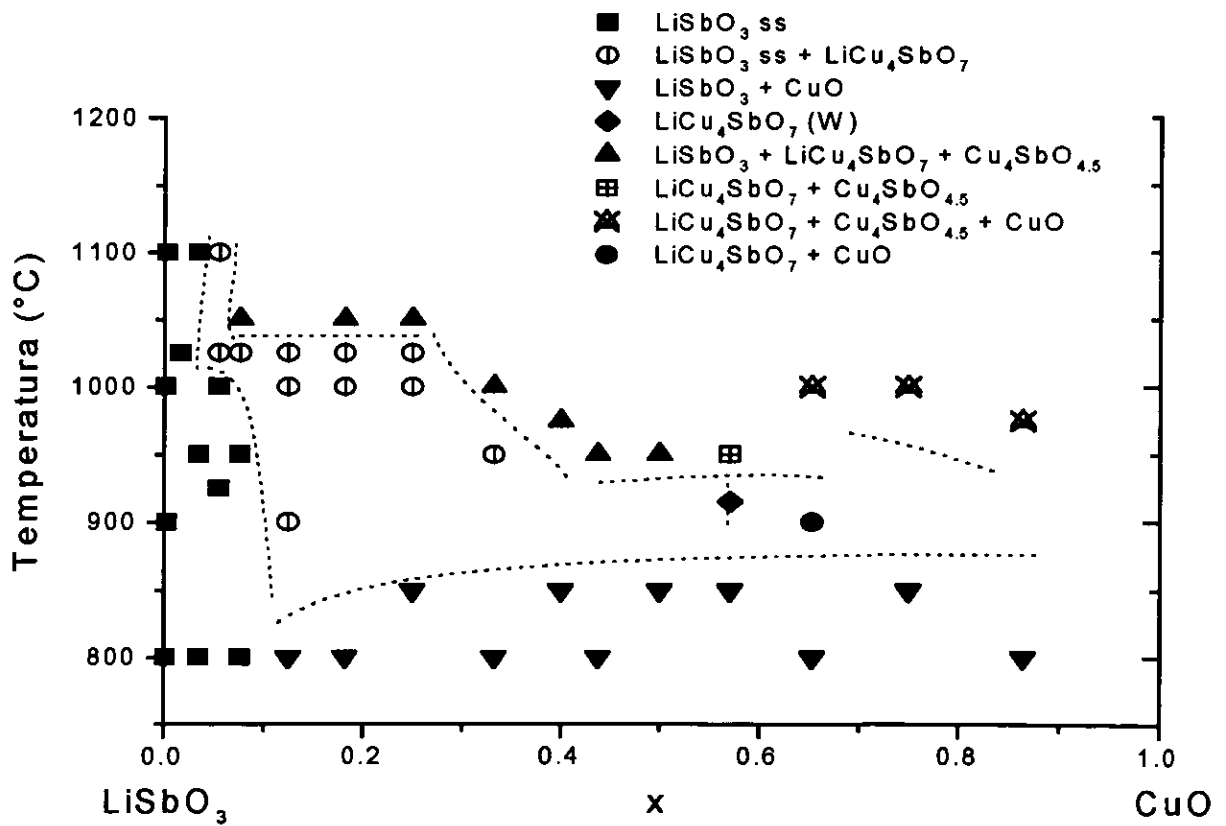


Fig. 6 Diagrama Binario $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$

3.1.2. Líneas de Compatibilidad

Con la información obtenida de la literatura sobre los distintos óxidos complejos que existen en este sistema ternario y los nuevos datos obtenidos del sistema $\text{LiSbO}_3 - \text{CuO}$ se investigaron y trazaron varias líneas de compatibilidad en el triángulo ternario (figura 7). Para cada línea de compatibilidad se eligieron las composiciones y se realizaron las reacciones correspondientes; éstas se llevaron a cabo a partir del carbonato de litio Li_2CO_3 y los óxidos de Sb_2O_5 y CuO .

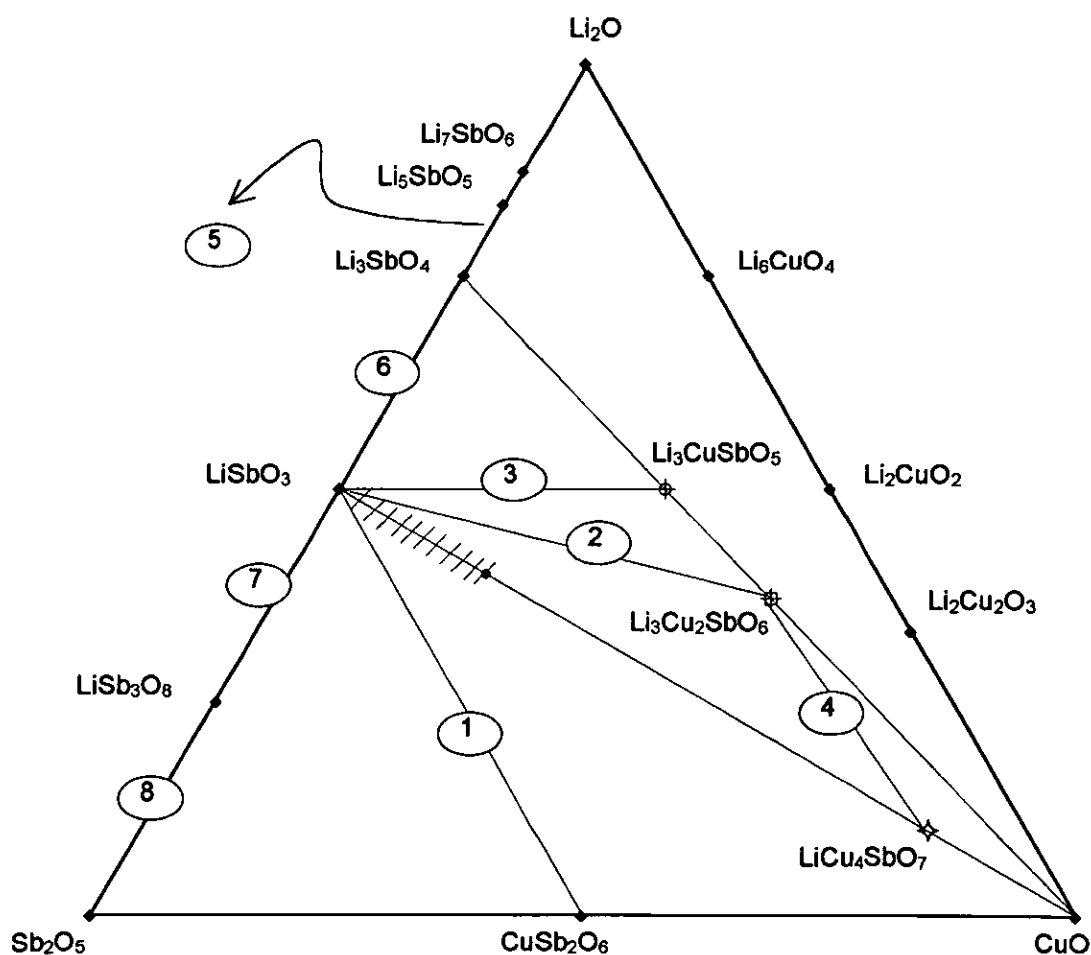


Figura 7.- Localización de las líneas de compatibilidad investigadas en el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$

Línea 1, $\text{LiSbO}_3 - \text{CuSb}_2\text{O}_6$

En esta línea se prepararon dos composiciones de acuerdo al mecanismo de sustitución propuesto: $\text{Li}^{+1} \leftrightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{+2}$, y la fórmula general $\text{Li}_{1-x}\text{SbCu}_{0.5x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 1$. Se investigaron los intervalos de estabilidad térmica hasta una temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, y el análisis de los difractogramas de estas muestras dio como resultado la mezcla de los óxidos LiSbO_3 y CuSb_2O_6 . La figura 8 muestra el difractograma de esta mezcla en la composición a $x = 0.80$ a la temperatura de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

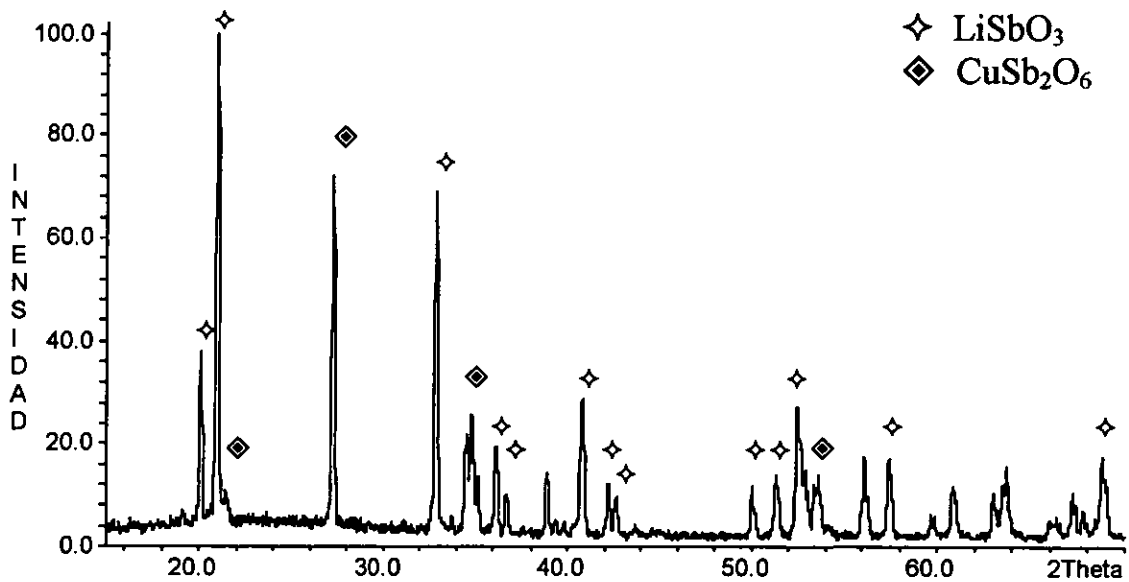


Figura 8.- Difractograma mostrando los componentes de la línea 1

Línea 2, $\text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

En esta línea se preparó una sola muestra a $x = 0.33$; según el mecanismo de sustitución $\text{Sb}^{+5} \leftrightarrow \text{Li}^{+1} + 2 \text{Cu}^{+2}$, y la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{2x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.5$. El tratamiento térmico se realizó hasta una temperatura de $1025 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose la mezcla de los óxidos LiSbO_3 y $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$. En la figura 9, se presenta el difractograma de la muestra a la temperatura de $1025 \text{ }^\circ\text{C}$, donde se identifica esta mezcla.

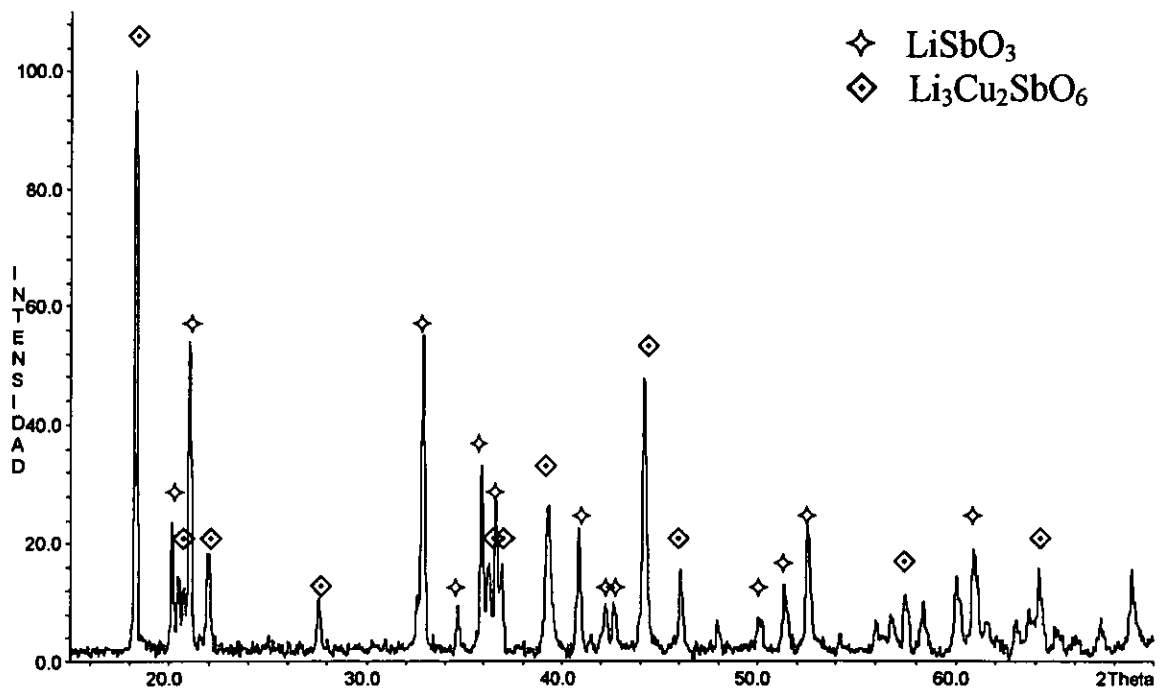


Figura 9.- Difractograma de $\text{LiSbO}_3 + \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ en la línea 2

Línea 3, $\text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{CuSbO}_5$

Esta línea se estudió realizando una composición hasta una temperatura de 1050 °C, de acuerdo con el mecanismo de sustitución propuesto: $\text{Sb}^{+5} \leftrightarrow 2 \text{Li}^{+1} + 1.5 \text{Cu}^{+2}$ y la fórmula general $\text{Li}_{1+2x}\text{Sb}_{1-x}\text{Cu}_{1.5x}\text{O}_3$, $0 \leq x \leq 0.4$; obteniéndose la mezcla de los componentes de la línea. En el difractograma de la figura 10 a la temperatura de 975 °C se observa la mezcla obtenida de LiSbO_3 y $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$.

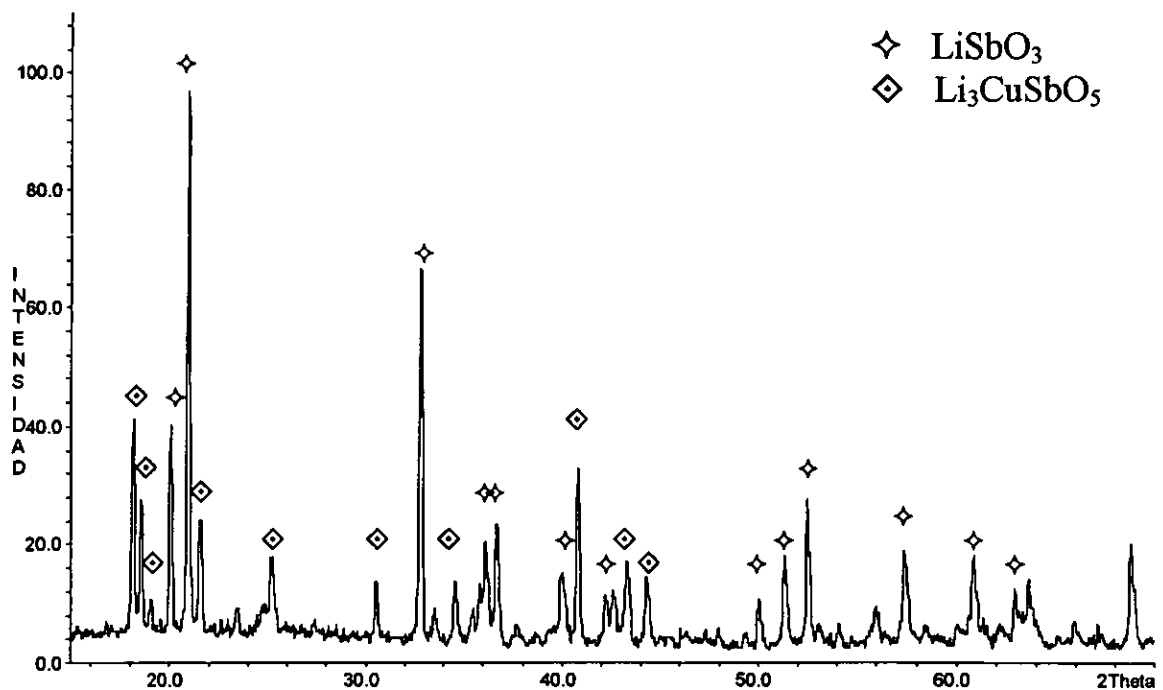


Figura 10.- Difractograma de $\text{LiSbO}_3 + \text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ en la línea 3

Línea 4, $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6 - \text{LiCu}_4\text{SbO}_7$

La reacción correspondiente a esta línea se estudió hasta una temperatura de 1025 °C, según el mecanismo de sustitución propuesto: $3 \text{Li}^{+1} + 0.2 \text{Sb}^{+5} \leftrightarrow 2 \text{Cu}^{+2}$, y la fórmula general: $\text{Li}_{3-3x}\text{Cu}_{2+2x}\text{Sb}_{1-0.2x}\text{O}_6$, $0 < x \leq 0.71$; los resultados señalan la mezcla de estos dos óxidos, como se observa en la figura 11, que es el difractograma a la temperatura de 1025 °C de esta composición.

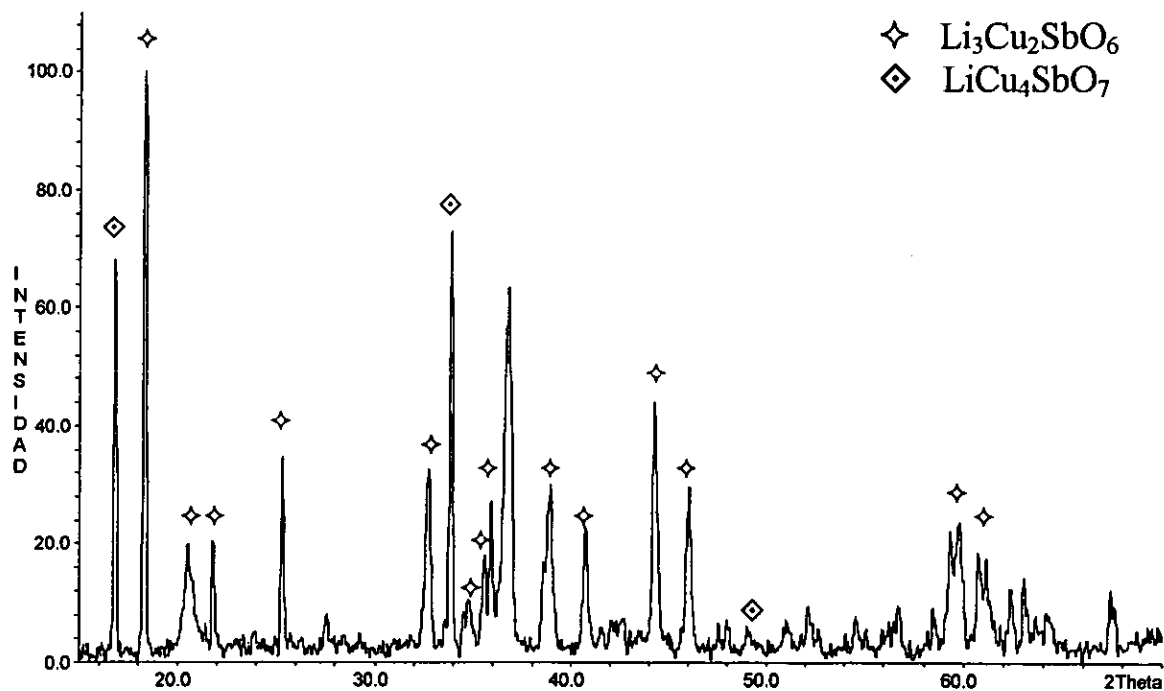


Figura 11.- Difractograma mostrando los componentes de la línea 4

Línea 5, $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{Li}_5\text{SbO}_5$

Las muestras de esta línea se prepararon de acuerdo al mecanismo de sustitución planteado: $2 \text{Li}^{+1} \leftrightarrow 0.4 \text{Sb}^{+5}$, de la fórmula general $\text{Li}_{2-2x}\text{Sb}_{0.4x}\text{O}$, $0.5 \leq x \leq 0.625$; se estudiaron hasta la temperatura de 1000 °C y se realizaron enfriamientos rápidos desde 1500 °C, en algunas de las reacciones, con la finalidad de observar cambios en las líneas del patrón de DRX del óxido Li_3SbO_4 . Los resultados obtenidos son la mezcla de estos dos óxidos Li_3SbO_4 y Li_5SbO_5 ; la figura 12 se muestra el difractograma donde se observa esta mezcla.

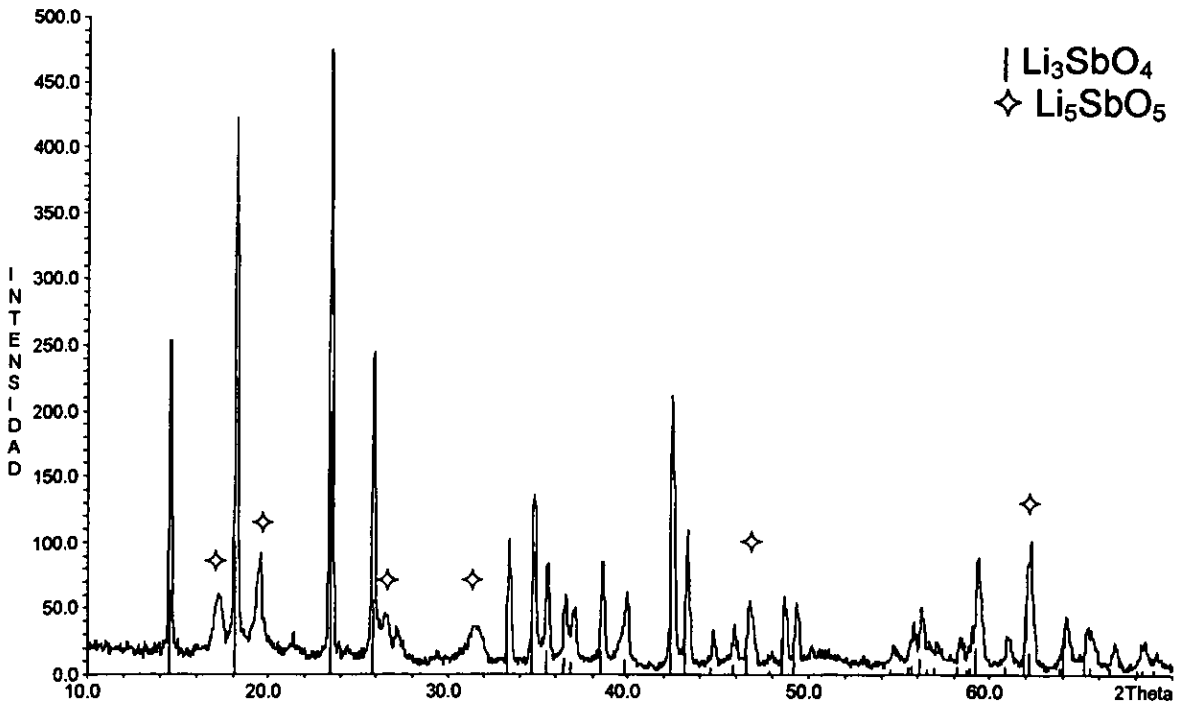


Figura 12.- Difractograma de $\text{Li}_3\text{SbO}_4 + \text{Li}_5\text{SbO}_5$ en la línea 5

Línea 6, $\text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$

Las reacciones de las muestras en esta línea se estudiaron según el mecanismo de sustitución: $2 \text{Li}^{+1} \leftrightarrow 0.4 \text{Sb}^{+5}$, de la fórmula general $\text{Li}_{2-2x}\text{Sb}_{0.4x}\text{O}$, $0.625 \leq x \leq 0.83$, se trataron térmicamente hasta una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, donde, se obtuvo la mezcla de LiSbO_3 y Li_3SbO_4 .

Con el propósito de observar si existía algún cambio en la fase de Li_3SbO_4 , en algunas de las reacciones se realizaron enfriamientos rápidos y bruscos desde $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. El análisis de DRX no mostró cambios en las líneas de la fase de Li_3SbO_4 . La figura 13 es el difractograma donde se muestra esta mezcla.

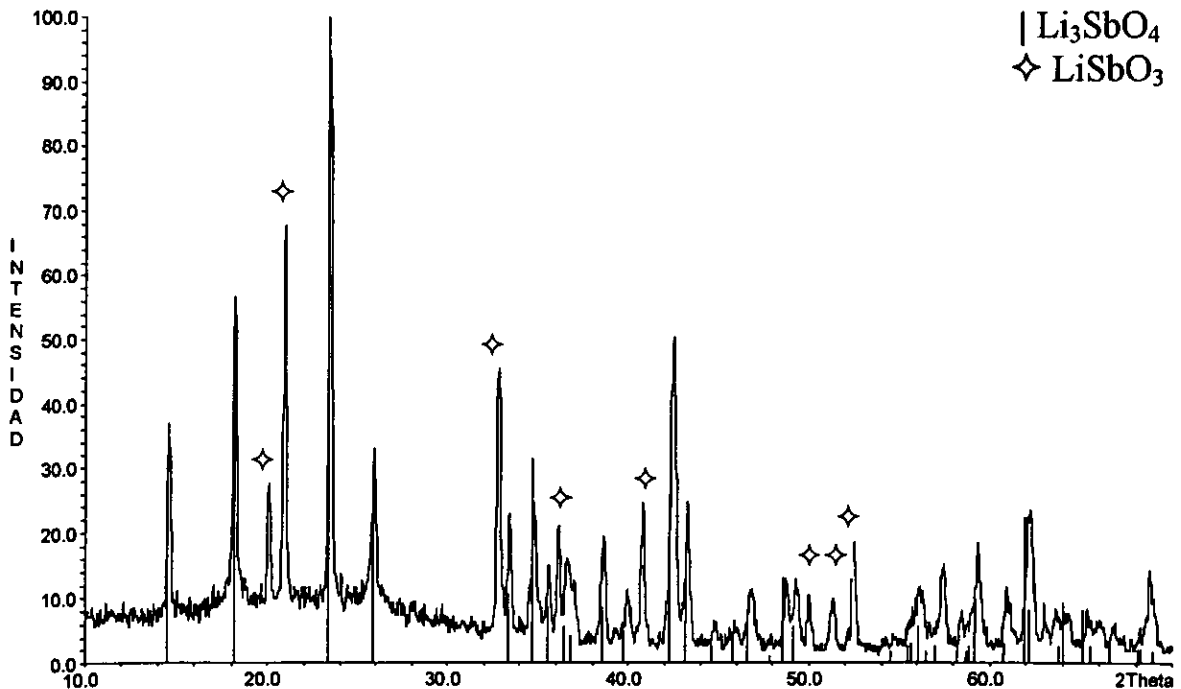


Figura 13.- Difractograma mostrando los componentes de la línea 6

Línea 7, LiSbO_3 - LiSb_3O_8

Las composiciones en esta línea se prepararon de acuerdo al mecanismo de sustitución planteado: $2 \text{Li}^{+1} \leftrightarrow 0.4 \text{Sb}^{+5}$, de la fórmula general $\text{Li}_{2-2x}\text{Sb}_{0.4x}\text{O}$, $0.83 \leq x \leq 0.94$; los tratamientos térmicos a los que se sometieron fueron hasta una temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose la mezcla de los componentes de la línea. El difractograma que muestra esta mezcla es la figura 14 en la composición $x = 0.88$ y a la temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ por un día.

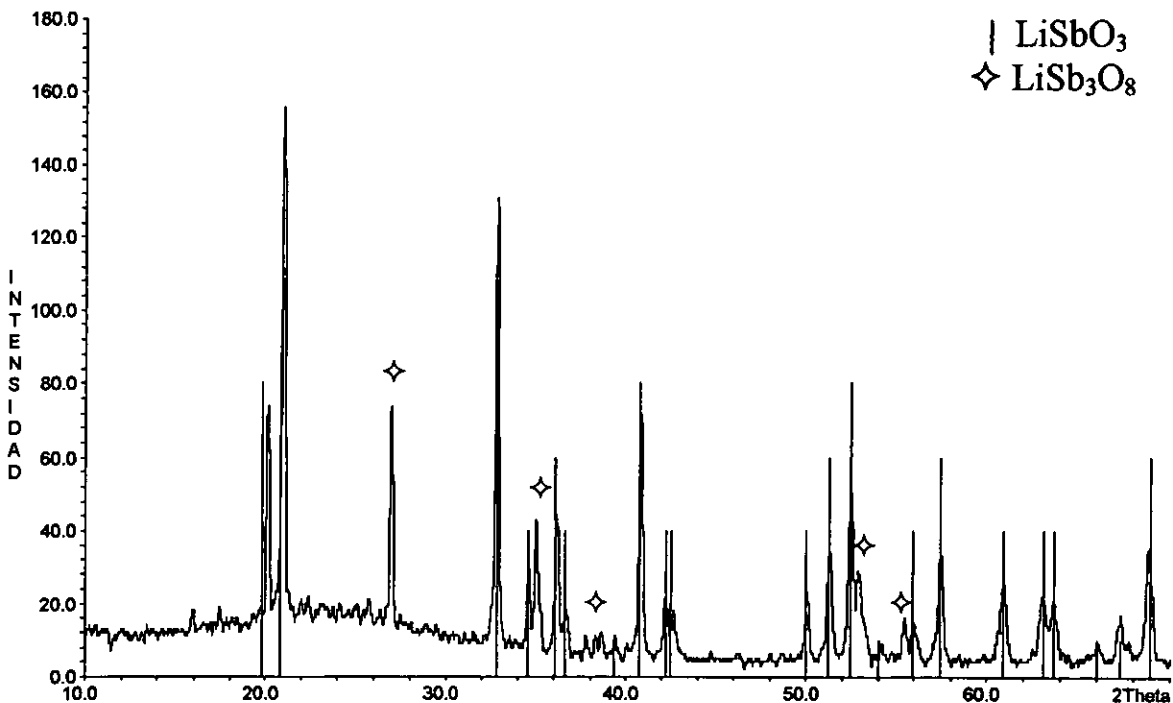


Figura 14.- Difractograma de LiSbO_3 + LiSb_3O_8 en la línea 7

Línea 8, $\text{LiSb}_3\text{O}_8 - \text{Sb}_2\text{O}_5$

Las reacciones para esta línea se prepararon y se investigaron de acuerdo al mecanismo de sustitución propuesto: $2 \text{Li}^{+1} \leftrightarrow 0.4 \text{Sb}^{+5}$, de la fórmula general $\text{Li}_{2-2x}\text{Sb}_{0.4x}\text{O}$, $0.94 \leq x \leq 1.0$; los tratamientos térmicos se realizaron hasta una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En el análisis de los difractogramas se observa principalmente las líneas correspondientes al óxido LiSb_3O_8 debido a que el óxido Sb_2O_5 es casi amorfo y a temperaturas elevadas se descompone en el trióxido Sb_2O_3 . La figura 15 muestra el difractograma a la composición $x = 0.98$, a la temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

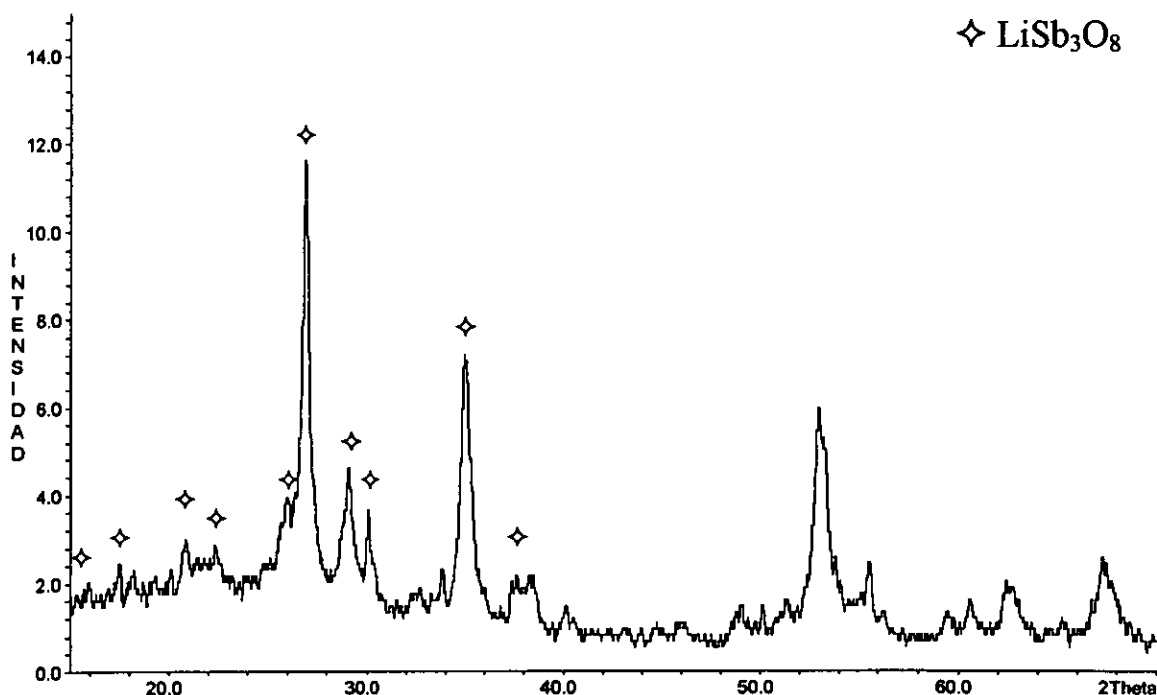


Figura 15.- Difractograma de LiSb_3O_8 en mezcla con Sb_2O_5 en la línea 8

3.1.3. Triángulos de Compatibilidad

De acuerdo con las líneas experimentales estudiadas, se prepararon varias composiciones para investigar la existencia de triángulos de compatibilidad, figura 16. La composición de cada muestra preparada se expresa con tres cifras para relacionarla con el diagrama del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$.

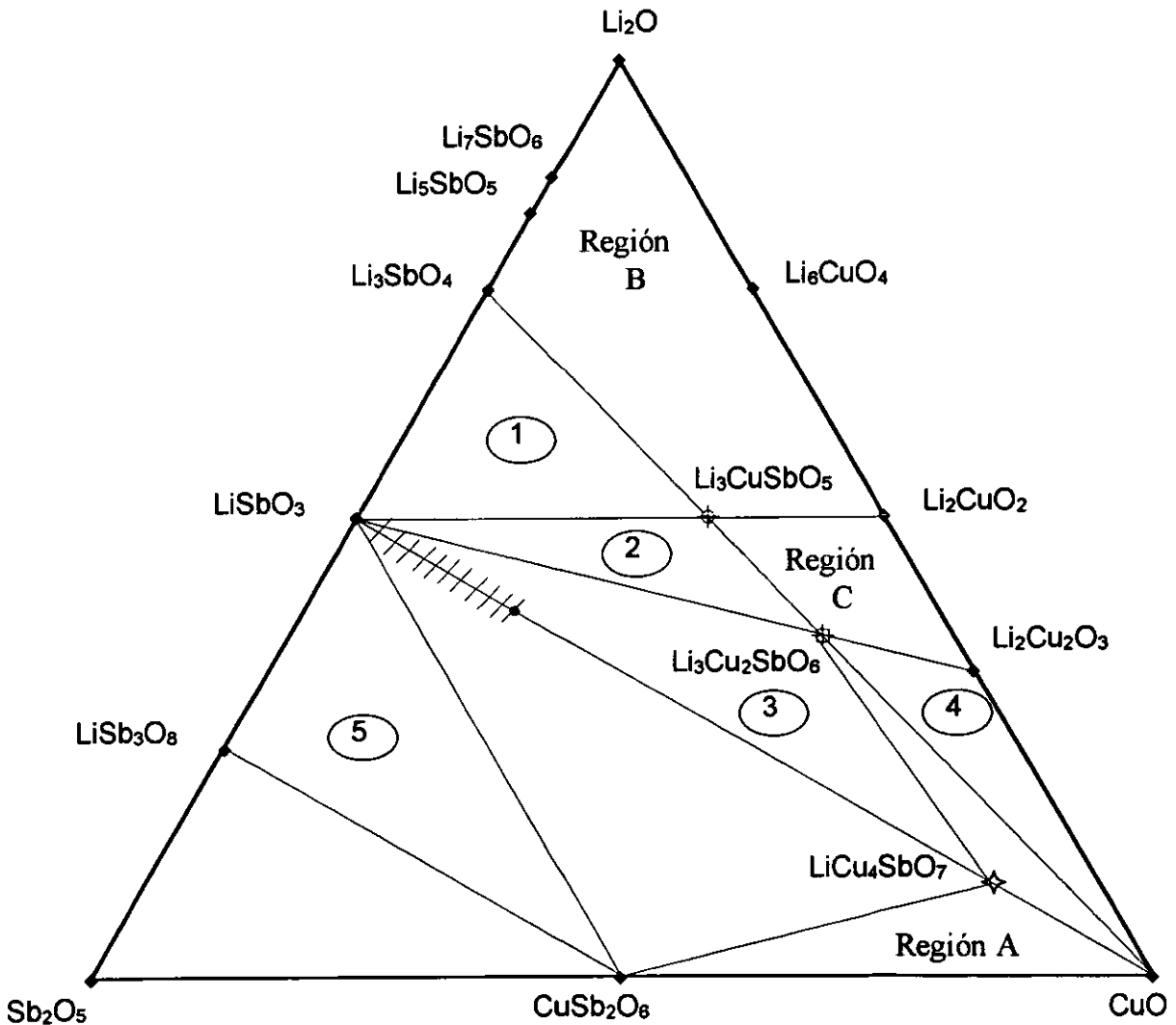


Figura 16.- Triángulos de Compatibilidad investigados en el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$

Triángulo 1, $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{LiSbO}_3 - \text{Li}_3\text{CuSbO}_5$

En este triángulo se preparó una composición a 6 3 1 en el sistema ternario, hasta una temperatura de 1100 °C obteniéndose la mezcla de los óxidos componentes del triángulo 1 como se aprecia en el difractograma de la figura 17.

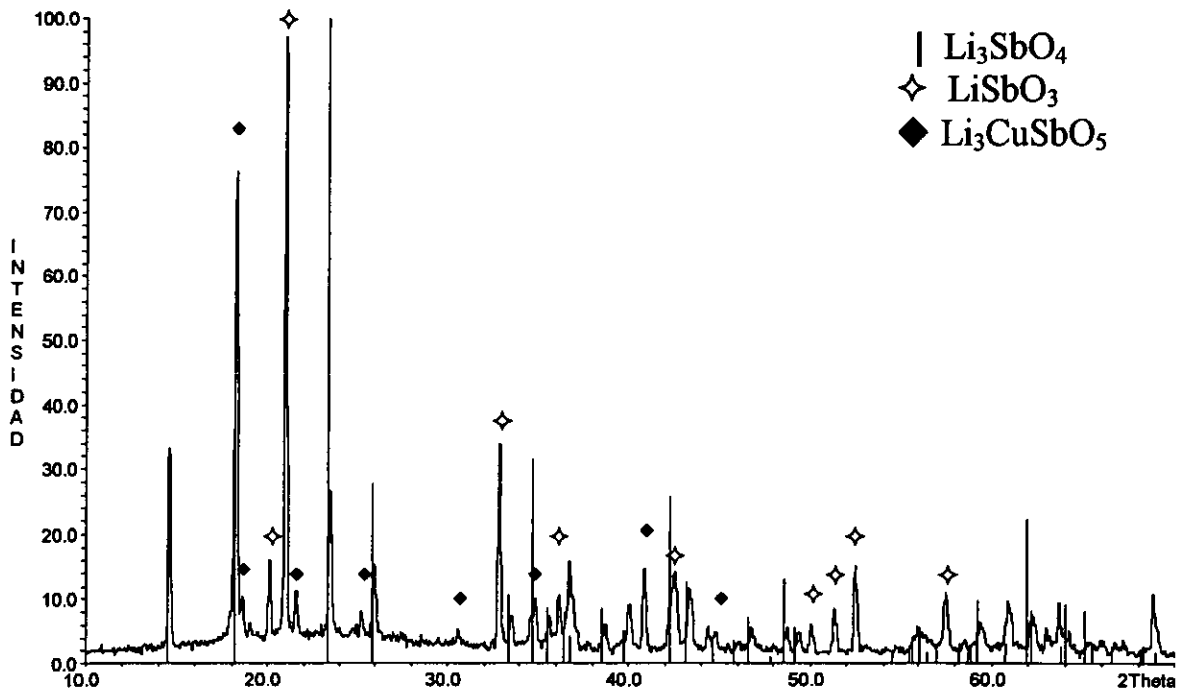


Figura 17.- Difractograma de la composición 6 3 1 en el triángulo de compatibilidad 1

Triángulo 2, $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ - LiSbO_3 - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

La composición elegida para el estudio de este triángulo se preparó y se llevó hasta un tratamiento térmico de 1100 °C por 1 día. En el análisis por DRX, los óxidos componentes de este triángulo son las únicas fases presentes, en el difractograma de la figura 18 se puede apreciar esta mezcla.

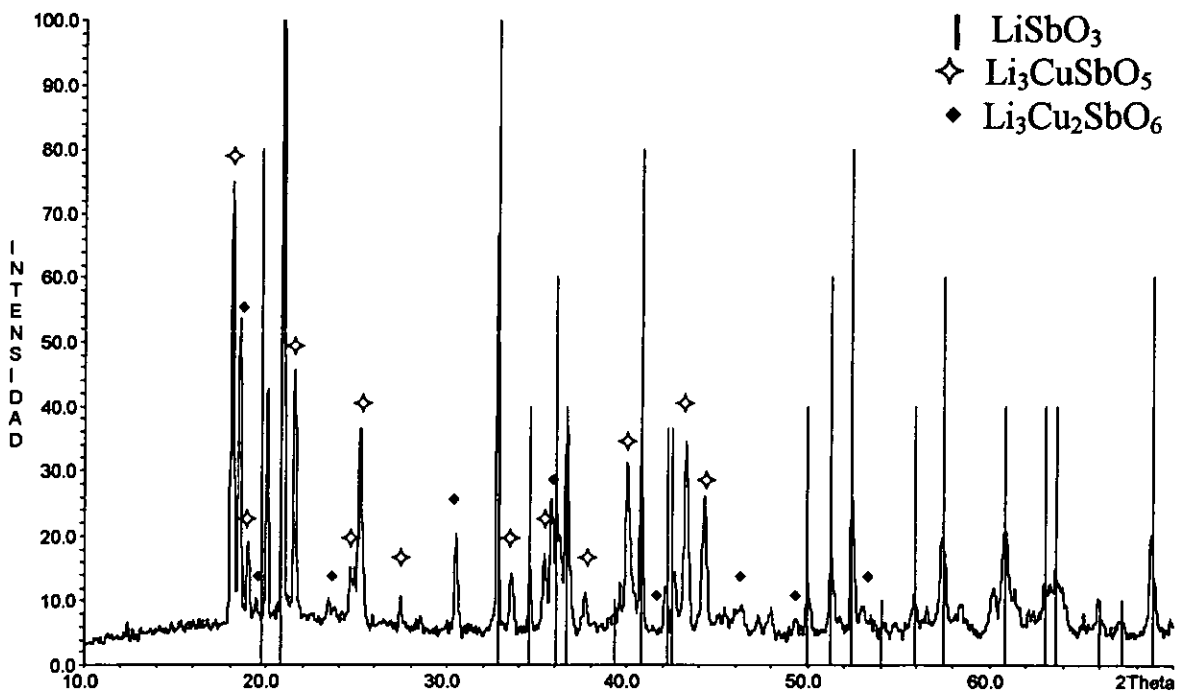


Figura 18.- Difractograma mostrando los componentes del triángulo de compatibilidad 2

Triángulo 3, $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6 - \text{LiSbO}_3 - \text{LiCu}_4\text{SbO}_7$

Para el estudio de este triángulo se eligieron y se prepararon dos composiciones ambas se trataron térmicamente hasta una temperatura de 1100 °C, En el análisis de los difractogramas se observó la mezcla de los componentes del triángulo, en la figura 19 se muestra esta mezcla.

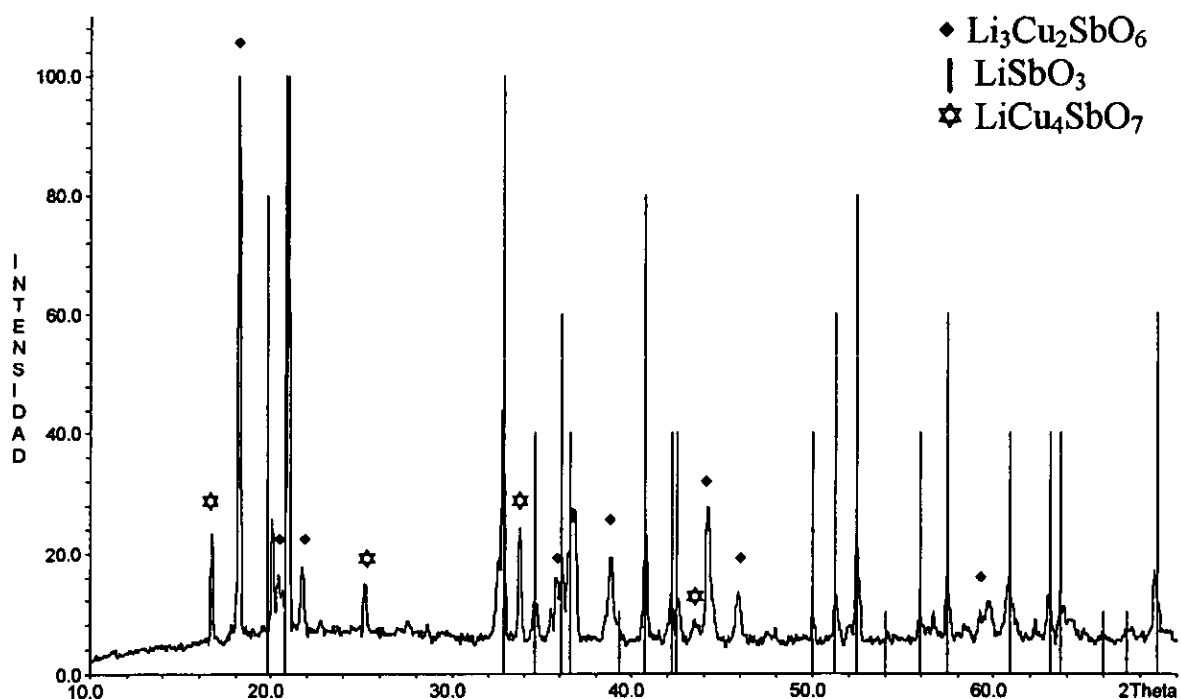


Figura 19.- Difractograma mostrando los componentes del triángulo de compatibilidad 3

Triángulo 4, $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6 - \text{CuO}$

La composición que se preparó en un principio tuvo un calentamiento máximo de 1025 °C, en donde se observó que el óxido de cobre (II) comenzaba a transformarse en el óxido de cobre (I). Por lo que una segunda preparación de esta composición, solo se realizó hasta un tratamiento térmico de 1000 °C, donde la mezcla de los óxidos componentes del triángulo se mantienen estables, la figura 20 muestra el difractograma con esta mezcla.

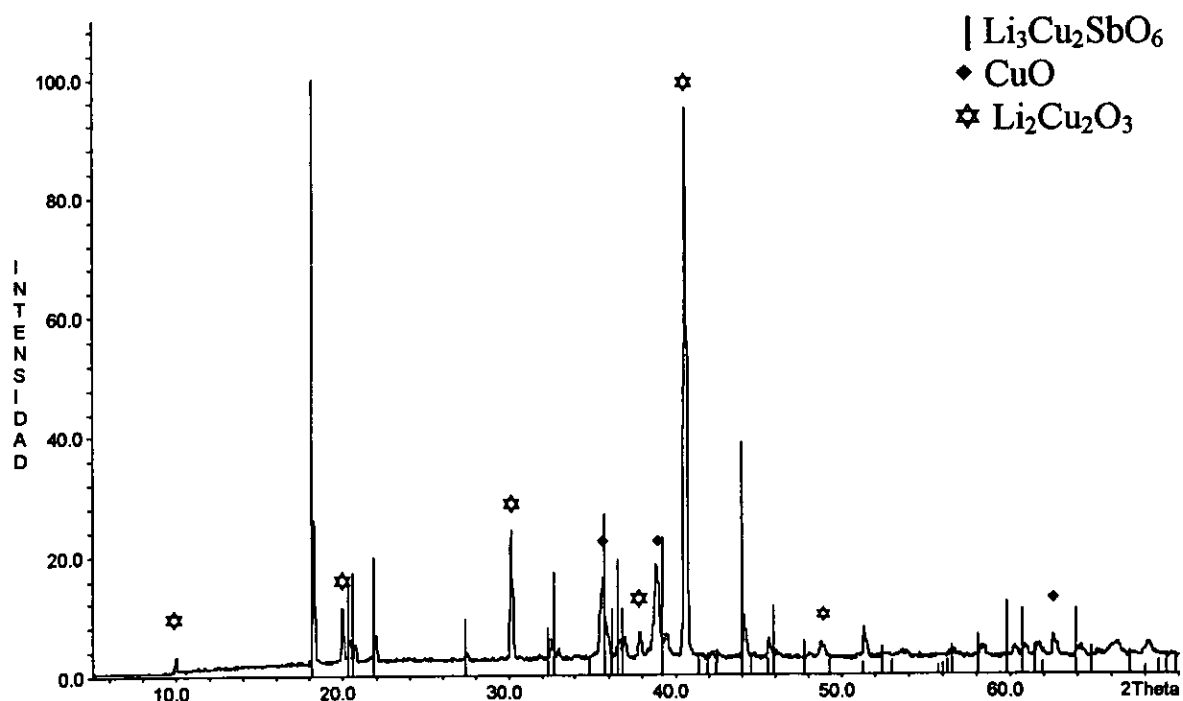


Figura 20.- Difractograma de la composición 6 1 18 donde se muestran los componentes del triángulo de compatibilidad 4

Triángulo 5, $\text{LiSbO}_3 - \text{LiSb}_3\text{O}_8 - \text{CuSb}_2\text{O}_6$

Se prepararon dos composiciones para el estudio de este triángulo y se llevaron hasta un tratamiento térmico de 1100 °C, las líneas principales del CuSb_2O_6 y del LiSb_3O_8 se traslapan por lo que fue difícil su análisis, no obstante los tres óxidos componentes del triángulo forman la mezcla como lo muestra el difractograma en la figura 21.

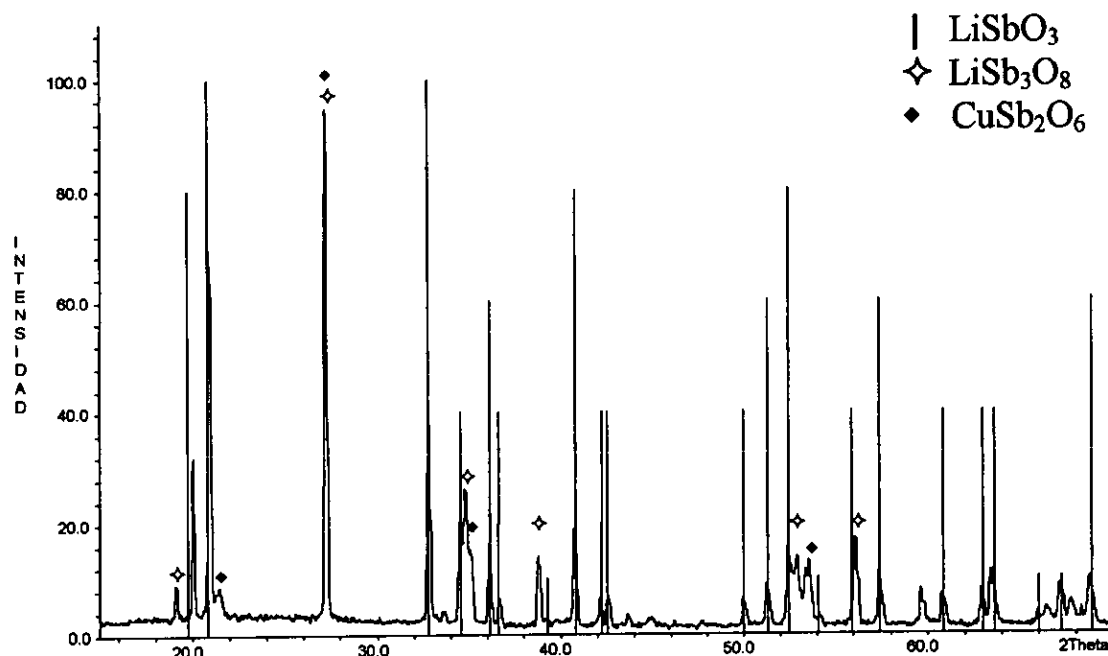


Figura 21.- Difractograma mostrando los óxidos componentes del triángulo de compatibilidad 5

Otras regiones

Se hicieron, además, otras composiciones para localizar algunos otros triángulos de compatibilidad.

En la región denominada “A” cerca de los óxidos $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$, CuSb_2O_6 y CuO ; se preparó una única composición con el objeto de determinar si existe un triángulo de compatibilidad, realizando los tratamientos térmicos a la mezcla de esta composición se encontró que a la temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$, se observa la presencia de CuO y CuSb_2O_6 , pero no la de $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$, esto podría deberse a que los reactantes comienzan a reaccionar y es corto el tiempo de calentamiento de la muestra en la mufla, tampoco se observa pérdida o ganancia de peso; aunque a $900\text{ }^\circ\text{C}$ se empieza a observar la presencia del $\text{Cu}_4\text{SbO}_{4.5}$, el cual se incrementa con el aumento de la temperatura, pero no la presencia de “W”.

En la región denominada “B”, que es la parte rica en litio se realizó una composición la cual no fue posible estudiarla debido a que funde a bajas temperaturas, menos de $700\text{ }^\circ\text{C}$, además por la elevada concentración de litio esta reacciona con el platino formándose el Li_2PtO_3 , aunado todo esto a la pérdida de peso que se observa, no se pudo continuar con el estudio en esta región.

En la región limitada por los óxidos Li_2CuO_2 , $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}_3$, $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ denominada región “C”, se prepararon otras composiciones pero todas fundieron a temperaturas menores de $900\text{ }^\circ\text{C}$ en lámina de oro y en láminas de platino a $975\text{ }^\circ\text{C}$, además de que reaccionan con las láminas fácilmente por lo que no se siguieron estudiando.

3.2. SISTEMAS $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$

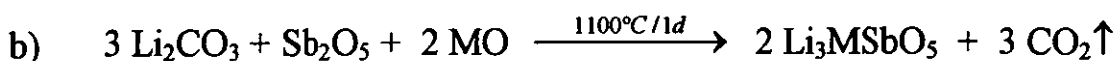
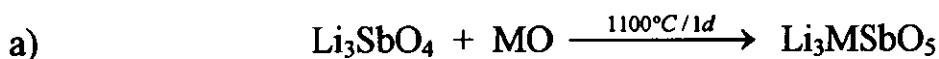


El estudio de estos sistemas se realizó con el propósito de continuar con la exploración de la existencia de nuevos óxidos complejos de antimonio, de encontrar fases isoestructurales a los óxidos complejos $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$, y/o al $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ obtenidos anteriormente.

El estudio se realizó con los óxidos de Zn, Mg, Ni y Co; primero y después se prosiguió el estudio con los óxidos de Ca, Fe y Mn, de acuerdo con el mecanismo de sustitución: $3 \text{Li}^{+1} + \text{Sb}^{+5} \leftrightarrow 4 \text{M}^{+2}$, y la fórmula general $\text{Li}_{3-3x}\text{Sb}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$, $0 \leq x \leq 1$.

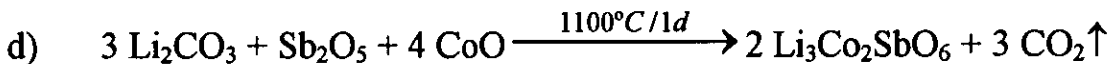
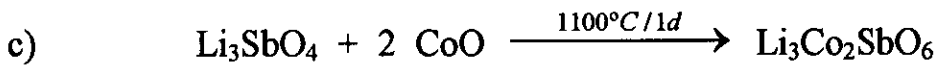
En el estudio de estos sistemas se preparó primero el Li_3SbO_4 para utilizarlo como reactante y sólo en las composiciones donde se encuentran las fases nuevas se repitieron las reacciones utilizando Li_2CO_3 y Sb_2O_5 en vez de Li_3SbO_4 . En la elaboración de los diagramas de fases se revisaron e interpretaron los difractogramas de las composiciones preparadas en cada sistema.

En los diagramas donde $M = \text{Zn, Mg, Ni, y Co}$ se encontró una familia de nuevas fases en la composición a $x = 0.20$, con fórmula química general Li_3MSbO_5 , las ecuaciones químicas para las síntesis de estos nuevos compuestos son:

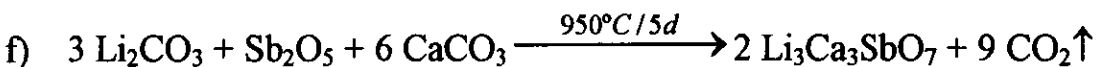
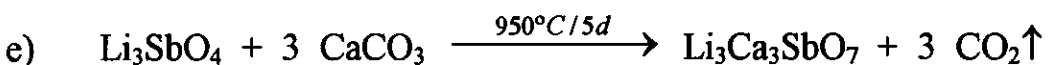


En estos sistemas también se encontraron pequeñas regiones de soluciones sólidas de las fases Li_3MSbO_5 , y varias regiones de mezcla, estos datos se pueden apreciar en los diagramas correspondientes de cada sistema.

En el caso particular cuando $M = \text{Co}$, a $x = 0.33$, se sintetizó un nuevo miembro de la familia de las fases llamadas " $M^{(25,30)}$ ", de fórmula química $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. Las ecuaciones químicas para la preparación de este nuevo compuesto son:

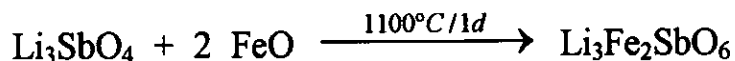


En el diagrama con $M = \text{Ca}$, se encontró una nueva fase en la composición a $x = 0.42$, cuya fórmula química correspondiente es $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, las regiones de mezcla de esta fase con los componentes del sistema binario y las reacciones químicas para la síntesis de este nuevo compuesto son:



En el diagrama en donde $M = \text{Fe}$ se encontró un nuevo óxido a la composición $x = 0.33$, de fórmula química $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$ el cual es isoestructural a la fase con Zn: $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6^{(26)}$; además de una solución sólida del $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$ hasta $x = 0.20$. En la preparación de este óxido se

utilizó $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en vez de FeO . La ecuación química para la síntesis de este nuevo compuesto es similar a la ecuación c):



A diferencia a los anteriores, cuando $M = \text{Mn}$, se encontró que hubo oxidación del ion manganeso en las composiciones preparadas por lo que se prefirió investigar otras líneas dentro del diagrama cuaternario Li - Sb - Mn - O.

3.2.1. Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{ZnO}$

Las composiciones preparadas para la elaboración de este diagrama abarcan el intervalo de concentraciones de $0.05 \leq x \leq 0.95$, se trataron hasta una temperatura de 1500°C para comprobar su estabilidad térmica y hasta 1700°C en las pruebas de verificación de fundido de muestras. Se pueden apreciar en este diagrama varias zonas y características que a continuación se detallan.

Composición $x = 0.20$, $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$

Se encontró una nueva fase con fórmula química $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, similar al $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5^{(51)}$ pero con diferente estructura cristalina, de color blanca, la cual se preparó según la reacción a), su intervalo de estabilidad térmica se investigó al realizar enfriamientos bruscos y rápidos (templados) a las muestras en el intervalo de 1200 a 1400°C , con tratamiento posterior a 1000°C por 2 días. Se observaron cambios en los patrones de DRX con el incremento de la temperatura; en algunas líneas se observó que estas se separaban aunque este cambio es reversible al calentar las muestras a 1000°C . Este efecto de los cambios en las

distancias interplanares de los patrones de difracción, al aumentar la temperatura podría atribuirse a un incremento en el desorden de la estructura. Esta composición también se preparó a partir de los 3 óxidos binarios hasta la temperatura de 1100 °C, según la reacción b).

Se observó que no hay pérdida de peso, además, que los patrones son iguales a temperaturas elevadas (después de realizar los enfriamientos) y cuando las muestras después de los enfriamientos se llevaron a temperaturas bajas, todo esto sugiere que no hay volatilización de litio.

Este efecto se observó también en las composiciones de la solución sólida. La figura 22 muestra el difractograma de este nuevo óxido complejo.

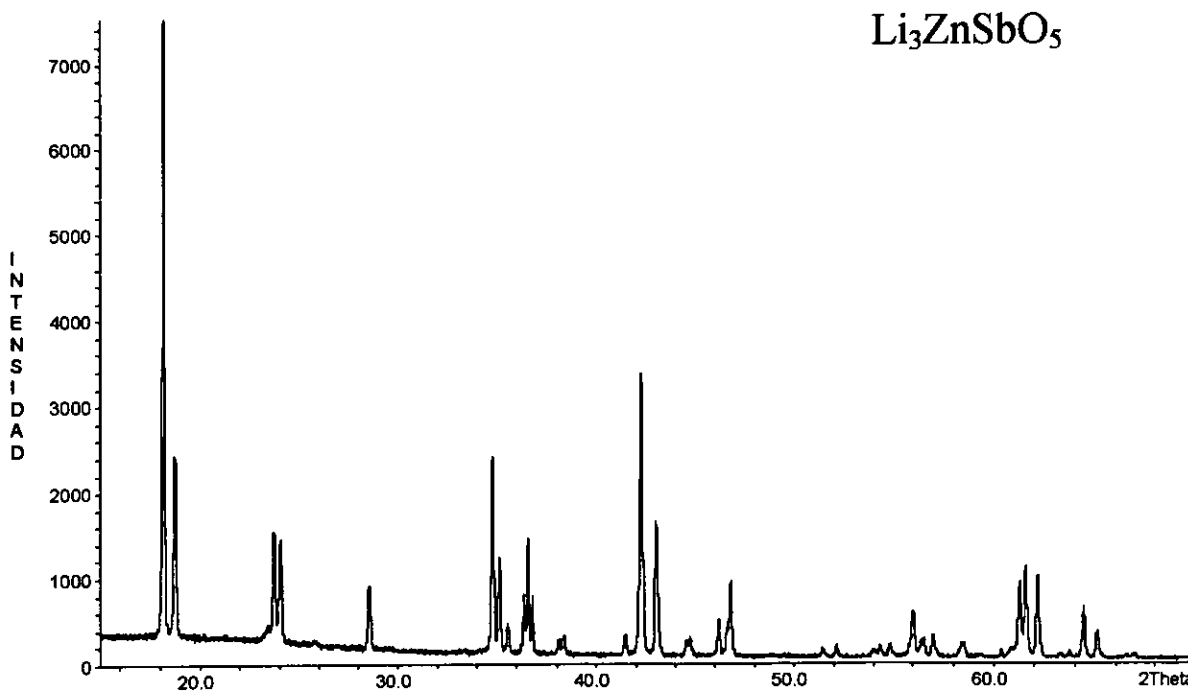


Figura 22.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$

Composición $x = 0.33$, $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

Se encontró la fase pura reportada en la literatura con fórmula química $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ ⁽²⁶⁾, pero por una ruta diferente, ésta se obtuvo según las ecuaciones químicas c) y d), hasta una temperatura de 1300 °C.

Se le realizaron enfriamientos rápidos en el intervalo de temperaturas de 1200 y 1300 °C, encontrándose los mismos resultados.

Región $0 < x \leq 0.20$

En las composiciones comprendidas dentro de la zona rica en Li_3SbO_4 , se encontró una región de mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, en el intervalo de temperaturas de 1000 a 1300 °C.

Región $0.20 \leq x \leq 0.33$

A la temperatura de 1100 °C, se encontró una mezcla de las fases $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$ ($x = 0.20$) y $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$). En la composición a $x = 0.31$ no se pudo observar la fase de $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$ por DRX, debido a que esta composición está muy cerca a la composición $x = 0.33$; las muestras se enfriaron rápida y lentamente de 1300 °C hasta 500 °C y no se encontró evidencia de solución sólida. De 1200 a 1400 °C se encontró un pequeño intervalo de solución sólida de $0.20 \leq x \leq 0.25$, al realizar enfriamientos rápidos de las muestras a estas temperaturas.

Región $0.33 \leq x < 1.0$

Las composiciones estudiadas resultaron ser mezcla de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$) y ZnO. En la composición $x = 0.35$ fue imposible observar las líneas del ZnO debido a que la composición está muy cerca de la fase a $x = 0.33$. La muestra de la composición a $x = 0.35$ se enfrió rápidamente en el intervalo de temperaturas de 1200 y 1300 °C, y también se enfrió

lentamente hasta 500 °C, no se observaron cambios en los patrones de difracción y por lo tanto no se encontró evidencia de solución sólida. En la figura 23 se muestra el diagrama de fases elaborado.

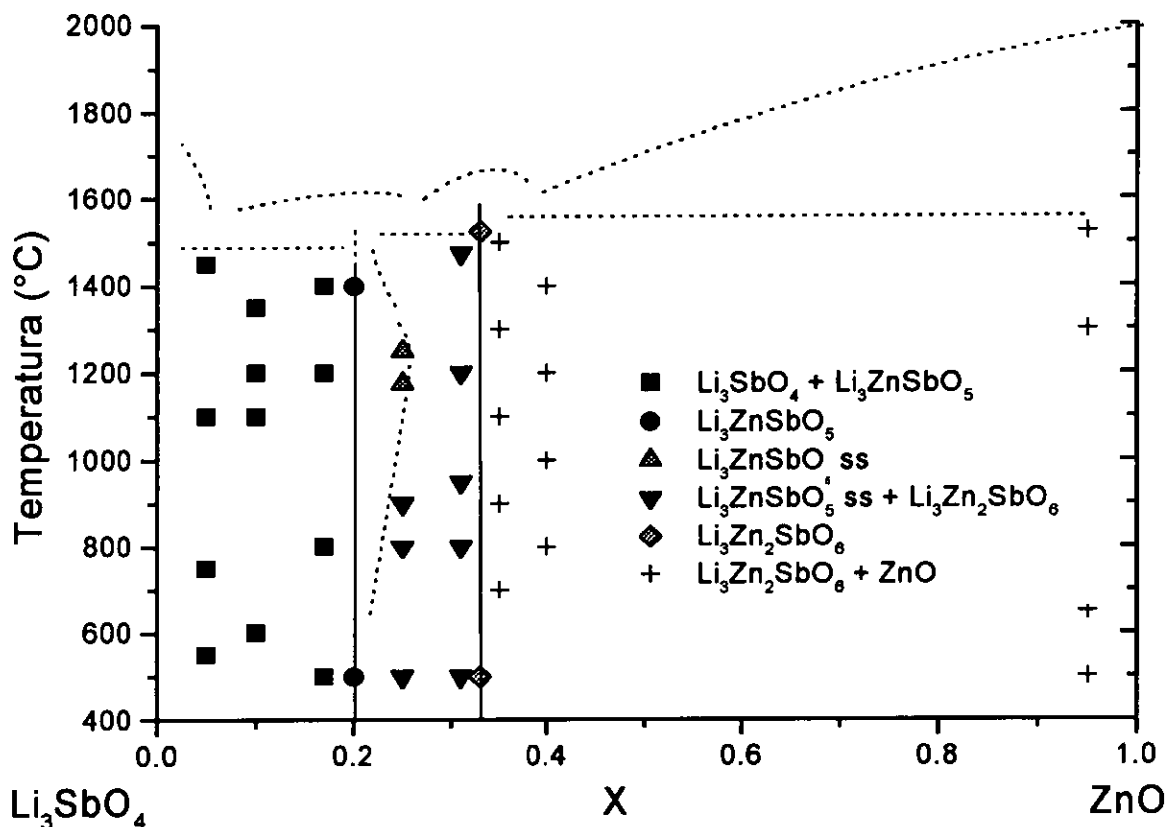


Figura 23.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{ZnO}$

3.2.2. Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MgO}$

En este sistema se estudiaron las composiciones en el intervalo de $0.10 \leq x \leq 0.40$. La máxima temperatura alcanzada en los tratamientos térmicos fue de 1500 °C, la composición a $x = 0.20$ también se trató en atmósferas de nitrógeno y oxígeno. El diagrama construido se describe a continuación.

Composición $x = 0.20$, $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$

En esta concentración se encontró también una nueva fase pura de fórmula química $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$; de color blanca, ésta es isoestructural a la fase $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$; su intervalo de estabilidad se investigó en la franja de temperaturas de 1200 a 1500 °C y los resultados son muy similares a los obtenidos en la fase $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$. Esta composición también se sintetizó en atmósferas de nitrógeno y oxígeno a la temperatura de 1000 °C obteniéndose por estos métodos la misma nueva fase. También se preparó a partir de los 3 óxidos con un tratamiento térmico a 1100 °C. La figura 24 muestra el difractograma de este nuevo óxido complejo.

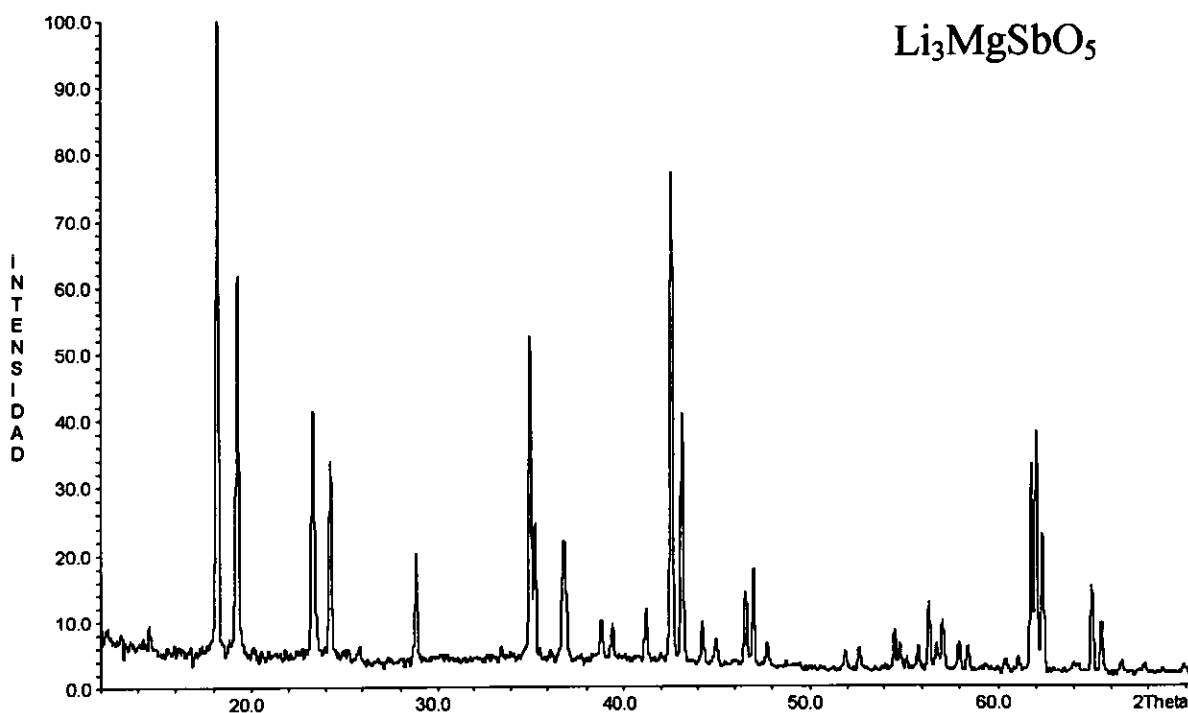


Figura 24.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$

Composición $x = 0.33$, $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$

En la composición $x = 0.33$ se encontró la fase pura reportada en la literatura con fórmula $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6^{(25)}$, hasta una temperatura de 1250 °C. Se preparó a partir de 2 y 3 óxidos, confirmando las condiciones de síntesis publicadas.

Región $0.20 \leq x \leq 0.25$

En este pequeño intervalo existe una solución sólida de la fase $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$. En la banda de temperaturas de 1200 a 1300 °C, las líneas de los patrones de DRX se separan un poco con el incremento de la temperatura y este efecto se observa en toda el área de la solución sólida.

Región $0 < x \leq 0.20$

En las composiciones comprendidas dentro de la zona rica en Li_3SbO_4 , se encontró una región de mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$, en las temperaturas de 1000 a 1300 °C.

Región $0.25 \leq x \leq 0.33$

Se encontró una mezcla de la solución sólida de $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$ y $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, que se extiende hasta una temperatura de 1300 °C.

Región $0.33 \leq x < 1.0$

En la región rica de MgO, las muestras fueron mezcla de $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$) y MgO. La literatura reporta una fase a $x = 0.385$ con fórmula química $\text{Li}_6\text{Mg}_5\text{Sb}_2\text{O}_{13}^{(10)}$ pero su patrón de rayos X es muy similar a la fase a $x = 0.33$. La composición a $x = 0.40$ se preparó y no se encontró evidencia en esta composición de la fase a $x = 0.385$. Las muestras se llevaron hasta una temperatura de 1300 °C. La figura 25 muestra el diagrama de fases elaborado.

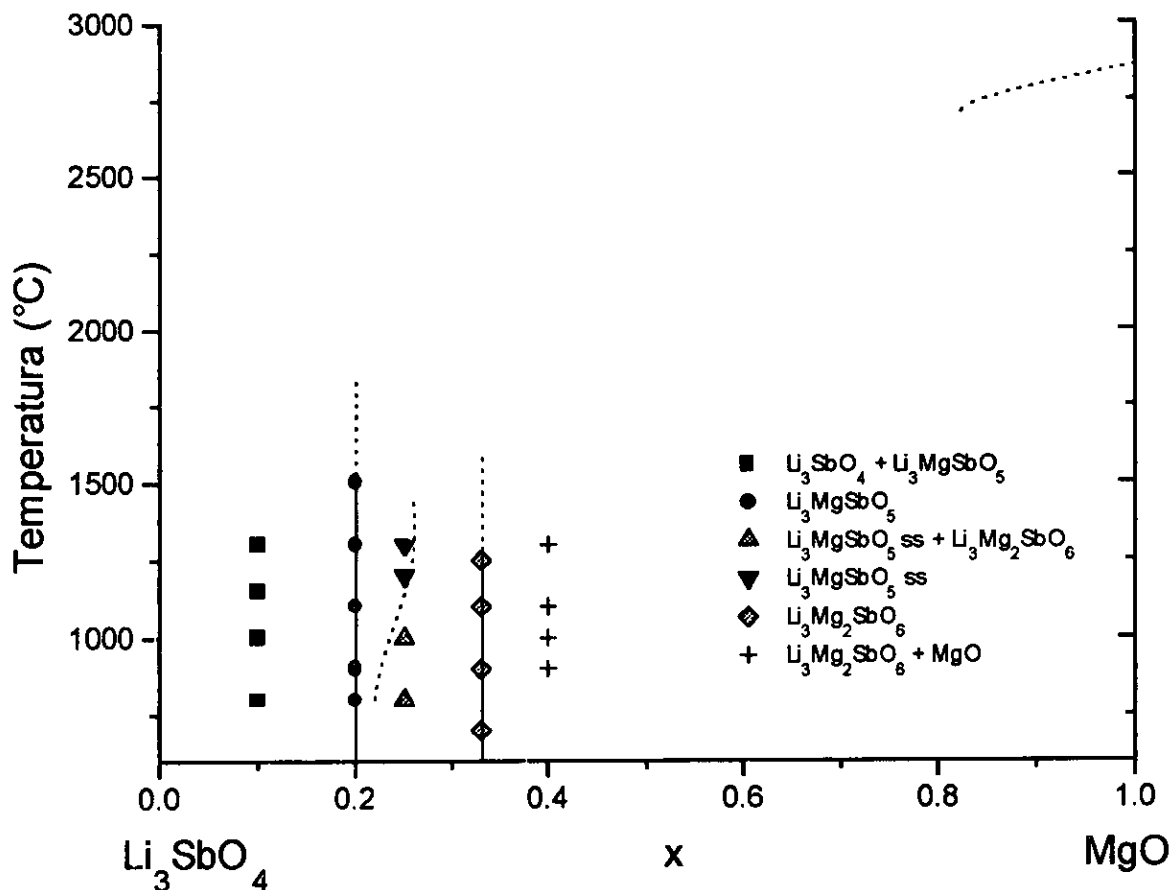


Figura 25.- Diagrama de Fases preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MgO}$

3.2.3. Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{NiO}$

Las composiciones en el intervalo a $0.10 \leq x \leq 0.40$, preparadas para la elaboración de este diagrama se trataron hasta una temperatura de 1500 °C para comprobar su estabilidad térmica y hasta la temperatura de 1700 °C para verificar si las muestras fundían a esta temperatura. Las muestras del nuevo óxido ($x = 0.20$) se prepararon también en atmósferas de nitrógeno y de oxígeno, al igual que la composición de la fase denominada Q ($x = 0.33$), los experimentos de síntesis se realizaron con diferentes reactivos. A continuación se detalla este sistema.

Composición $x = 0.20$, $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$

Al igual que en los otros sistemas estudiados se encontró en esta composición una nueva fase con fórmula química $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$; que es isoestructural a las fases con Zn y Mg antes mencionadas, de color verde claro. Su estabilidad térmica se investigó, en el intervalo de temperaturas de 1200 a 1400 °C, seguido de un tratamiento a 1000 °C por 2 días con resultados muy similares a los obtenidos con las fases anteriores; solo que en este caso la separación de las líneas en los patrones de difracción son menores que las de las otras fases. Se realizaron los experimentos en atmósfera de nitrógeno y de oxígeno hasta una temperatura de 1000 °C y después a 1400 °C observándose que la fase persiste. Los experimentos de síntesis se repitieron también a partir de los 3 óxidos binarios hasta una temperatura de 1100 °C consiguiendo el mismo resultado. La figura 26 muestra el difractograma de este nuevo óxido.

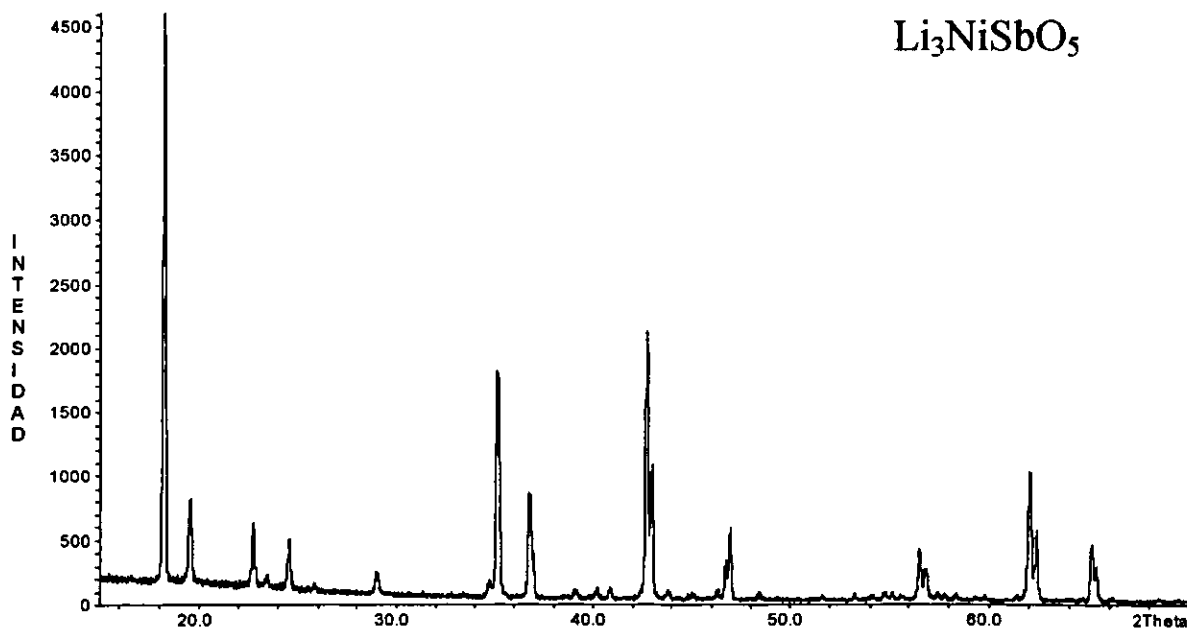


Figura 26.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$

Composición $x = 0.33$, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Se encontró el polimorfo llamado fase "Q" de la fase pura "M", reportada anteriormente⁽²⁹⁾ con fórmula química $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, sintetizado en atmósfera de aire. Se comprobó la estabilidad térmica de la fase "Q" hasta una temperatura de 1700 °C. También se sintetizó a partir de 3 óxidos binarios hasta 1100 °C. El polimorfo llamado fase "M" se intentó sintetizar también en atmósferas de oxígeno y nitrógeno a partir de 2 y 3 óxidos y con diferentes reactivos de níquel, como se describe en la Tabla XV; primero a 1000 °C por 5 días como ha sido reportado y después a 1100 °C, pero siempre se obtuvo el polimorfo "Q". Aquí sería interesante profundizar en su estudio para establecer el polimorfismo de este compuesto y determinar la estructura cristalina de la fase "Q". La figura 27 muestra el difractograma de este nuevo óxido.

Tabla XV.- Reactivos utilizados en la preparación de la composición $x = 0.33$

NiO (Aldrich 99.99%)	$2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9 %)
NiCO_3 (Baker R. A.)	$2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.9 %)

Región $0.17 \leq x \leq 0.25$

Se encontró la formación de una solución sólida en el intervalo de composiciones $0.17 \leq x \leq 0.25$, de la temperatura de 1300 a 1200 °C; el efecto de la separación de líneas con el incremento de la temperatura es observado en todo el campo de la solución sólida.

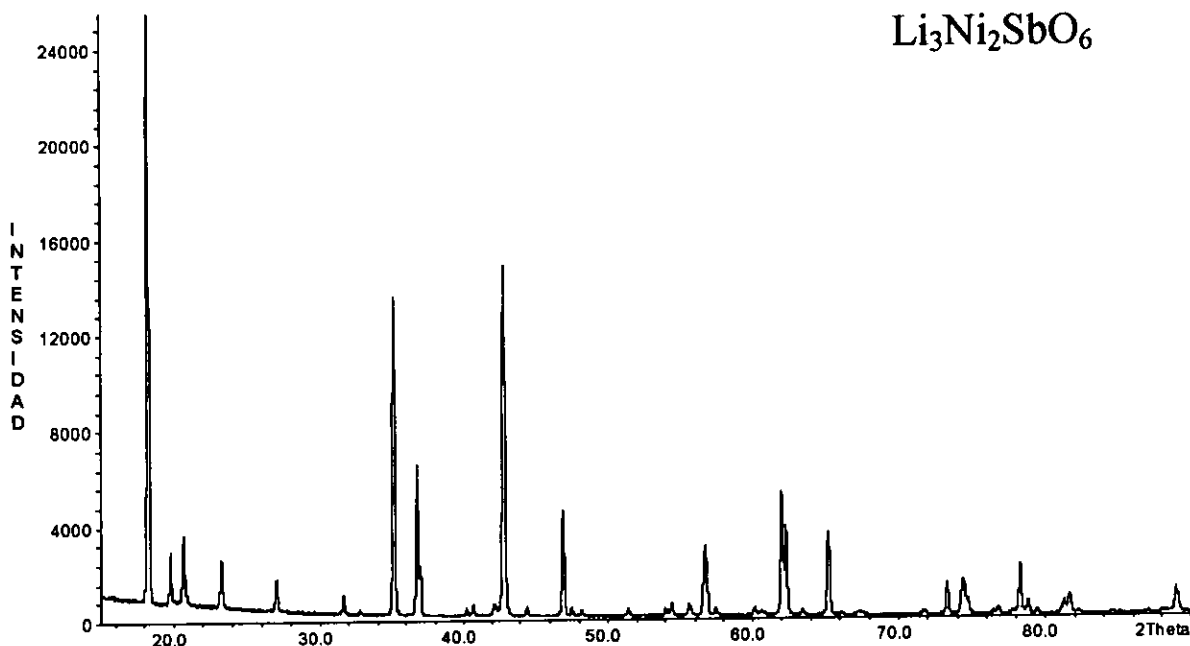


Figura 27.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Región $0 < x \leq 0.20$

En las composiciones comprendidas dentro del área rica en Li_3SbO_4 , se encontró una región de mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$, pero a $x = 0.17$ a la temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se forma una solución sólida de $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$.

Región $0.20 \leq x \leq 0.33$

En esta región se encontró una mezcla de las fases $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$ ($x = 0.20$) y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$). En la composición a $x = 0.25$ existe una solución sólida de la fase $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$ hasta $1200\text{ }^\circ\text{C}$ y a temperaturas mayores a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ existe la mezcla de estas fases.

la temperatura de secado de este óxido fue de 1100 °C por 1 hora. En este sistema se encontraron dos nuevos óxidos complejos. Los experimentos de síntesis y de estabilidad térmica se realizaron hasta la temperatura de 1300 °C. A continuación se describe al sistema de acuerdo a las nuevas fases y las distintas regiones encontradas.

Composición $x = 0.20$, $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$

En este sistema al igual que en los anteriores en esta concentración, se encontró una nueva fase pura de fórmula química $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. El intervalo de estabilidad investigado comprende de 1200 a 1400 °C y un tratamiento posterior a 1000 °C por 2 días. Los resultados son similares a los obtenidos en las fases ya descritas. Se sintetizó a partir de dos y tres óxidos hasta una temperatura de 1100 °C. No se encontró evidencia de volatilización de litio. El difractograma de este nuevo óxido se encuentra en la figura 29.

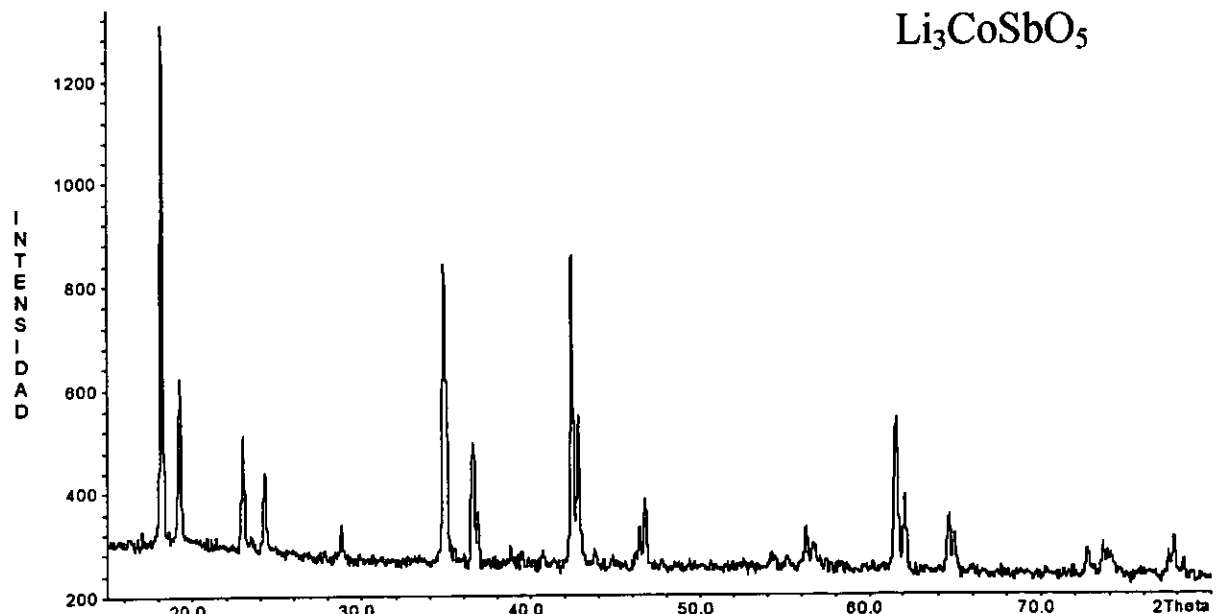


Figura 29.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$

Composición $x = 0.33$, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$

En esta composición se encontró también una nueva fase pura, correspondiente a la fórmula $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$, de color café oscuro, isoestructural a las fases llamadas "M". La estabilidad térmica se estudió a través de enfriamientos bruscos y rápidos en el intervalo de 1200 a 1250 °C. Este óxido se preparó a partir de dos y tres óxidos hasta la temperatura de 1100 °C, obteniéndose esta misma fase. No se observó pérdida de peso que sugiera una volatilización del litio. La figura 30 muestra el difractograma de esta nueva fase.

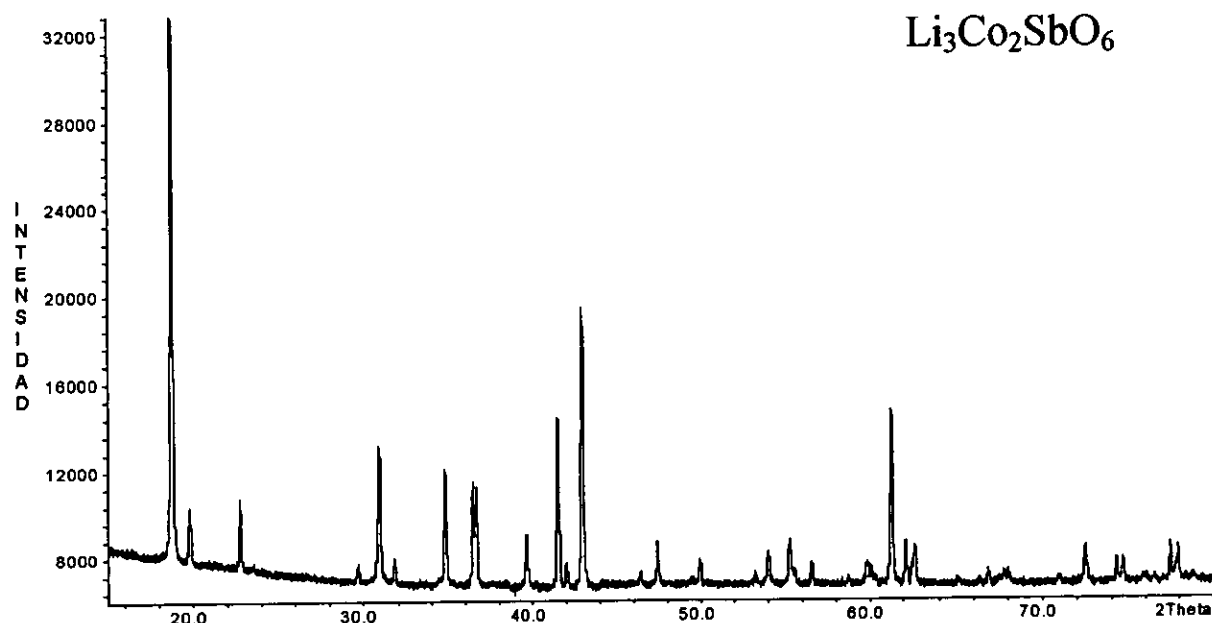


Figura 30.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$

Región $0 < x \leq 0.20$

Esta región se caracteriza por una mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$ ($x = 0.20$) que se extiende hasta una temperatura de 1300 °C. No se hallaron datos de formación de solución sólida en el Li_3SbO_4 .

Región $0.20 \leq x \leq 0.33$

Esta zona está formada por las fases $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$ ($x = 0.20$) y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$). Los experimentos se realizaron hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y no se encontró evidencia de solución sólida de $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$, como en los sistemas anteriores.

Región $0.33 < x \leq 1$

En la región rica en CoO , las muestras fueron mezcla de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ ($x = 0.33$) y CoO . Los experimentos se realizaron hasta la temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$. En la figura 31 se muestra el diagrama de fases elaborado para este sistema.

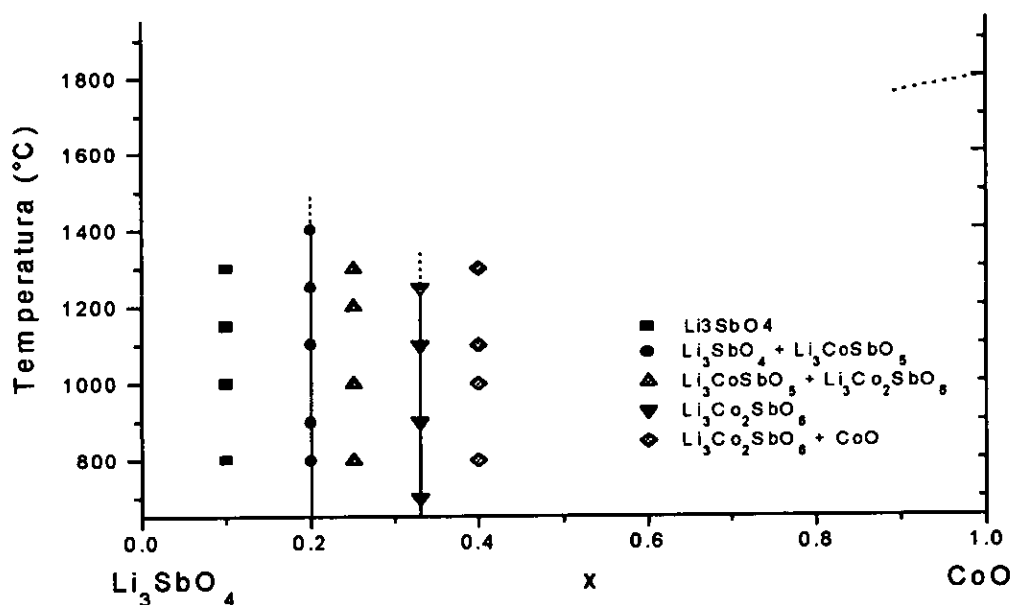


Figura 31.- Diagrama de Fase Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CoO}$

3.2.5. Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CaO}$

En este sistema se prepararon las composiciones en el intervalo de $0.20 \leq x \leq 0.80$, inicialmente tratadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$, debido a que se utilizó

CaCO₃. El seguimiento de las reacciones se hizo a partir de 800 °C, la temperatura máxima de tratamiento en estas reacciones fue de 1300 °C. No se encontraron las fases en las composiciones $x = 0.20$ y $x = 0.33$, aunque sí se encontró una nueva fase en la composición $x = 0.42$. El diagrama se describe a continuación.

Composición $x = 0.42$, $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$

Para esta composición el primer control de la reacción fue a 950 °C y en el patrón de DRX todavía se observa parte de los reactivos. A 1000 °C se encontró una nueva fase pura de fórmula química $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$; de color blanca. A 1050 °C se empieza a descomponer por lo que no se continuó aumentando la temperatura. No se encontró evidencia de pérdida de litio, la figura 32 muestra el difractograma de este nuevo óxido.

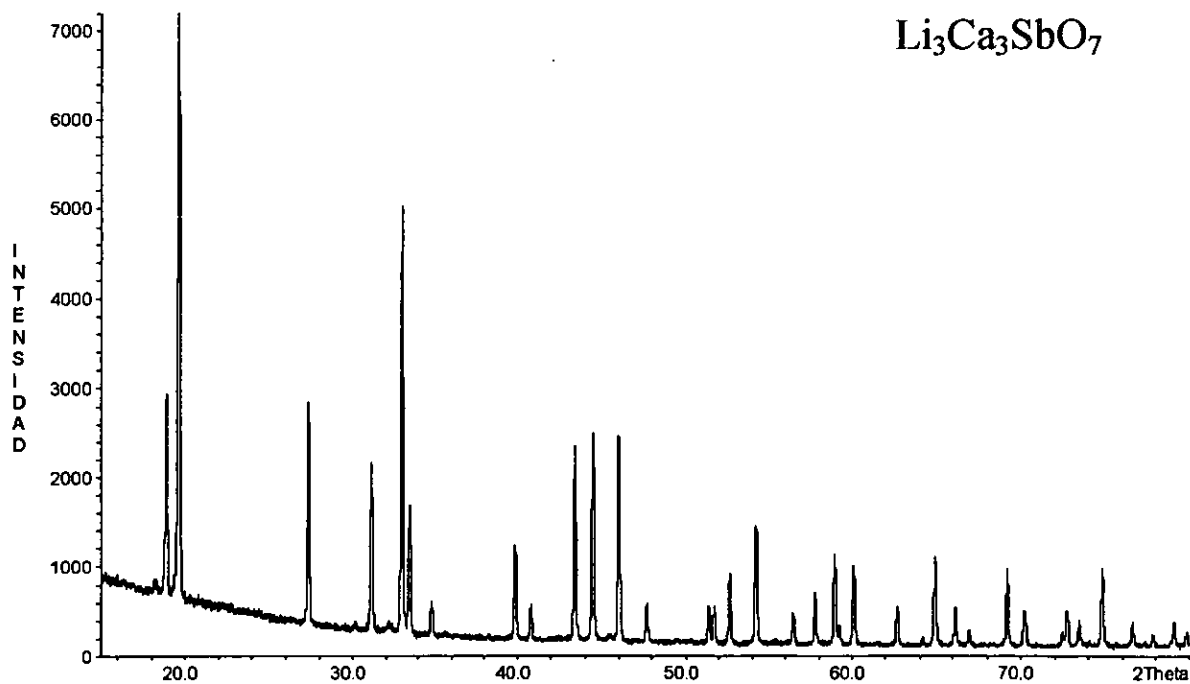


Figura 32.- Patrón de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$

Región $0 \leq x < 0.42$

En esta región se encontró mezcla de Li_3SbO_4 y de $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$ principalmente. Después de $650\text{ }^\circ\text{C}$, la composición a $x = 0.20$ se llevó directa y sucesivamente a 1000 , 1100 , 1200 hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Los patrones de DRX mostraron líneas diferentes a las de las fases nuevas a $x = 0.20$, encontradas en los otros sistemas; en principio no se esperaba la formación de esta fase debido a que el cation Ca^{2+} tiene un radio atómico mucho mayor a los radios atómicos de los otros cationes como se observa en la Tabla II [Capítulo I: Antecedentes (pag. 12)]. Vale la pena mencionar que las líneas de los DRX no pertenecían a las del nuevo óxido, $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, posiblemente debido a que la muestra comenzaba a reaccionar. La muestra de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ se regresó a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 días para determinar si ésta era o no reversible. Lo cual se observó al encontrar la mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$.

Los patrones de DRX a la composición $x = 0.33$ a la temperatura de 900 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se mostraban similares a los de la composición a $x = 0.20$, Aunque a la temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ya se encontraba la mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, finalmente se llevó hasta la temperatura de $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y se regresó a $950\text{ }^\circ\text{C}$ manteniéndose la mezcla estable. Una conducta semejante se observó con las composiciones a $x = 0.25$ y $x = 0.40$: si los tiempos de reacción eran cortos en el intervalo de temperatura de 800 a $950\text{ }^\circ\text{C}$ no se lograba observar la mezcla de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, y si los tiempos de reacción eran largos a temperaturas mayores de $1000\text{ }^\circ\text{C}$ esta mezcla se transforma en algo más; No se logró identificar en qué se transforma debido a que no existe mucha información sobre óxidos de Li

y Ca, Ca y Sb y/o Li, Ca y Sb. La literatura solo reporta un óxido complejo de Ca con Ta de fórmula $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ⁽⁵⁴⁾, fue difícil lograr la formación e identificación de los componentes en esta región; experimentalmente es necesario el estudio del diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$, pero esto será motivo de un futuro trabajo.

Región $0.42 < x \leq 1$

La composición a $x = 0.50$ se realizó después de identificar las composiciones $x = 0.20, 0.25$ y 0.33 , debido a que en éstas se encontraba la mezcla de uno de los reactantes con el $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$. Por lo que la composición de este óxido se debía encontrar cerca de la región rica en calcio. También se había observado que a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ la mezcla se transformaba en algo más por lo que la muestra se llevó hasta la temperatura de $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 días obteniéndose el $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$ en mezcla con CaO . En el análisis del patrón de DRX se encontró que algunas líneas del patrón incrementaban sus intensidades y éstas también correspondían a las del CaO , que se traslapan con las líneas del nuevo óxido. Se realizaron enfriamientos bruscos en aire y agua helada de esta composición a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose la mezcla. Las otras composiciones que se realizaron solo se llevaron a temperaturas de 900 y $950\text{ }^\circ\text{C}$ obteniéndose esta mezcla. La figura 33 muestra el diagrama de fases elaborado.

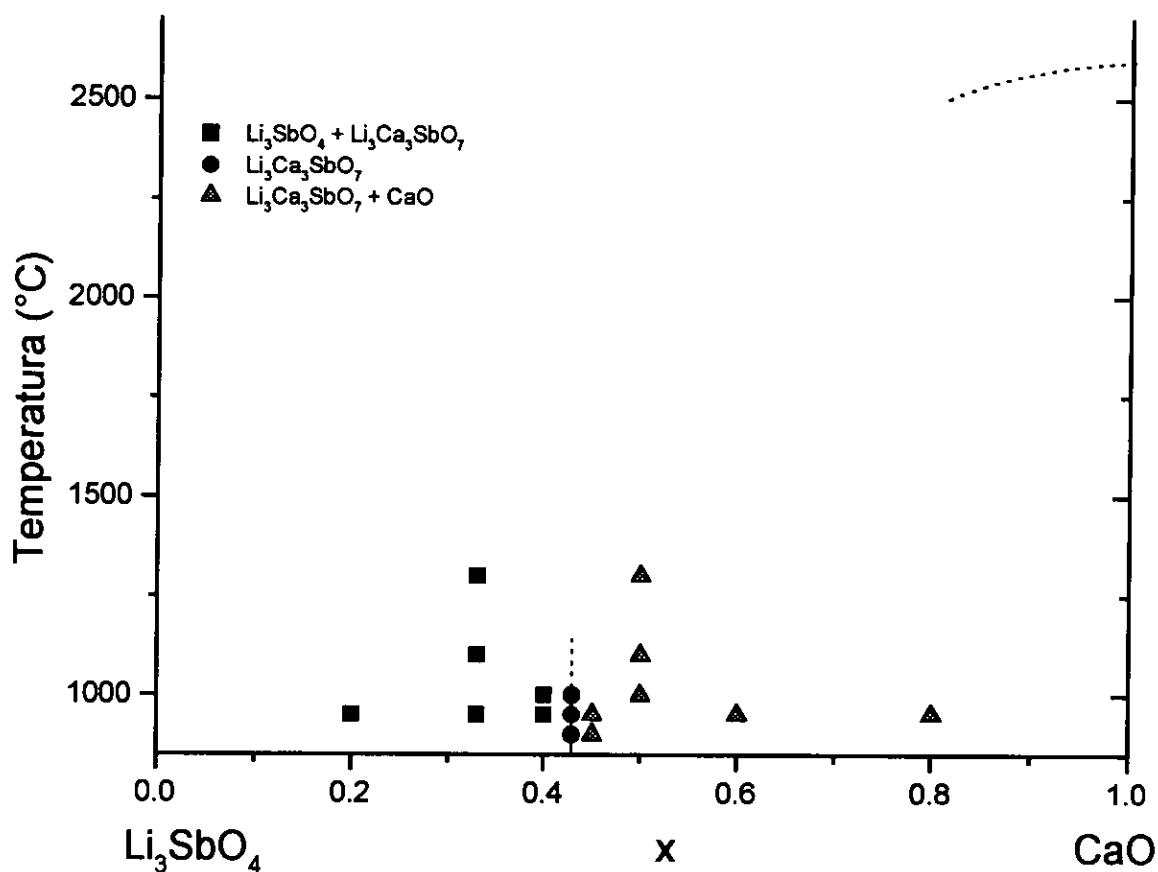


Figura 33.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema Li_3SbO_4 - CaO

3.2.6. Sistema Li_3SbO_4 - FeO

En el estudio de este sistema se sintetizaron las composiciones a $x = 0.20$ y $x = 0.33$.

Composición $x = 0.33$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$

Esta composición se realizó a partir de los óxidos binarios en atmósferas de nitrógeno y aire hasta la temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ obteniéndose un patrón de difracción análogo al de las fases de los sistemas con Zn y Ni a $x = 0.33$ por lo que se deduce que se forma la fase

isoestructural a los óxidos complejos de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, cuya fórmula química es $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$.

El intervalo de estabilidad térmica se investigó mediante enfriamientos bruscos y rápidos de muestras en el intervalo de temperaturas de 1200 a 1300 °C en atmósfera de aire.

Composición $x = 0.20$,

Esta composición al igual que la de $x = 0.33$ se preparó en atmósfera de nitrógeno (para evitar la oxidación del ion Fe^{+2} en las muestras) y aire. Se obtuvo la misma fase que a $x = 0.33$ solo que las líneas se encuentran desplazadas a ángulos 2θ menores lo que es indicativo de una solución sólida. Existen como se puede observar algunos cambios de intensidad en algunas de las líneas.

Al igual que la composición a $x = 0.33$, el intervalo de estabilidad térmica se investigó por realizar enfriamientos bruscos y rápidos en el intervalo de temperaturas de 1200 a 1300 °C en atmósfera de aire.

En el análisis de estas muestras se busco la presencia de algún óxido de hierro que comprobara la posible oxidación del ion hierro, pero su búsqueda fue infructuosa, ya que no se encontró ninguna evidencia de oxidación.

La figura 34 muestra los difractogramas de estas composiciones y la figura 35 el diagrama binario construido.

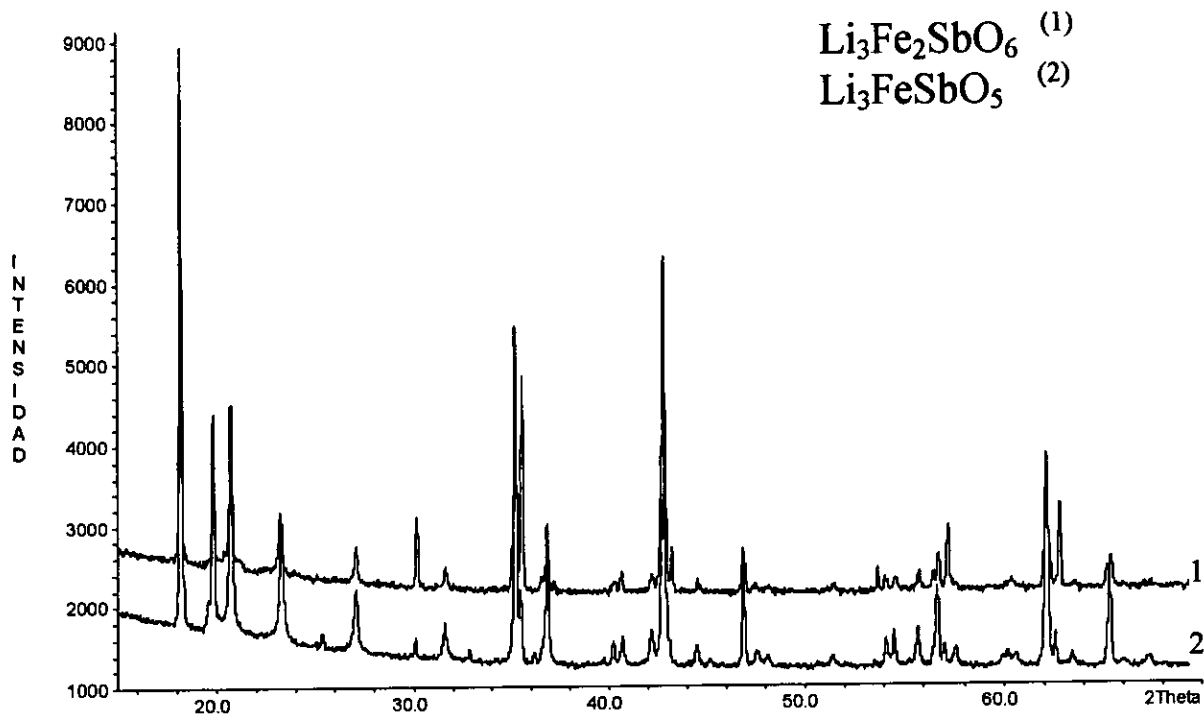


Figura 34.- Patrones de DRX de la nueva fase $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$, y la solución sólida de $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$

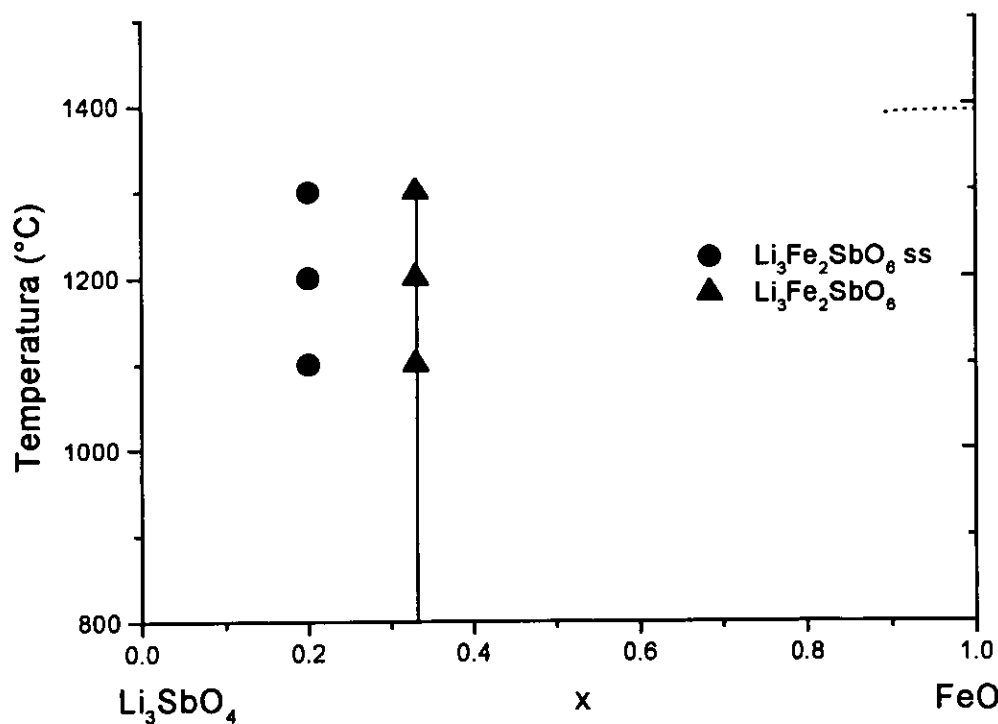


Figura 35.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema Li_3SbO_4 - FeO

3.2.7. Sistema $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$

En este sistema se encontró la presencia de Li_2MnO_3 , (comprobando así que el Mn^{2+} se transforma a Mn^{4+}) en la mayoría de las muestras de las composiciones estudiadas. Las muestras se estudiaron en el intervalo de temperaturas de 700 – 1200 °C. Se encontró que en la composición a $x = 0.10$ existe una mezcla de las fases Li_3SbO_4 y Li_2MnO_3 y que en el intervalo $0.20 \leq x \leq 0.40$ se presenta la solución sólida de Li_2MnO_3 . La figura 36 muestra un patrón de DRX a la composición $x = 0.20$ en donde se observa la solución sólida de Li_2MnO_3 .

Se investigaron las líneas que a continuación se describen las cuales se encuentran en el sistema cuaternario Li – Sb – Mn - O para tratar de entender como se lleva a cabo el proceso de oxidación del ion Mn^{+2} : línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$, línea $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$ y la línea $\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$.

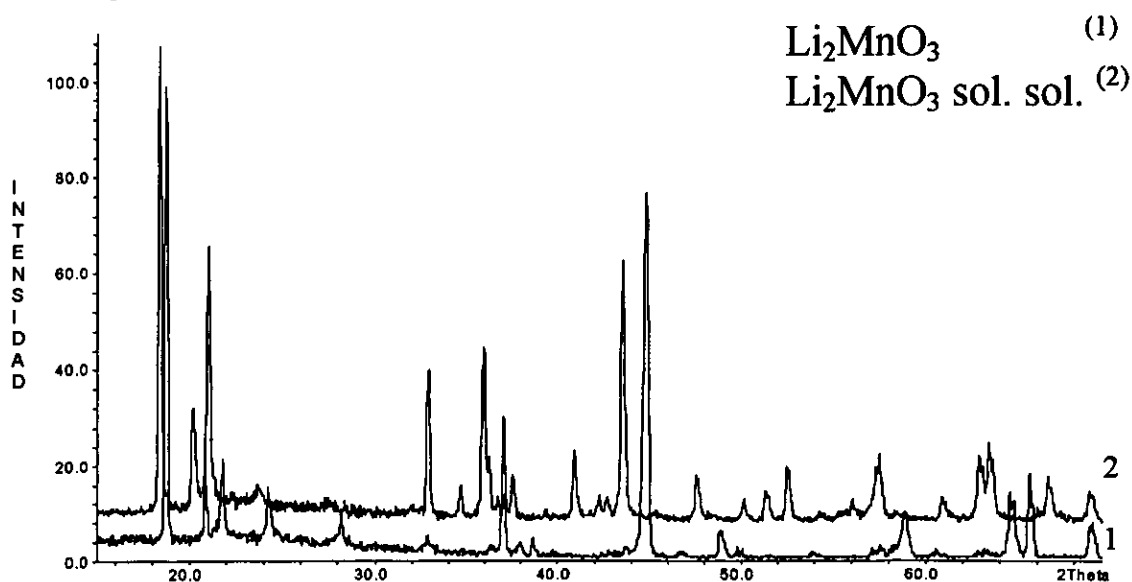


Figura 36.- Patrón de DRX de la nueva solución sólida de Li_2MnO_3

3.2.7.1. Línea LiSbO_3 - MnO

Se decidió estudiar este sistema con el fin de observar si su comportamiento era similar al sistema con Cu^{+2} . Se encontró que existe una solución sólida de LiSbO_3 hasta $x = 0.035$ con una estabilidad térmica de 215 hasta 1100 °C que son las temperaturas mínima y máxima de los experimentos realizados en estas composiciones, y a $x = 0.25$ solo a hasta la temperatura de 900 °C

A temperaturas superiores se empezó a observar la formación de Mn_2O_3 . Aunque no fue fácil esta identificación.

Lo mismo sucede a $x = 0.75$, donde se encuentra la mezcla de LiSbO_3 y Mn_2O_3 la cual predomina hasta la temperatura de 1200 °C. La figura 37 muestra el patrón de DRX de la solución sólida a la composición $x = 0.035$, a la temperatura de 1100 °C.

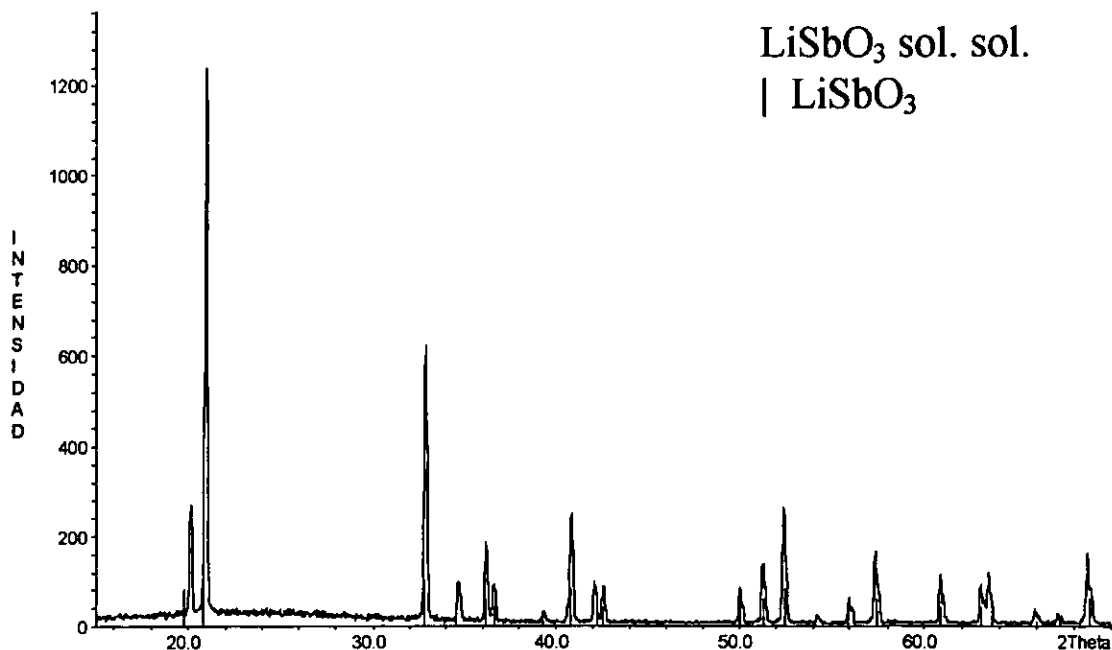


Figura 37.- Patrón de DRX de la nueva solución sólida de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$

3.2.7.2. Línea Li_2MnO_3 - Li_3SbO_4

Las composiciones que se hicieron se localizan en la región rica de Li_3SbO_4 , los experimentos se realizaron hasta la temperatura de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. En el análisis por DRX todas presentaron la mezcla de Li_3SbO_4 y Li_2MnO_3 , se observó en los difractogramas que las líneas que corresponden al Li_2MnO_3 están un poco desplazadas lo que podría indicar una posible solución sólida de éste.

Las reacciones se llevaron a cabo a partir de Li_2CO_3 , Sb_2O_5 y MnO en atmósfera de aire, se realizaron enfriamientos rápidos y bruscos a las temperaturas de 1100 y $1200\text{ }^\circ\text{C}$, obteniéndose siempre la mezcla de los componentes como se observa en la figura 38.

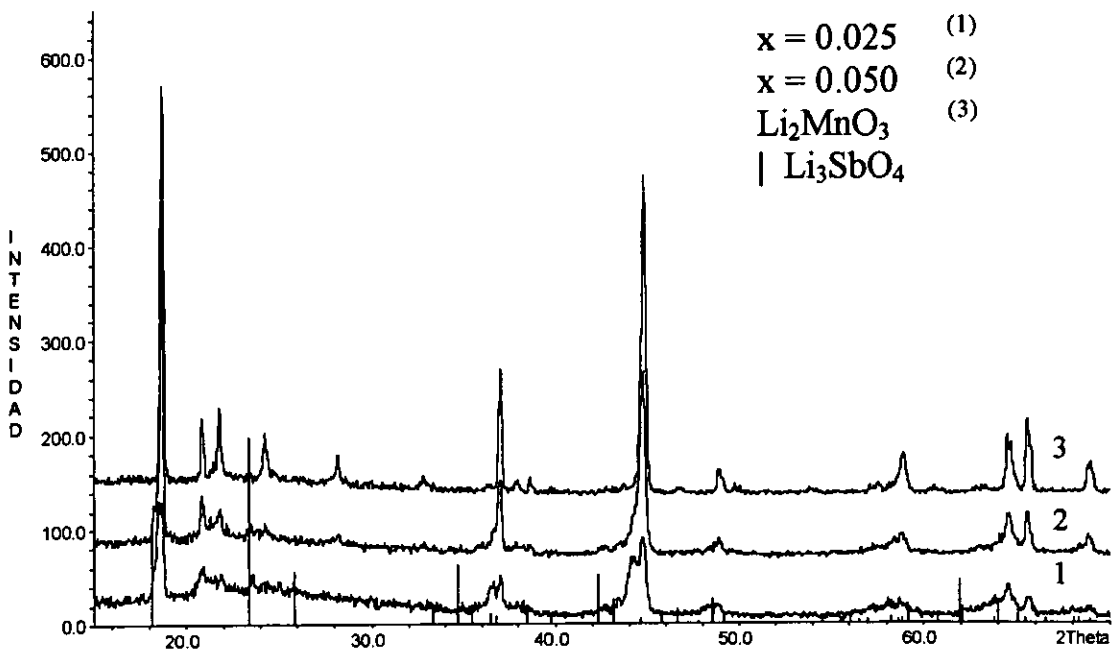


Figura 38.- Patrón de DRX de la nueva solución sólida de Li_2MnO_3

3.2.7.3. Línea Li_2MnO_3 - LiSbO_3

Para el estudio de esta línea se eligieron 3 composiciones, una cerca de la región rica en LiSbO_3 y dos próximas a Li_2MnO_3 . Se prepararon en atmósfera de aire a partir de los reactivos ya mencionados. Las reacciones se trataron hasta la temperatura de 1200 °C; a 1100 y 1200 °C se realizaron enfriamientos rápidos y bruscos en aire encontrándose una solución sólida de Li_2MnO_3 en las composiciones cercanas a este reactante y mezcla de esta solución sólida con LiSbO_3 en la región cercana a LiSbO_3 . La figura 39 muestra los patrones de DRX de esta línea.

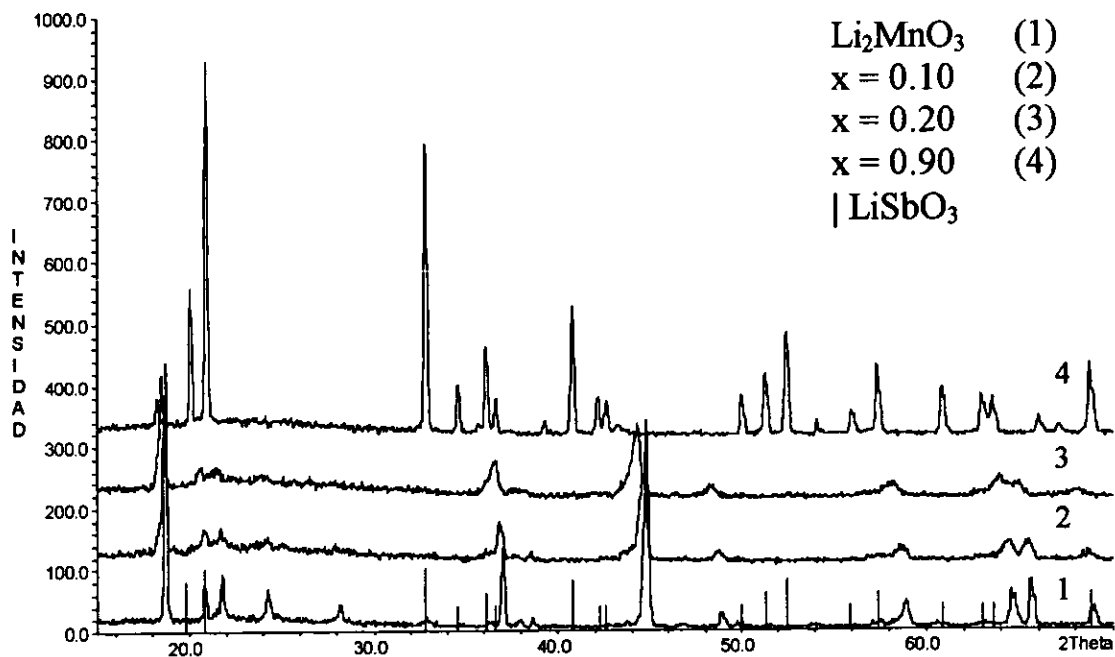
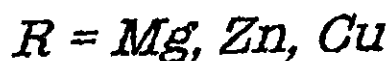
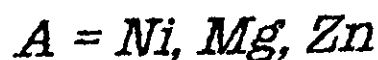


Figura 39.- Patrón de DRX de la nueva solución sólida de Li_2MnO_3

Se puede observar que el ion Mn^{2+} se transforma a Mn^{3+} y Mn^{4+} dependiendo de la temperatura y de la línea de estudio.

3.3. SISTEMAS $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$



Los resultados de la investigación, de estos sistemas fueron nuevas soluciones sólidas totales y parciales; todas las reacciones de síntesis se realizaron a partir de Li_3SbO_4 y los óxidos MO , $M = A, R$; y de acuerdo con el mecanismo de sustitución $2 A^{2+} \leftrightarrow 2 R^{2+}$, y la fórmula general $\text{Li}_3\text{A}_{2-2x}\text{R}_{2x}\text{SbO}_6$, $0 < x < 1$. Todas las muestras de estos sistemas tratadas térmicamente son de color verde. La tonalidad del verde es diferente dependiendo del cation y su concentración; salvo en el sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ donde las muestras obtenidas son de color blanco. No se encontró evidencia de pérdida de litio para ninguna de las composiciones de todos los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ en las temperaturas aquí estudiadas.

3.3.1. Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

En este sistema se encontró una solución sólida total entre los componentes de ambos extremos, a la temperatura de 1100°C ; las líneas en los patrones de difracción cambian un poco con el incremento del Zn en la red de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, hay una mayor separación entre ellas además de algunos cambios en las intensidades de las líneas de los patrones de difracción, principalmente a temperaturas superiores a 1100°C , lo que podría deberse a un incremento en el desorden de la estructura. La figura 40 muestra los patrones de difracción típicos de esta solución sólida y la

figura 41 el diagrama de fases obtenido para el sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$.

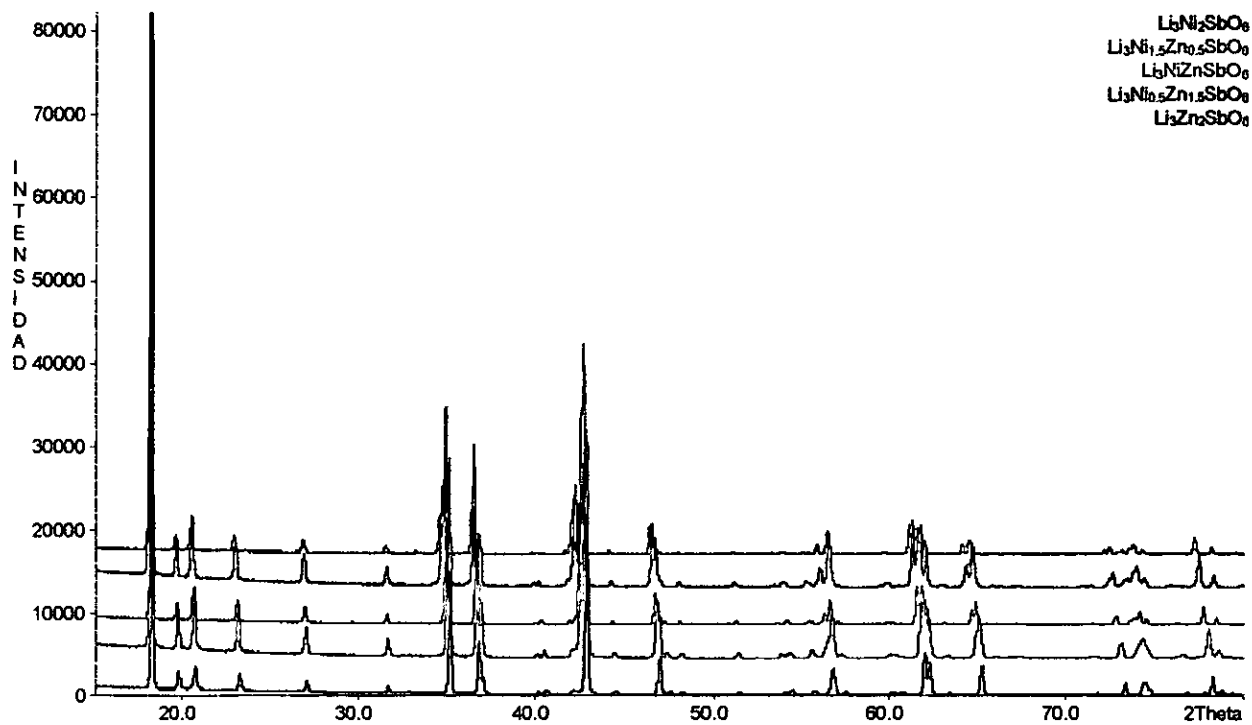


Figura 40.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

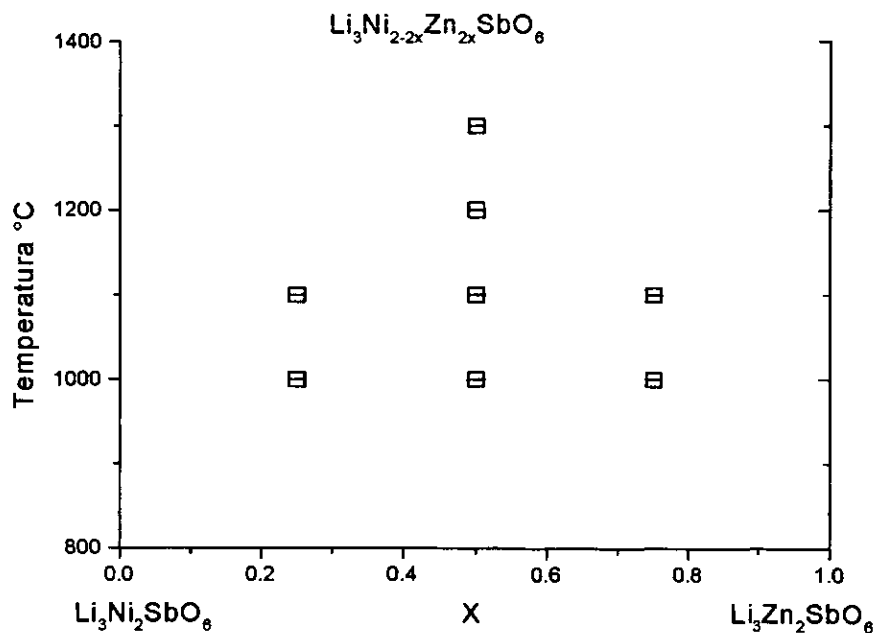


Figura 41.- Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

3.3.2. Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

La formación de una solución sólida completa entre los componentes es característica de este sistema. A la temperatura de 1100 °C se observa un desdoblamiento de algunas de las líneas así como cambios en las intensidades de las líneas en los patrones de los difractogramas. A la composición $x = 0.50$ la solución sólida se mantiene estable hasta una temperatura de 1300 °C. Los patrones de DRX de esta solución se presentan en la figura 42 y la figura 43 nos muestra el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$.

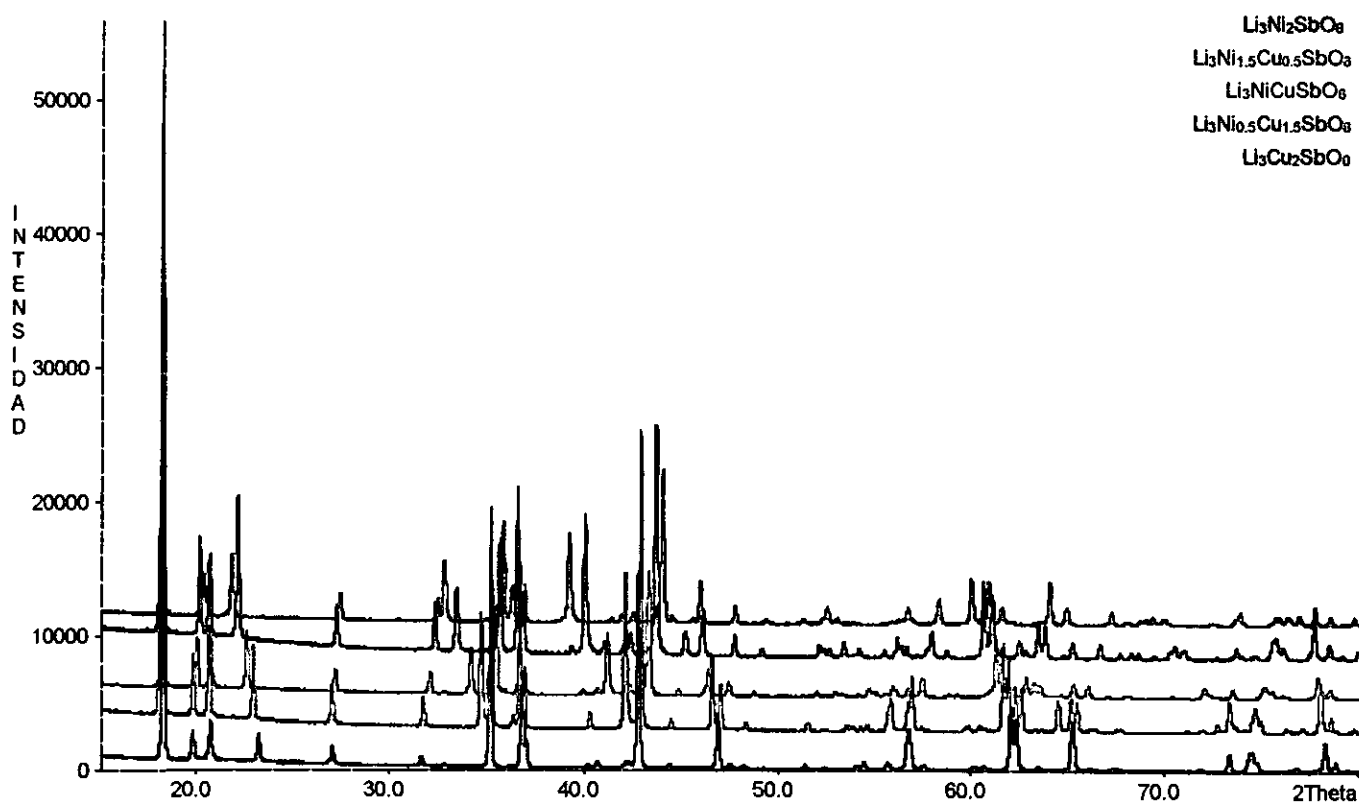


Figura 42.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

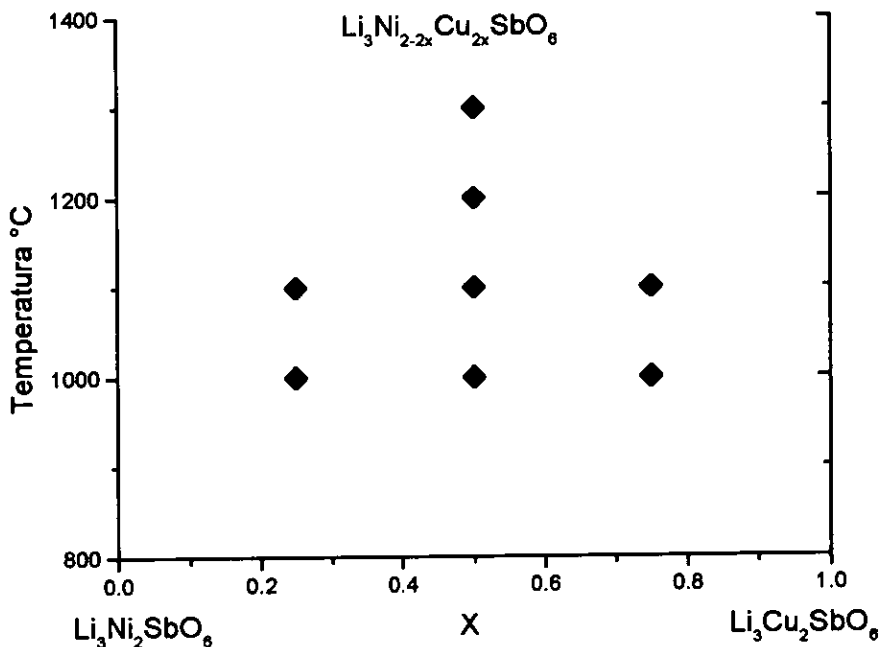


Figura 43.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

3.3.3. Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$

En el sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ existe formación de solución sólida parcial en el campo de $0 \leq x \leq 0.25$. Esta solución sólida con estructura de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ se extiende hasta la temperatura de 1100 °C.

En el intervalo $0.50 \leq x < 1.0$, se forma otra solución sólida, con la estructura del $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, a temperaturas superiores a 1000 °C. Las muestras de la composición a $x = 0.50$ se llevaron hasta la temperatura de 1300 °C, en donde la solución sólida de $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ se mantiene estable. Los difractogramas de este sistema se pueden observar en la figura 44. La figura 45 muestra el diagrama de fases correspondiente.

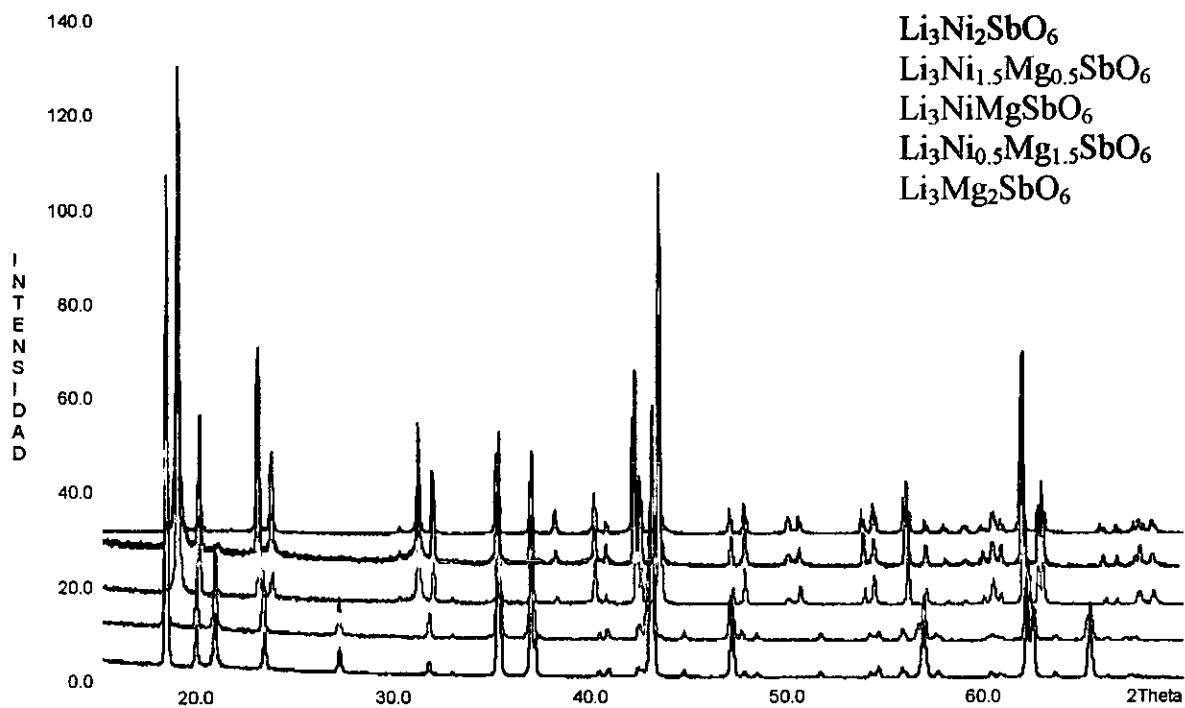


Figura 44.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$

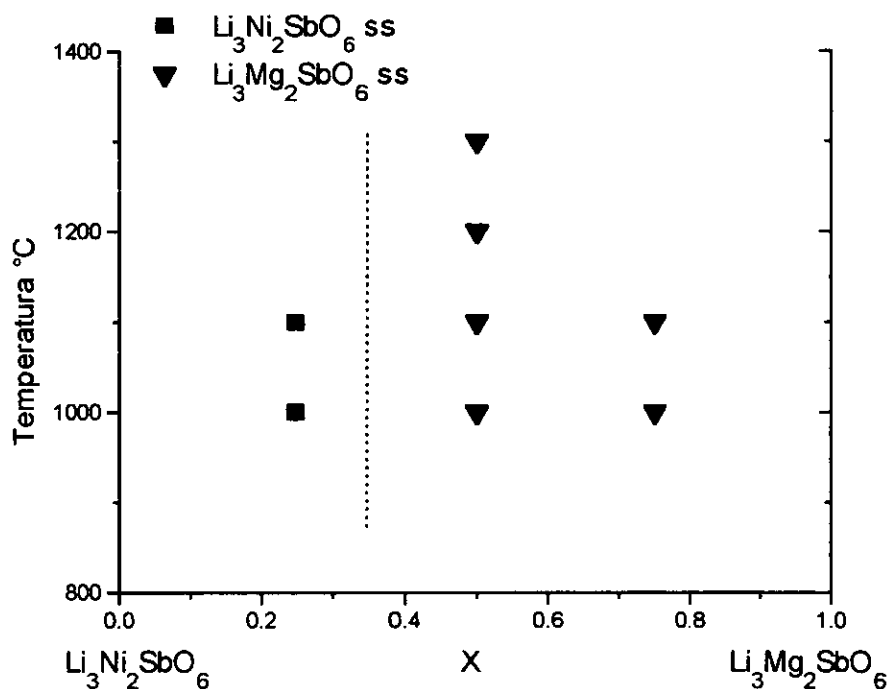


Figura 45.- Diagrama Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$

3.3.4. Sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

En este sistema se encontró la formación de una solución sólida completa. Los patrones de rayos X cambian con el incremento del dopaje de Cu en la red del compuesto de Zn, hay un incremento en la separación de las líneas, y esto puede indicar posible incremento en el desorden de la estructura con las composiciones. La solución sólida, se mantiene estable hasta $1300\text{ }^\circ\text{C}$ en la composición de $x = 0.50$. En la figura 46 se observan los difractogramas para este sistema y en la figura 47 el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$.

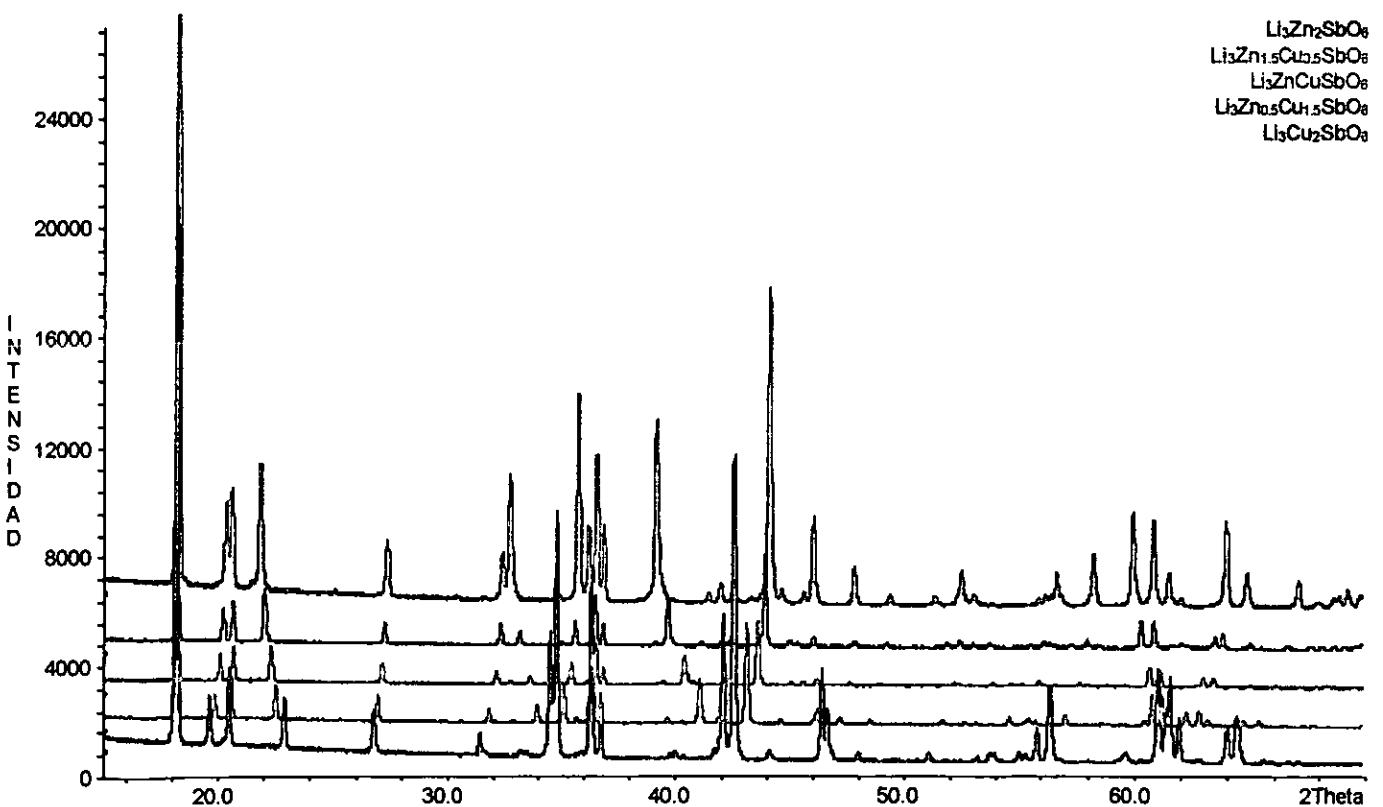


Figura 46.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

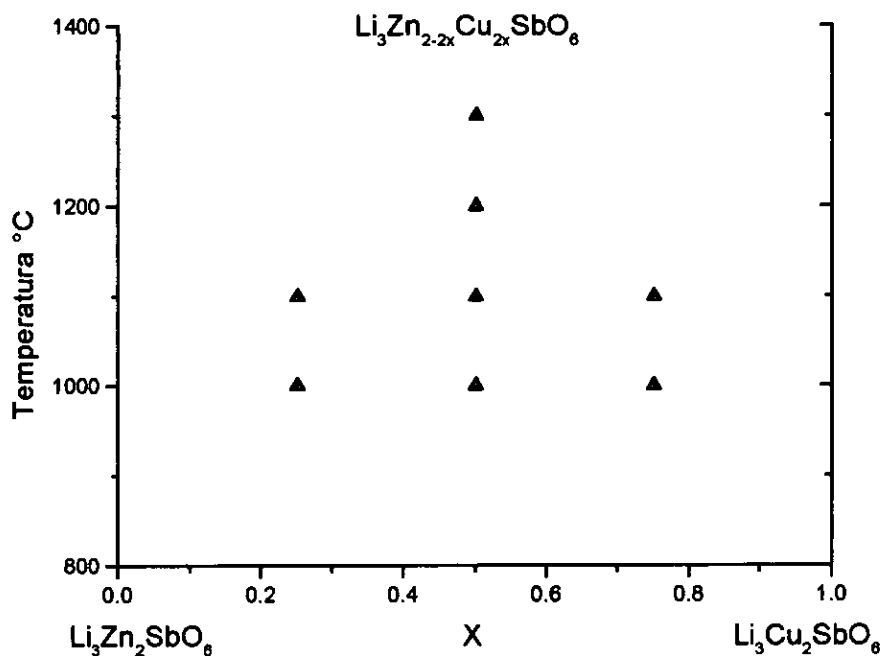


Figura 47.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

3.3.5. Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

En el sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$, se encontró la formación de una solución sólida en el intervalo de $0 \leq x \leq 0.50$, con la estructura del $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, hasta la temperatura de 1100 °C. En la composición $x = 0.50$ se estudió la estabilidad térmica de la muestra hasta una temperatura de 1300 °C y un tratamiento ulterior a 900 °C, la solución se mantiene estable en esta franja de temperaturas. En el intervalo de $0.75 \leq x < 1.0$ se encontró otra solución sólida a temperaturas superiores a 1000 °C, esta solución sólida presenta la estructura monoclinica del $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$. La figura 48 muestra los patrones de DRX de este sistema y el diagramas de fases elaborado en la figura 49.

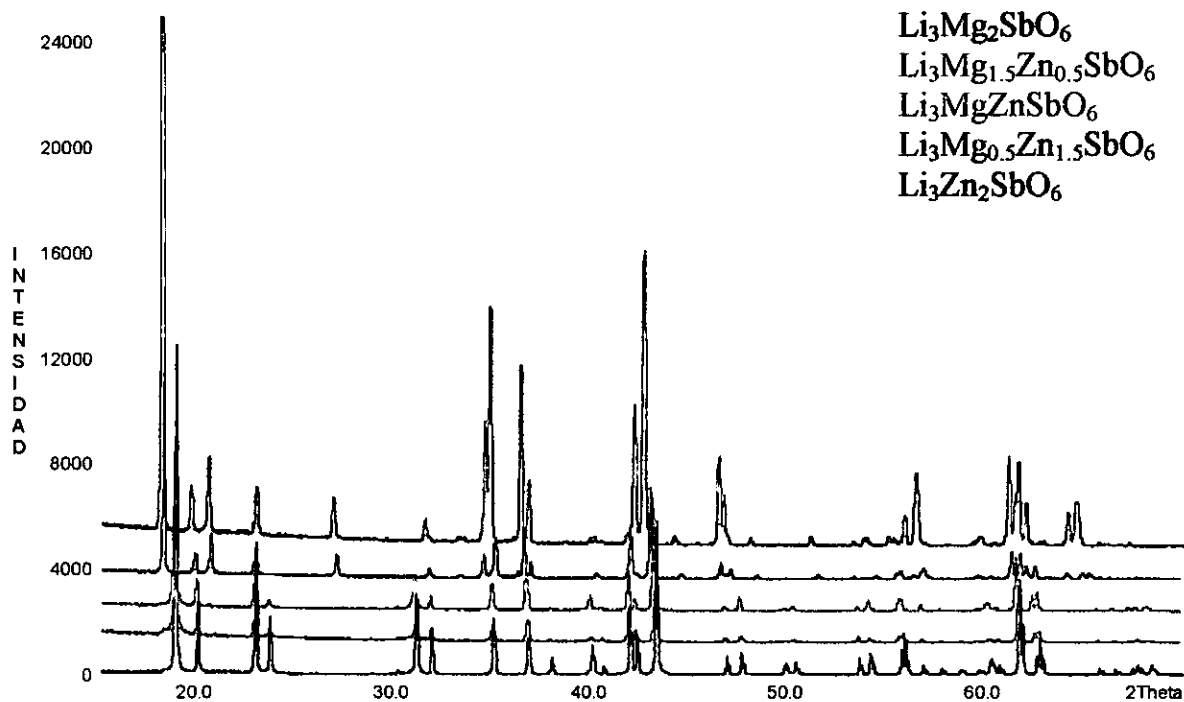


Figura 48.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

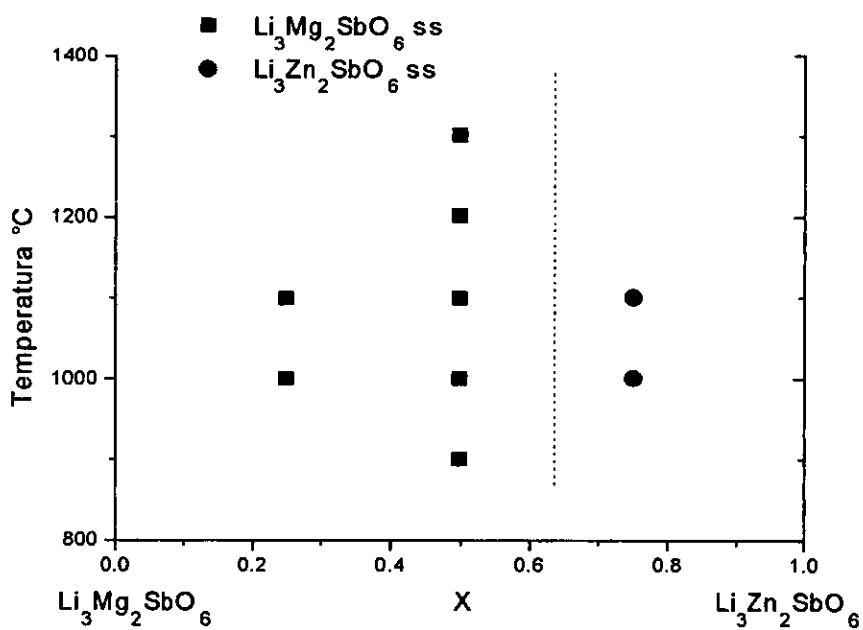


Figura 49.- Diagrama de Fases del Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

3.3.6. Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

En este sistema, en la zona $0 < x \leq 0.10$, se encuentra la formación de una solución sólida parcial con estructura del $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, hasta la temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Se encontró también otra solución sólida con la estructura del $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ en el intervalo de $0.10 \leq x \leq 1.0$ a temperaturas superiores a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

En la composición $x = 0.25$ el intervalo de estabilidad térmica de la muestra se investigó de 900 a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, a $x = 0.50$ las muestras se trataron en un intervalo de 1000 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y las composiciones de $x = 0.75$ y 0.90 hasta $1100\text{ }^\circ\text{C}$. En estos intervalos de temperatura se presenta estabilidad térmica para todas las composiciones mencionadas. Los patrones de DRX se muestran en la figura 50 y el diagrama de fases en la figura 51.

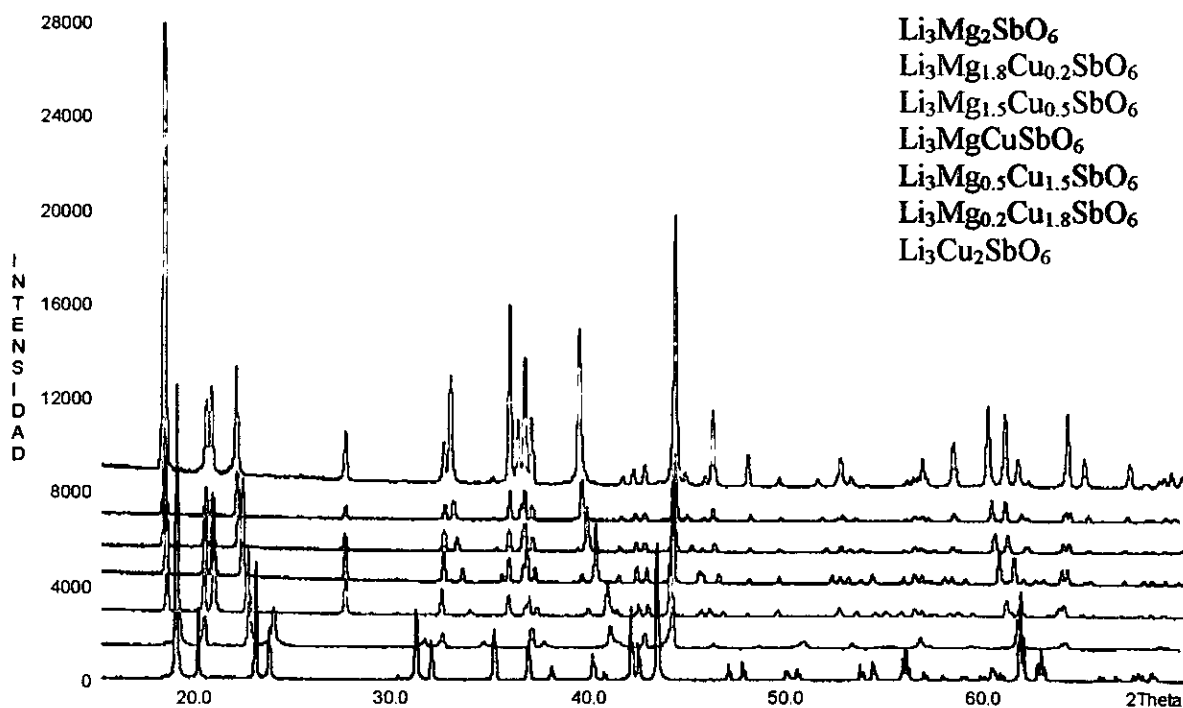


Figura 50.- Patrones de DRX del Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

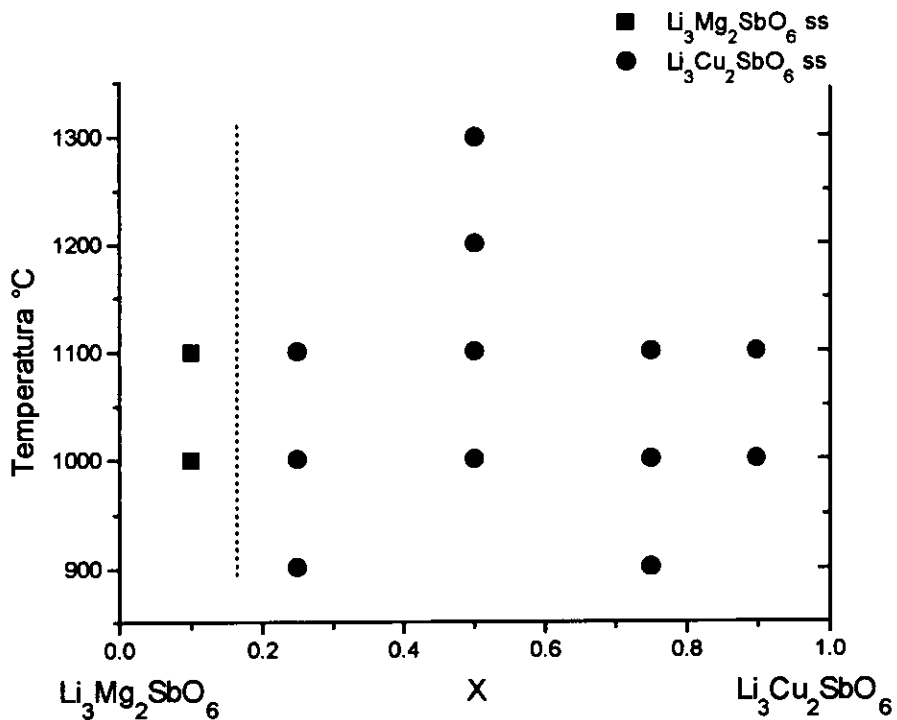


Figura 51.- Diagrama de Fases Preliminar del Sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

En los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ se puede observar que solo los compuestos que presentan celdas monoclinicas formaron soluciones sólidas totales, en el caso con el catión Mg^{2+} las soluciones sólidas formadas fueron parciales.

CAPÍTULO IV

DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS CRISTALINAS

Las estructuras cristalinas se estudian y determinan, en su gran mayoría, por DRX. Los métodos de difracción de rayos X permiten recabar datos estructurales precisos especialmente cuando el estudio se realiza en un monocristal. Los parámetros de red generalmente son determinados con la ayuda de la interpretación del registro fotográfico de la muestra a través de DRX de monocristal. Las posiciones de los puntos seleccionados son medidas para obtener los valores de la celda unitaria y los índices de Miller.

En el caso de los materiales cerámicos, como los óxidos, es muy difícil lograr el crecimiento de monocristales por lo que hay que recurrir al estudio de muestras policristalinas donde es posible también determinar las estructuras cristalinas, por la aplicación del método de Rietveld. Aunque para ello es necesario primero indexar el patrón de DRX mediante los programas de indexado que se han creado, aunque siempre hay que tener el cuidado necesario porque éstos programas pueden asignar datos incorrectos de los parámetros de red a los patrones de rayos x, debido a que este tipo de programas está basado en métodos de prueba y error.

Para el refinamiento de la estructura cristalina de alguna muestra no es suficiente haber indexado su patrón de DRX y conocer sus parámetros de red, es necesario encontrar una fase isoestructural que proporcione los datos restantes como son el posible grupo espacial y las posibles posiciones atómicas para comenzar con el refinamiento de la estructura. Por esta técnica un patrón teórico es calculado con los datos proporcionados al programa, este patrón teórico es comparado con el patrón observado punto por punto y los parámetros del modelo son ajustados por el método de mínimos cuadrados^(33,56). Cabe mencionar que debido a que existen varios programas para refinar estructuras cristalinas y a que los programas de los equipos de difracción de rayos x cada vez son más versátiles, los parámetros refinables con respecto al equipo de difracción pueden variar de un programa de refinamiento a otro.

A continuación se describe el estudio de las estructuras cristalinas realizado en varios óxidos complejos obtenidos en este trabajo.

4.1. MONOCRISTALES DE Li_3SbO_4

En este óxido, se comenzó por investigar la existencia de la fase cúbica desordenada isomórfica con Na_3BiO_4 , tratando muestras de Li_3SbO_4 a distintas condiciones de reacción química, en atmósferas de oxígeno y de nitrógeno, y utilizando diferentes reactivos de litio (Li_2CO_3 y LiOH) como se describió en el Capítulo II: Metodología, sin lograr la obtención de la fase cúbica isomórfica. Con todos estos experimentos se logro obtener al Li_3SbO_4 muy bien cristalizado, con lo que se consiguió refinarle su estructura cristalina por el método de Rietveld⁽²²⁾. Al

continuar con los experimentos, se consiguió el crecimiento de un conjunto de pequeñas agujas transparentes de Li_3SbO_4 , con un tamaño aproximado de $0.70 \times 0.01 \times 0.01 \text{ mm}^3$. Estas agujas fueron caracterizadas por DRX, método de polvos, para confirmar la existencia de Li_3SbO_4 , ya que era la primera vez que se obtenía un monocristal de este óxido. Con el interés de tener datos más precisos de la estructura cristalina de Li_3SbO_4 , se redeterminó la estructura cristalina por DRX, método de monocristal. Los datos fueron recolectados en un difractómetro Siemens P4; con un registro de 6.7 a $55^\circ 2\theta$, el análisis se realizó utilizando los programas SHELXTL 5.03 y SHELX97-2 y se tomó como base los datos obtenidos del refinamiento del Li_3SbO_4 por el método de Rietveld. Los resultados obtenidos permitieron confirmar la estructura ya propuesta por el método de polvos, aunque el grado de confiabilidad (R_{wp}) obtenido fue mucho menor⁽⁵⁷⁾. Las Tablas XV y XVI contienen los datos cristalográficos obtenidos por DRX, método de polvos y método de monocristal respectivamente.

Tabla XV.- Parámetros cristalográficos de Li_3SbO_4 (DRX de polvos)

G. E. $P2/c$, $a = 5.1578 \text{ \AA}$, $b = 6.0923 \text{ \AA}$, $c = 5.1397 \text{ \AA}$, $\beta = 108.841^\circ$
 $Z = 2$, $R_p = 4.03 \%$, $R_{wp} = 5.66 \%$, $R_1 = 3.53 \%$

Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupancia	$U_{iso}(\text{\AA}^2)$
Sb	2e	0	0.1421(6)	$\frac{1}{4}$	1	0.0057(4)
Li1	2e	0	0.604(9)	$\frac{1}{4}$	1	0.027(7)
Li2	2f	$\frac{1}{2}$	0.87(2)	$\frac{1}{4}$	1	0.027(7)
Li3	2f	$\frac{1}{2}$	0.418(8)	$\frac{1}{4}$	1	0.027(7)
O1	4g	0.221(2)	0.091(2)	0.001(2)	1	0.010(3)
O2	4g	0.240(2)	0.367(2)	0.472(2)	1	0.014(3)

Tabla XVI. Parámetros cristalográficos de Li_3SbO_4 (DRX de monocristal)

G.E. $P2_1/c$, $a = 5.1456(5) \text{ \AA}$, $b = 6.0794(5) \text{ \AA}$, $c = 5.1291(6) \text{ \AA}$,

$\beta = 108.859(8)^\circ$ $Z = 2$ $R_1 = 1.74 \%$ $wR_2 = 3.88 \%$

Átomo	Sitio	x	Y	z	Ocupancia	U(eq) ^a
Sb	2e	0	0.1434(1)	¼	1	5(1)
Li1	2e	0	0.6164(16)	¼	1	20(2)
Li2	2f	-½	0.1484(15)	-¼	1	19(2)
Li3	2f	-½	0.4230(20)	¼	1	20(2)
O1	4g	0.2213(5)	0.1021(4)	-0.0034(5)	1	8(1)
O2	4g	-0.2456(6)	0.3591(4)	0.0230(6)	1	9(1)

En la figura 52 se presenta la estructura del Li_3SbO_4 , donde se observa que el antimonio forma cadenas de octaedros en zigzag $[\text{SbO}_6]$. Estas cadenas son distintivas de esta estructura.

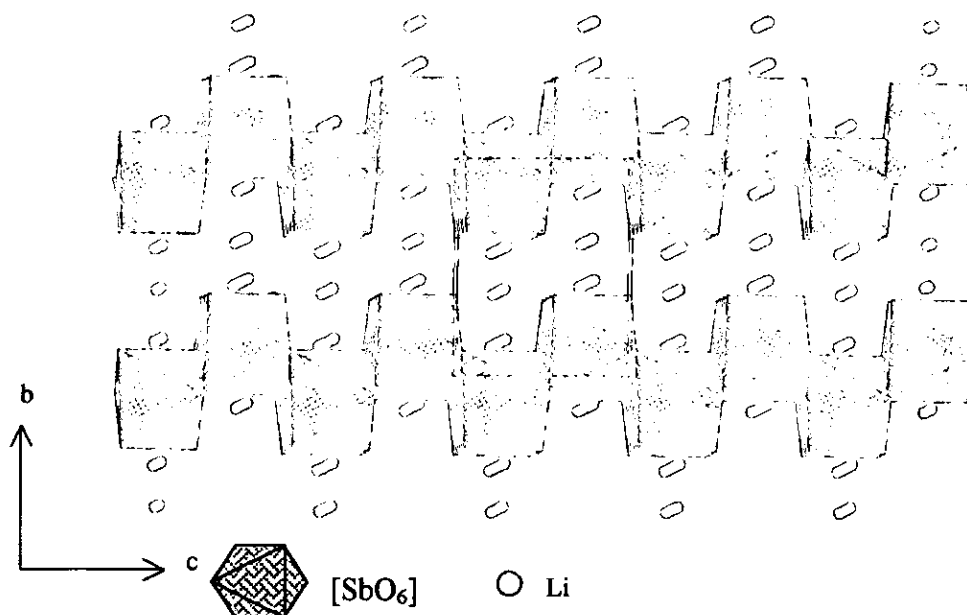


Figura 52.- Estructura del Li_3SbO_4 mostrando las cadenas de $[\text{SbO}_6]$

^a $U(\text{eq})$ es definido como un tercio de la traza del tensor U_{ij} ortogonalizado.

4.2. MONOCRISTALES DE $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ (O)

El estudio de esta fase implicó muchos experimentos para sintetizarla tanto en forma policristalina como en forma de monocristal. Al obtener la fase pura se intentó determinar la estructura cristalina por el método de polvos, tratando de indexarla primero por el programa Index, el cual es parte del paquete de programas del difractor STOE STADII/P, el cual realiza un indexado automático de las primeras 20 líneas del patrón de difracción de polvos, pero no se logró obtener ninguna celda probable. Tampoco se encontró algún compuesto que fuese isoestructural a éste.

Varias muestras de $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ se dejaron por tiempos de formación de 3 - 4 semanas y a una temperatura de 1125 °C, en un horno tubular. Se observó a simple vista que algunos granos midieron décimas de milímetros mayores que los otros y tenían un brillo diferente al resto de la muestra; al analizar la muestra por microscopía óptica se observó que estos granos eran pequeños cristalitas irregulares; de tamaño aproximado de 40 x 20 x 20 μm . Al estudiarlos por DRX, método de polvos, se identificó el mismo patrón de la fase "O". Se eligió entonces a uno de los cristalitas y se le tomó una fotografía de rotación para observar si este espécimen era o no cristalino. El registro de datos en el Difractor de monocristal fue de 5 a 60° 2 θ . La determinación de la estructura se resolvió de la interpretación del mapa de Patterson para el átomo pesado (Sb) y por mapas de diferencia de Fourier para los átomos remanentes⁽⁵¹⁾.

La estructura cristalina de “O” se basa en un empaquetamiento de iones oxígeno y está relacionada con la estructura de la sal gema. La celda triclínica es consecuencia de que los cationes Li^+ , Cu^{2+} y Sb^{5+} son diferentes por lo que inducen una distorsión en el empaquetamiento cúbico. El efecto Jahn - Teller^b, se observó en los átomos de cobre tipo 1. Como una comprobación adicional de la determinación de la estructura cristalina de $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$, se realizó el cálculo de la fuerza de enlace, utilizando el concepto de valencia de enlace^(58,59). Los valores obtenidos para el estado de valencia calculado son muy próximos al estado de oxidación de cada elemento, como se puede observar en la Tabla XVII.

Tabla XVII.- Estados de Valencia Calculados en el $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$

Atomo	Estado de Valencia Calculado	Estado de Oxidación
Li(1)	0.99	1+
Cu(2)/Li(2)	1.37	1.5+
Cu(1)	1.97	2+
Sb	4.86	5+

Se determinó la densidad experimental a la muestra, lo cual permitió confirmar el valor de $Z = 2$, de acuerdo al grupo espacial $\text{P}\bar{1}$. Los resultados se muestran en la Tabla XVIII.

^b La distorsión Jahn-Teller es generalmente vista como una elongación tetragonal del octaedro de forma que hay cuatro enlaces pequeños y dos largos⁽⁶⁰⁾.

Tabla XVIII.- Parámetros Cristalográficos de $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$, (DRX de monocristal)

G.E. = $P\bar{1}$, $Z=2$, $a = 5.1598 \text{ \AA}$, $b = 5.3798 \text{ \AA}$, $c = 7.7953 \text{ \AA}$, $\alpha = 105.523^\circ$, $\beta = 108.9^\circ$,
 $\gamma = 103.411^\circ$, $V = 193.74 \text{ \AA}^3$, $D_{\text{exp}} = 4.641$, $D_x = 4.904$, $R_1 = 3.40 \%$, $wR_2 = 5.22 \%$

Átomo	Sitio	x	Y	z	Ocupancia	U(eq)
Sb1	2i	0.1085(1)	0.7018(1)	0.7030(1)	1	0.005(1)
Cu1	1c	0	$\frac{1}{2}$	1	1	0.008(1)
Cu2	2i	-0.2968(6)	0.8902(7)	0.9011(4)	$\frac{1}{2}$	0.007(1)
Li2	2i	-0.3410(80)	0.8980(110)	0.8940(70)	$\frac{1}{2}$	0.004(9)
O1	2i	0.1333(7)	0.3335(7)	0.5475(4)	1	0.007(1)
O2	2i	0.3348(7)	0.6728(8)	0.9323(4)	1	0.0011(1)
O3	2i	-0.2151(8)	0.4946(8)	0.7601(5)	1	0.008(1)
O4	2i	0.4466(8)	0.8913(8)	0.6610(5)	1	0.009(1)
O5	2i	0.0547(7)	1.0430(7)	0.8340(5)	1	0.010(1)
Li1	1h	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	0.019(3)
Li3	2i	-0.5840(20)	0.2940(20)	0.8036(13)	1	0.010(2)
Li4	2i	0.7720(20)	1.0990(20)	0.6113(13)	1	0.017(2)

Se puede decir que la estructura de $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ esta formada por dos tipos de capas, una constituida de iones Li y Cu, (figura 53a) en una relación de 4:1, los iones Cu se encuentran aislados. La otra capa constituida de iones Li, Sb y Li/Cu, (figura 53b), en una relación 1:1:2, los iones antimonio se encuentran formando dímeros. En la figura 53c se encuentra representa la celda unitaria de esta fase.

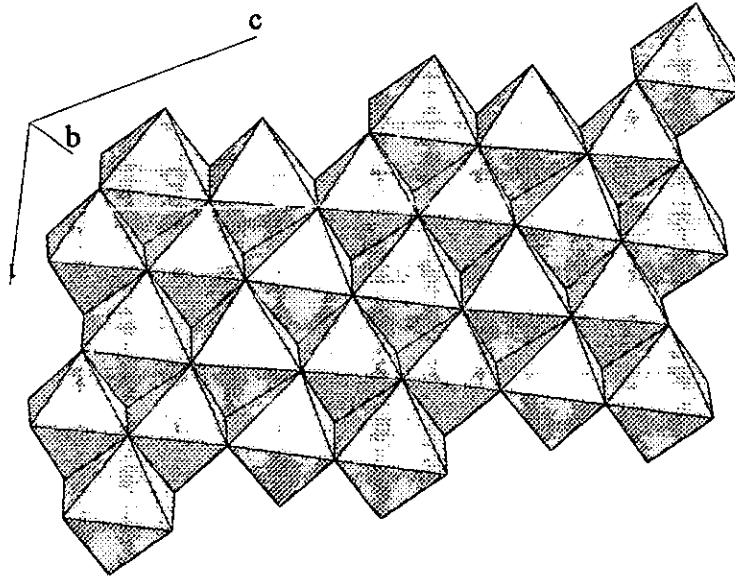
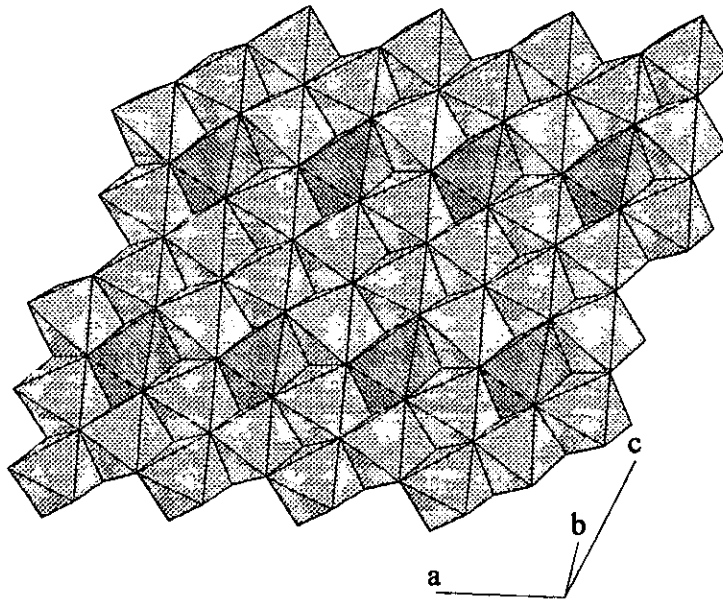


Figura 53a y 53b.- Representación en capas de la fase $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$

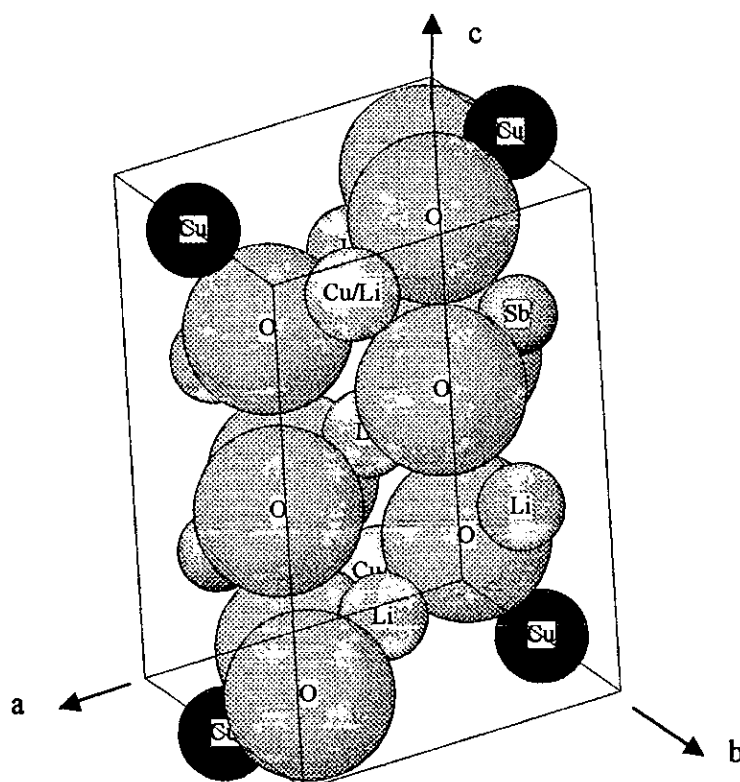


Figura 53c.- Celda cristalina^c de la fase $\text{Li}_3\text{CuSbO}_6$

4.3. Determinación de la estructura de $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

La determinación de la estructura cristalina del $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ se estudió por la técnica de DRX, método de polvos, y se refinó por el método de Rietveld⁽⁵⁰⁾, esta fase tiene una estructura derivada de la estructura tipo cloruro de sodio, está parcialmente ordenada y relacionada, además, con la estructura ordenada del Li_2TiO_3 , los iones cobre también muestran un efecto Jahn – Teller.

En la Tabla XIX se presentan los parámetros cristalográficos de esta fase.

^c Las figuras de las estructuras se han realizado con los programas de computo Atoms y CaRIne^(61,62)

Tabla XIX.- Parámetros cristalográficos de $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ (DRX de polvos)

G. E. = C2/c, $a = 5.4659(1) \text{ \AA}$, $b = 8.7272(2) \text{ \AA}$, $c = 9.7807(3) \text{ \AA}$, $\beta = 95.080(2)^\circ$

$R_p = 2.72 \%$, $R_{wp} = 4.59 \%$, $R_{\text{Bragg}} = 1.86 \%$, $R_{\text{exp}} = 1.70\%$

Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupancia	$U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Li1	8f	0.230(4)	0.0798(15)	-0.010(2)	1	0.084(3)
Li2/Cu2	4d	¼	¼	½	0.60/0.40	0.0421(10)
Li3/Cu3	4e	0	0.0785(8)	¼	0.40/0.60	0.065(14)
Cu4	4e	0	0.4140(4)	¼	1	0.0304(6)
Sb5	4e	0	0.7484(2)	¼	1	0.0192(2)
O1	8f	0.1785(2)	0.2378(11)	0.1434(4)	1	0.0444(14)
O2	8f	0.1130(10)	0.5889(12)	0.1224(6)	1	0.049(2)
O3	8f	0.0882(10)	0.9021(11)	0.1196(5)	1	0.031(2)

La estructura cristalina del $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ también se puede representar con dos tipos de capas, una de ellas constituida de iones litio, y litio2/cobre2 en una relación de 2:1 (figura 54a). La otra capa esta formada por iones de litio3/cobre3, cobre y antimonio en una relación 1:1:1 (figura 54b), son anillos hexagonales compartidos de $[\text{SbO}_6]$ y $[\text{CuO}_6]$ en el plano ab y en el centro de los anillos se encuentra el litio3/cobre3. Se puede observar que los iones antimonio se encuentran aislados. La celda unitaria se encuentra representada en la figura 54c.

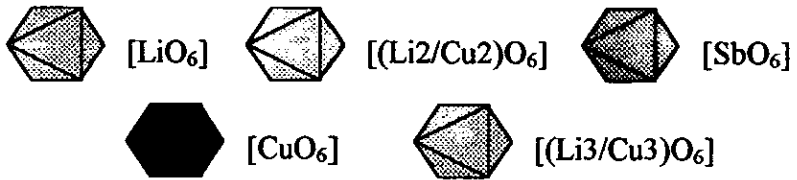
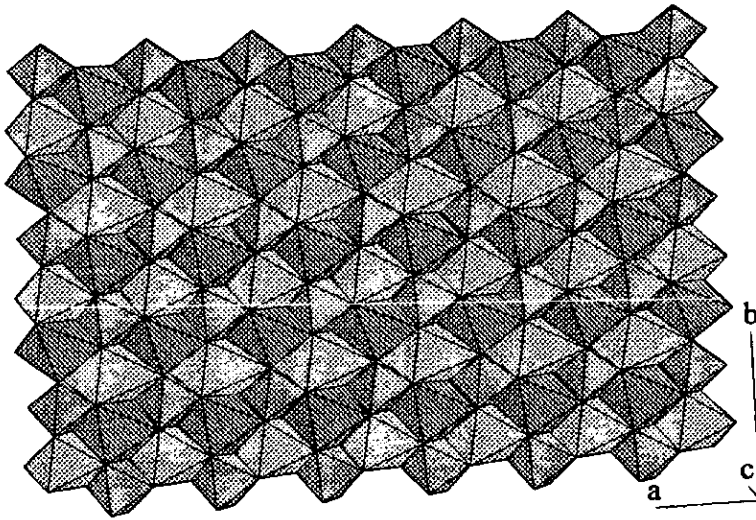
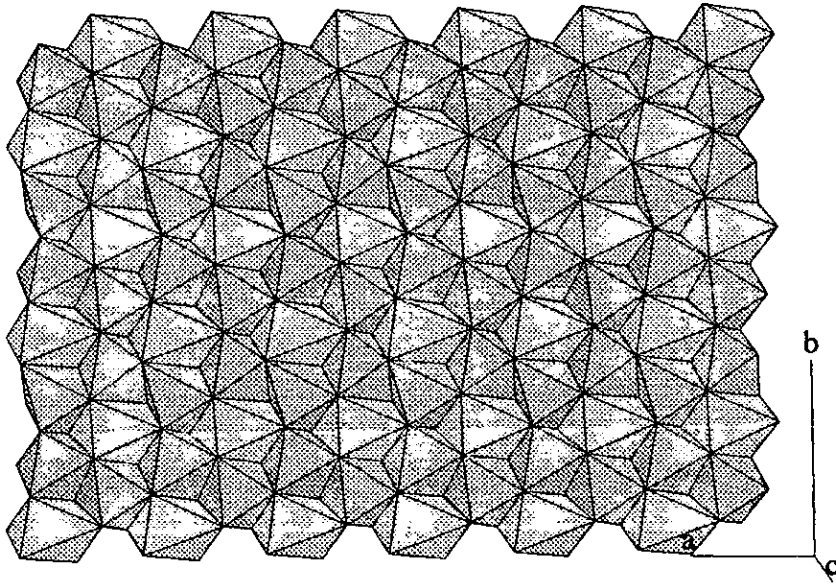


Figura 54a y 54b.- Representación en capas de la fase $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

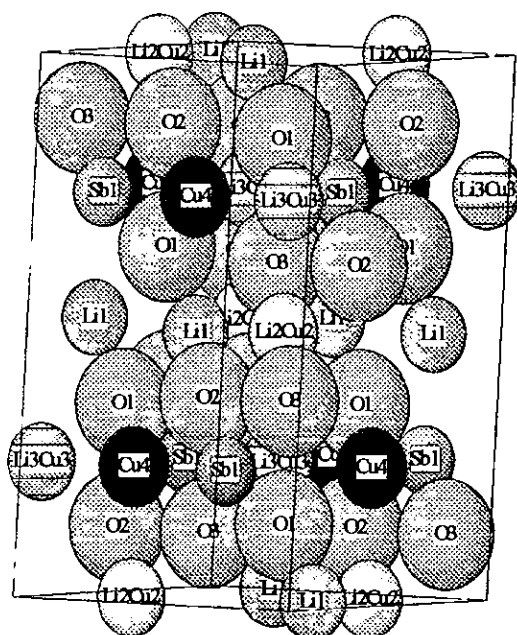


Figura 54c.- Celda cristalina de la fase $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

4.4. Determinación de la estructura cristalina de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Para el estudio cristalográfico de las muestras en el difractómetro STOE se realiza una calibración externa todos los días con un estándar de silicio (NBS 604b), además, las muestras para estudio se dejan aproximadamente entre 12 y 15 horas de exposición a los rayos X en modo de transmisión, con un paso de 0.010° , una velocidad de 1620 seg/paso, y la recolección de los datos fue de 10° a $120^\circ 2\theta$. La radiación utilizada fue de cobre con una $\lambda = 1.5406$ y un voltaje de 40 kV y 40 mA. La muestra se prepara en un intervalo de grosores que son determinados por el equipo de difracción para la óptima obtención de los datos de DRX.

Para el indexado automático de las líneas de difracción de las muestras con los programas integrados del equipo STOE, se obtiene primero un patrón de líneas en el cual están representados todos los picos del patrón de rayos x, después con estos datos se realiza la indexación. Los programas de indexado solo utilizan las primeras 20 líneas del patrón de polvos de la fase.

La indexación para el $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, se resolvió en dos tipos de celdas unitarias en el sistema cristalino monoclinico: I) $a = 5.182 \text{ \AA}$, $b = 8.967 \text{ \AA}$, $c = 5.156 \text{ \AA}$, $\beta = 109.7^\circ$ y II) $a = 5.182 \text{ \AA}$, $b = 8.967 \text{ \AA}$, $c = 9.856 \text{ \AA}$, $\beta = 99.97^\circ$. Ausencias sistemáticas indicaron una red centrada en C (hkl: $h + k = 2n$). La búsqueda de una fase isoestructural en la base de datos ICSD^d dio como resultado las estructuras de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y de $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$.

$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ muestra una estructura relacionada con el Li_2TiO_3 ; por lo que éste se eligió como referencia para efectuar el refinamiento de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, en vez del $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, (que tiene cierto grado de desorden dentro de su estructura) ya que se desea investigar si la estructura de la fase de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ muestra algún tipo de desorden. Cabe mencionar que estos tres tipos de estructuras presentan una estructura derivada de la sal gema.

El $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, se refinó por el método de Rietveld con el programa llamado GSAS^{e(63)}, según los modelos de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y Li_2TiO_3 obteniéndose los datos que se presentan en las Tablas XX, XXI, XXII y XXIII. Las Tablas XX y XXII muestran los datos

^d ICDS: *Inorganic Crystal Structure Database*

^e GSAS: *General Structure Analysis System*

crystalográficos, las Tablas XXI y XXIII las longitudes y ángulos de enlace y las figuras 55 y 56 la diferencia entre el patrón de difracción observado y el calculado de acuerdo a los modelos propuestos.

Tabla XX.- Parámetros crystalográficos del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (DRX de polvos)

Modelo $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

G. E. = C2/m; a = 5.18228(9) Å; b = 8.96749(15) Å; c = 5.15594(8) Å;

$\beta = 109.707(1)^\circ$ $\chi = 12.10$ $\omega\text{Rp} = 15.72\%$ $\text{Rp} = 12.28\%$

Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupancia	$U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Sb	2a	0	0	0	1	0.00906(31)
Ni	4g	0	0.3339(2)	0	1	0.00096(41)
Li1	4h	0	0.1447(25)	0.50	1	0.0086(33)
Li2	2d	0	0.50	0.50	1	0.0086(33)
O1	4i	0.7537(19)	0	0.2402(15)	1	0.00926(80)
O2	8j	0.2362(9)	0.1577(7)	0.2513(10)	1	0.00926(80)

Tabla XXI.- Longitudes y ángulos de enlace para $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Longitudes de enlace (Å)			Ángulos de enlace ($^\circ$)			
Sb	O1	2.05613(3) x 2	O1	Sb	O2	91.178(1) x 4
	O2	2.06179(2) x 4	O1	Sb	O2	88.822(2) x 4
			O2	Sb	O2	90.089(1) x 2
			O2	Sb	O2	89.911(1) x 2
Ni	O1	2.09331(3) x 2	O1	Ni	O1	89.322(1)
	O2	2.11999(3) x 2	O1	Ni	O2	91.857(1) x 2
	O2	2.09214(3) x 2	O1	Ni	O2	87.024(1) x 2
			O1	Ni	O2	91.722(1) x 2
			O2	Ni	O2	86.980(1)
			O2	Ni	O2	89.287(1) x 2
			O2	Ni	O2	91.990(1) x 2
Li1	O1	1.98836(2) x 2	O1	Li1	O2	98.519(2)
	O2	2.14112(3) x 2	O1	Li1	O2	90.774(3)
	O2	2.30040(3) x 2	O1	Li1	O2	94.789(2)
			O1	Li1	O2	89.490(1)
			O2	Li1	O2	89.490(2)
			O2	Li1	O2	94.789(2)

			O2	Li1	O2	90.774(1)
			O2	Li1	O2	87.650(1) x 2
			O2	Li1	O2	85.944(2) x 2
			O2	Li1	O2	82.517(1)
Li2	O1	2.17071(3) x 2	O1	Li2	O2	89.289(2) x 2
	O2	2.10322(3) x 4	O1	Li2	O2	90.711(1) x 2
			O2	Li2	O2	89.289(2) x 2
			O2	Li2	O2	90.711(2) x 2
			O2	Li2	O2	92.321(1) x 2
			O2	Li2	O2	87.679(1) x 2

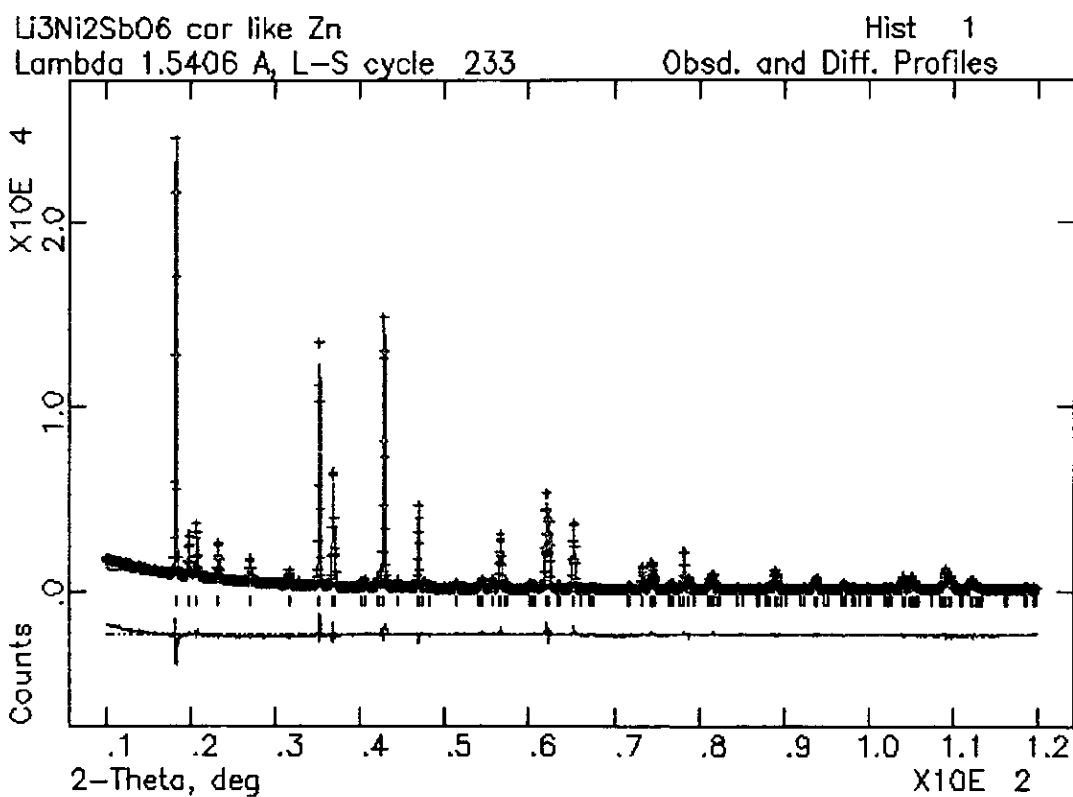


Figura 55.-Patrón de DRX de Li₃Ni₂SbO₆, después del refinamiento.

Tabla XXII.- Parámetros cristalográficos de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (DRX de polvos)

Modelo Li_2TiO_3

G. E. = C2/c; a = 5.18225(9) Å; b = 8.96743(17) Å; c = 9.85646(15) Å;

$\beta = 99.967(1)^\circ$ $\chi = 10.72$ $\omega\text{Rp} = 14.79\%$ $\text{Rp} = 11.76\%$

Átomo	Sitio	x	y	z	Ocupancia	$U_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$
Sb	4e	0	0.7529(6)	0.25	1	0.00557(28)
Ni1	4e	0	0.0794(11)	0.25	1	0.00046(48)
Ni2	4e	0	0.4115(11)	0.25	1	0.00046(48)
Li1	8f	0.2248(63)	0.1060(22)	-0.0283(20)	1	0.00250
Li2	4d	0.25	0.25	0.50	1	0.00250
O1	8f	0.1354(19)	0.2469(33)	0.1300(7)	1	0.00540(111)
O2	8f	0.1174(38)	0.5844(27)	0.1361(15)	1	0.00540(111)
O3	8f	0.1406(37)	0.9086(27)	0.1201(15)	1	0.00540(111)

Tabla XXIII.- Longitudes y ángulos de enlace para $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$

Longitudes de Enlace (Å)			Ángulos de Enlace ($^\circ$)			
Sb	O1	2.04882(4) x 2	O1	Sb	O2	89.803(1) x 2
	O2	2.03706(4) x 2	O1	Sb	O2	87.990(1) x 2
	O3	2.10774(2) x 2	O1	Sb	O3	92.736(1) x 2
			O1	Sb	O3	89.236(1) x 2
			O2	Sb	O2	84.202(1)
			O2	Sb	O3	89.404(1) x 2
			O3	Sb	O3	96.999(1)
Ni1	O1	2.10631(3) x 2	O1	Ni1	O1	88.988(1)
	O2	2.10218(4) x 2	O1	Ni1	O2	93.466(1)
	O3	2.19936(3) x 2	O1	Ni1	O2	84.809(1)
			O1	Ni1	O3	84.809(2)
			O1	Ni1	O3	93.466(2)

Ni2	O1	2.08718(3) x 2	O1	Ni2	O1	90.024(1)
	O2	2.06578(3) x 2	O1	Ni2	O2	93.617(1) x 2
	O3	2.06949(4) x 2	O1	Ni2	O3	89.750(1) x 2
			O1	Ni2	O3	89.243(1) x 2
			O2	Ni2	O2	82.770(1)
			O2	Ni2	O3	89.534(1) x 2
			O2	Ni2	O3	91.535(1) x 2
Li1	O1	2.12058(2)	O1	Li1	O1	97.353(1)
	O1	1.87565(2)	O1	Li1	O2	79.463(1)
	O2	2.38079(5)	O1	Li1	O2	93.289(1)
	O2	2.23965(3)	O1	Li1	O2	94.326(1)
	O3	2.38408(3)	O1	Li1	O3	84.523(1)
	O3	1.95639(4)	O1	Li1	O3	93.651(1)
			O1	Li1	O3	103.450(1)
			O2	Li1	O2	85.523(1)
			O2	Li1	O3	75.349(1)
			O2	Li1	O3	81.145(1)
			O2	Li1	O3	97.613(1)
			O3	Li1	O3	88.211(1)
Li2	O1	2.17858(4) x 2	O1	Li2	O2	90.923(1) x 2
	O2	2.19056(3) x 2	O1	Li2	O2	89.077(2) x 2
	O3	1.99520(2) x 2	O1	Li2	O3	90.828(1) x 2
			O1	Li2	O3	89.172(1) x 2
			O2	Li2	O3	88.187(1) x 2
			O2	Li2	O3	91.813(1) x 2

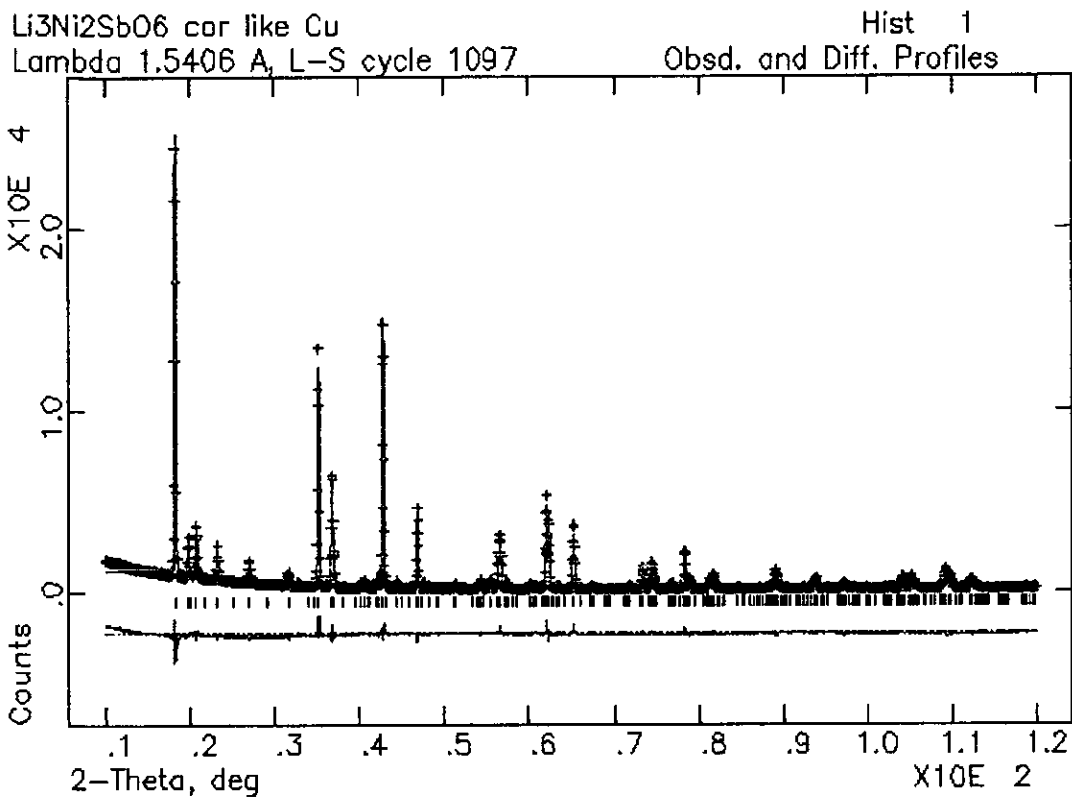


Figura 56.-Patrón de DRX de Li₃Ni₂SbO₆ después del refinamiento.

De estos resultados se puede observar que hay una buena concordancia entre los patrones de difracción observado y calculado, aunque los valores de R obtenidos para Li₃Ni₂SbO₆, son un poco altos. Las longitudes y los ángulos de enlace de acuerdo con el modelo Li₂TiO₃ están más distorsionados que los calculados con el modelo de Li₃Zn₂SbO₆, aunque el patrón teórico de DRX obtenido según los dos modelos es esencialmente el mismo.

Al realizar un cambio de coordenadas de los datos obtenidos para la fase Li₃Ni₂SbO₆, según el modelo Li₂TiO₃, podemos observar que los

valores de las posiciones atómicas de Zn y Sb de ambos modelos prácticamente coinciden, como se observa en la tabla XXIV, aunque para el litio y el oxígeno no es tan evidente.

Tabla XXIV.- Posiciones Atómicas del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ según los modelos propuestos de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y Li_2TiO_3

Modelo $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$		Modelo Li_2TiO_3			
Sb					
0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,
0,	$\frac{1}{2}$,	0.0029,	0.5029,	0.4971,	0.9971,
0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Ni					
0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,
0.3339,	0.8339,	0.3294,	0.8294,	0.1706,	0.6706,
0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,	0,	$\frac{1}{2}$,
0.6661,	0.1661,	0.6615,	0.1615,	0.8385,	0.3385,
0	0	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Li					
0,	$\frac{1}{2}$,	0.2248,	0.7752,	0.7748,	0.2248,
0.1447,	0.6447,	0.3560,	0.144,	0.3560,	0.144,
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.7217	0.7783	0.2783	0.2217
0,	$\frac{1}{2}$,	0.7248,	0.2752,	0.2752,	0.7248,
0.8523,	0.3553,	0.8560,	0.644,	0.8560,	0.644,
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.7217	0.7783	0.2783	0.2217

0, ½, ½	½, 0, ½	¼, ½, ¼	¾, 0, ¼	¾, ½, ¾	¼, 0, ¾
0					
0.7537, 0, 0.2402	0.2537, ½, 0.2402	0.1354, 0.4969, 0.8800	0.8646, 0.0031, 0.6200	0.8646, 0.4969, 0.1200	0.1354, 0.0031, 0.3800
0.2463, 0, 0.7598	0.7463, ½, 0.7598	0.6354, 0.9969, 0.8800	0.3646, 0.5031, 0.6200	0.3646, 0.9969, 0.1200	0.6354, 0.5031, 0.3800
0.2362, 0.1577, 0.2513	0.7262, 0.6577, 0.2513	0.1174, 0.8344, 0.8861	0.8826, 0.6656, 0.6139	0.8826, 0.8344, 0.1139	0.1174, 0.6656, 0.3861
0.2362, 0.8423, 0.2513	0.7362, 0.3423, 0.2513	0.6174, 0.3344, 0.8861	0.3826, 0.1656, 0.6139	0.3826, 0.3344, 0.1139	0.6174, 0.1656, 0.3861
0.7638, 0.1577, 0.7487	0.2638, 0.6577, 0.7487	0.1406, 0.1586, 0.8701	0.8594, 0.3414, 0.6299	0.8594, 0.1586, 0.1299	0.1406, 0.3416, 0.3701
0.7638, 0.8423, 0.7487	0.2638, 0.3423, 0.7487	0.6406, 0.6586, 0.8701	0.3594, 0.8414, 0.6299	0.3594, 0.6586, 0.1299	0.6406, 0.8414, 0.3701

Para que sea más evidente la similitud de ambos modelos se realizó una proyección en planta de los planos (0k0), para fines prácticos solo se muestra la proyección del plano (010). La figura 57 muestra esta proyección para ambos modelos.

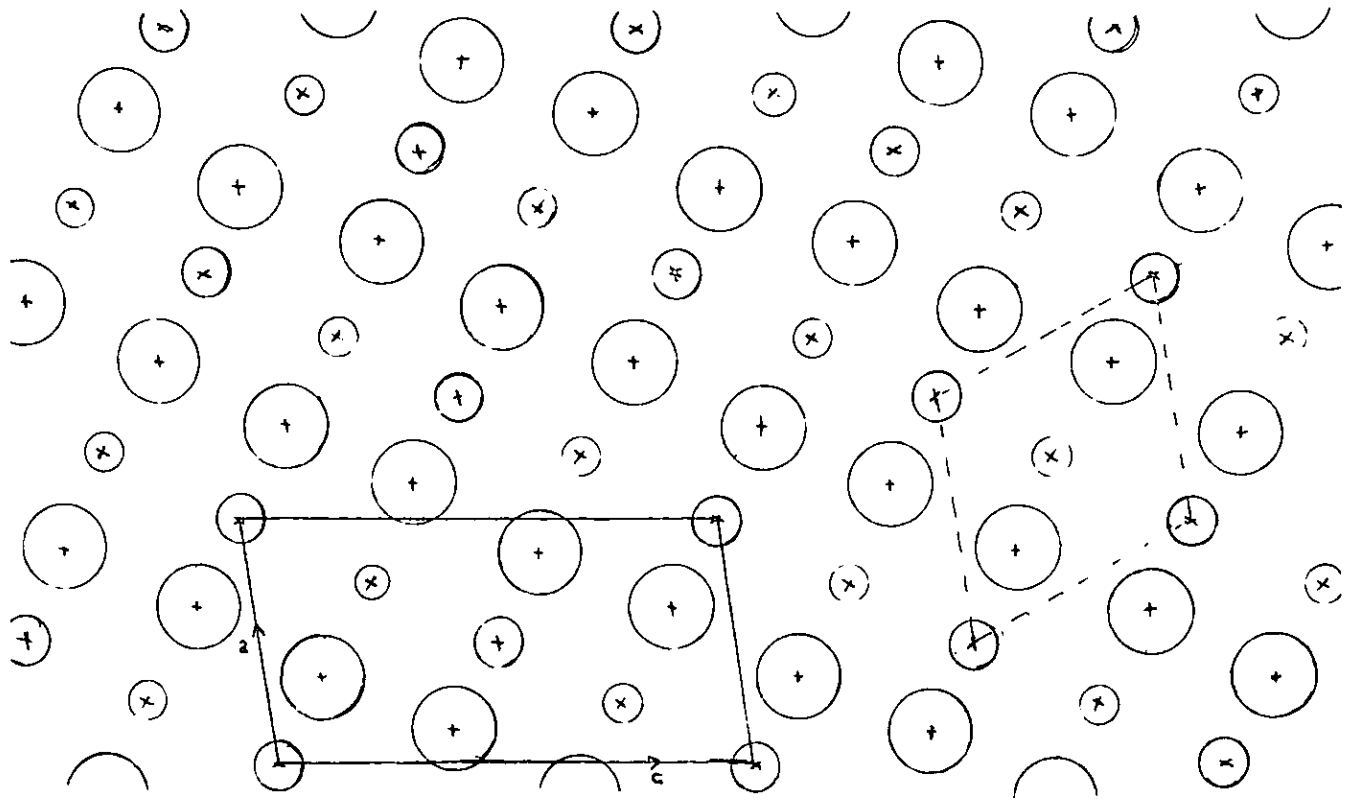
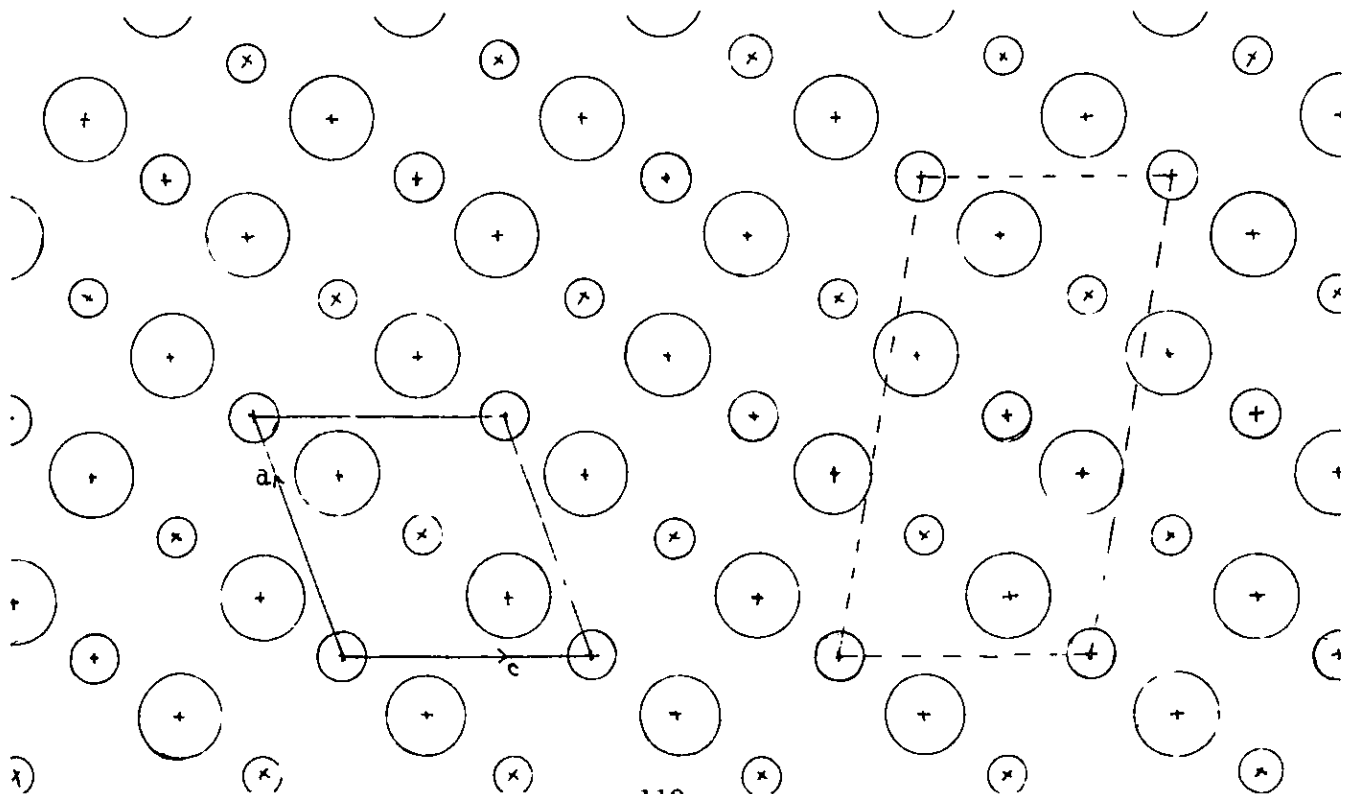


Figura 57.- Plano (010) según los modelos:
 $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ (abajo) y Li_2TiO_3 (arriba)

○ Litio ○ Antimonio ○ Oxígeno



Aunque para el modelo de Li_2TiO_3 no se tomo en cuenta la desviación tan pequeña de ± 0.003 que existe de los átomos con respecto al plano (010).

Si ambas proyecciones se sobreponen se puede observar que los átomos coinciden con una pequeña distorsión entre ellos. En la figura 57 también se muestra la celda según el modelo con una línea continua y con una línea discontinua la otra posible celda. Se puede observar que una celda es el doble de la otra.

A esta coincidencia se puede deber el hecho de que los patrones de difracción generados por ambos modelos sean muy parecidos.

El refinamiento de esta fase, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, no se realizó tomando en cuenta el desorden parcial que muestra el $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, debido a que al realizar el refinamiento de la ocupancia del sitio de cada uno de los cationes; la ocupancia no se incrementaba o se disminuía demasiado, lo cual indicaba que los cationes no presentan algún grado de desorden. En ambos modelos el incremento o decremento del nivel de ocupancia fue similar para cada átomo.

Aún con la determinación de la densidad experimental para el óxido $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, no fue posible elucidar el tipo de celda unitaria del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ debido a que los valores de Z y V de la estructura de $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ tienen un valor que corresponde a la mitad de los valores de Z y V de la celda del modelo de Li_2TiO_3 .

Se puede decir que el óxido $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, tiene una estructura del tipo $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$, ya que la distorsión de los ángulos es menor con respecto a la estructura del Li_2TiO_3 ; además, de que aparentemente no existe desorden estructural. La estructura cristalina de esta fase se estudiará próximamente mediante crecimiento de monocristales o por difracción de neutrones pero esto será motivo de otro estudio.

Los resultados del análisis por DRX, método de polvos, se presentan en las tablas de datos de distancia interplanar (d) e intensidad relativa (I/I_0) del óxido $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ en el Apéndice B “Patrones de Difracción de Rayos X de las Nuevas Fases”. Estas tablas de datos corresponden a los compuestos medidos con el difractómetro STOE en las condiciones experimentales mencionadas previamente.

4.5. Indexación de la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$

Esta fase se indexó con las primeras 20 líneas del patrón en el sistema ortorrómbico, con los siguientes parámetros de red: $a = 8.69 \text{ \AA}$, $b = 5.93 \text{ \AA}$ y $c = 17.92 \text{ \AA}$. El patrón de polvos obtenido de esta fase es muy similar al patrón de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6^{(5)}$, cuyos parámetros de red son semejantes a los de esta fase, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$. El refinamiento de la muestra se comenzó utilizando como modelo la estructura del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ e intercambiando los cationes de Ni por Co, Ta por Sb y en los sitios en los que se encuentran Li/Co la relación de ellos fue según la estequiometría de la fórmula; pero debido a que las intensidades de la muestra de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ eran diferentes con los del modelo propuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ y el tratar de evitar el gran ruido de fondo, la forma del pico no pudo ser

refinada, obteniéndose valores de R's altas, La figura 58 muestra el patrón de DRX después del refinamiento por Rietveld en donde se pueden observar las diferencias entre el patrón observado y el calculado correspondiente al $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$.

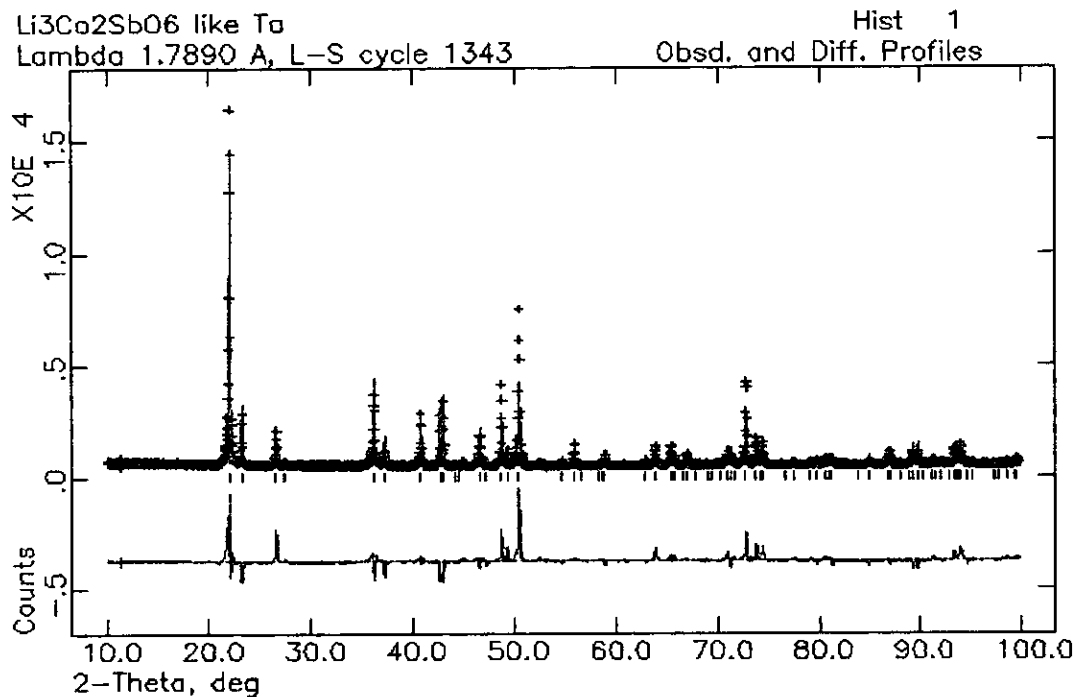


Figura 58.-Patrón de DRX de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ después del refinamiento

4.6. Indexación de las soluciones sólidas en los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$

Estas soluciones sólidas se indexaron con los programas contenidos en el Difractómetro STOE. Después de las posibles respuestas obtenidas del indexado de las primeras 20 líneas del patrón de la muestra, se prosiguió con su análisis para conseguir las posibles soluciones más probables verificando por ejemplo tipos de red de Bravais, que todas las líneas se indexaran, etc. De esta forma se calcularon los parámetros de

red de las soluciones sólidas; se determinó que las soluciones totales cristalizan en el sistema monoclinico y que sólo las soluciones que contienen magnesio forman las soluciones sólidas parciales por lo que las soluciones sólidas cristalizan en el sistema ortorrómbico y en el sistema monoclinico respectivamente; en el caso del sistema monoclinico existen dos tipos de celdas cristalinas posibles al igual que en la fase $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Aunque no se ha determinado el tipo de grupo espacial sí se puede decir que el sistema cristalino de las soluciones sólidas es el monoclinico. La medición de propiedades y la determinación de la estructura cristalina ya sea mediante crecimiento de monocristales o por difracción de neutrones será el próximo estudio a realizar.

Los parámetros de red de las soluciones se encuentran en las Tablas XXV, XXVI, XXVII, XXVIII, XXIX y XXX en el caso de la celda monoclinica se dejaron los dos tipos de celdas encontrados después del indexado de los datos obtenidos.

Tabla XXV.-Parámetros cristalográficos
(sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$)

a	b	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.25$							
5.197(1)	8.980(3)	5.171(3)	109.885(1)	5.196(1)	8.979(3)	9.868(2)	99.801(1)
$\text{Li}_3\text{NiZnSbO}_6$ $x = 0.50$							
5.218(1)	9.010(1)	5.179(1)	109.948(6)	5.218(1)	9.010(1)	9.882(1)	99.811(7)
$\text{Li}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.75$							
5.238(1)	9.024(1)	5.193(1)	110.157(5)	5.238(1)	9.025(1)	9.892(1)	99.662(9)

Tabla XXVI.- Parámetros cristalográficos

(sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$)

a	B	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{SbO}_6$ x = 0.25							
5.221(1)	8.931(1)	5.196(1)	110.671(6)	5.221(1)	8.930(1)	9.847(1)	99.073(8)
$\text{Li}_3\text{NiCuSbO}_6$ x = 0.50							
5.290(1)	8.867(1)	5.260(1)	112.299(4)	5.290(1)	8.866(1)	9.820(1)	97.594(3)
$\text{Li}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbO}_6$ x = 0.75							
5.381(1)	8.783(1)	5.335(1)	114.125(3)	5.380(1)	8.783(1)	9.791(1)	95.977(3)

Tabla XXVII.- Parámetros cristalográficos

(sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$)

a	B	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Zn}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{SbO}_6$ x = 0.25							
5.315(1)	8.933(1)	5.272(1)	112.160(2)	5.315(1)	8.933(1)	9.857(1)	97.800(3)
$\text{Li}_3\text{ZnCuSbO}_6$ x = 0.50							
5.356(1)	8.841(1)	5.311(1)	113.434(4)	5.356(1)	8.841(1)	9.812(1)	96.621(5)
$\text{Li}_3\text{Zn}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbO}_6$ x = 0.75							
5.418(1)	8.771(1)	5.360(1)	114.634(3)	5.418(1)	8.771(1)	9.790(1)	95.566(4)

Tabla XXVIII.- Parámetros cristalográficos

(sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$)

Sistema Monoclínico							
a	b	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SbO}_6$ x = 0.25							
5.184(1)	8.959(3)	5.167(1)	109.865(11)	5.185(1)	8.959(2)	9.864(2)	99.779(11)
Sistema Ortorrómbico							
A		b		c			
Fddd							
$\text{Li}_3\text{NiMgSbO}_6$ x = 0.50							
5.915(1)		8.589(1)		17.792(4)			
$\text{Li}_3\text{Ni}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SbO}_6$ x = 0.75							
5.916(1)		8.607(1)		17.794(3)			

Tabla XXIX.- Parámetros cristalográficos

(sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$)

Sistema Ortorrómico							
a		b		c			
Fddd							
$\text{Li}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.25$							
5.924(1)		8.642(1)		17.829(3)			
$\text{Li}_3\text{MgZnSbO}_6$ $x = 0.50$							
5.935(1)		8.651(1)		17.876(3)			
Sistema Monoclínico							
a	b	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.75$							
5.260(1)	8.974(1)	5.214(1)	110.849(7)	5.260(1)	8.974(1)	9.868(1)	99.028(8)

Tabla XXX.- Parámetros cristalográficos

(sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$)

Sistema Ortorrómico							
a		b		c			
Fddd							
$\text{Li}_3\text{Mg}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{SbO}_6$ $x = 0.10$							
5.814(1)		8.825(3)		17.498(6)			
Sistema Monoclínico							
a	b	c	β	a	b	c	β
C2/m				C2/c			
$\text{Li}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.25$							
5.342(1)	8.768(1)	5.269(1)	113.423(7)	5.342(1)	8.768(1)	9.737(1)	96.807(8)
$\text{Li}_3\text{MgCuSbO}_6$ $x = 0.50$							
5.392(2)	8.749(1)	5.315(2)	114.281(2)	5.392(2)	8.749(1)	9.744(1)	96.015(2)
$\text{Li}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbO}_6$ $x = 0.75$							
5.427(1)	8.739(1)	5.357(1)	114.905(6)	5.427(1)	8.740(1)	9.762(1)	95.378(7)
$\text{Li}_3\text{Mg}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{SbO}_6$ $x = 0.90$							
5.453(1)	8.726(1)	5.380(1)	115.272(6)	5.453(1)	8.726(1)	9.768(1)	95.047(8)

Los resultados por DRX, método de polvos de estos nuevos compuestos así como de las soluciones sólidas se presentan en las tablas de datos de difracción de rayos X, de distancias interplanares (d) e

intensidades relativas (I/I_0), en el Apéndice B: “Patrones de Difracción de Rayos X de las Nuevas Fases”.

4.6.1.- *Verificación de la Ley de Vegard para las soluciones sólidas de los sistemas $Li_3A_2SbO_6 - Li_3R_2SbO_6$*

Los parámetros de red de las series de soluciones sólidas muestran una pequeña pero detectable variación con la composición. Esto provee una forma de caracterizar las soluciones sólidas y en principio sus parámetros de red pueden ser usados como indicadores de la composición; esta variación se conoce como Ley de Vegard, si la dependencia es lineal. Desviaciones de la ley de Vegard pueden ocurrir pero las razones por los cuales ocurren no son bien conocidas⁽³³⁾.

Esta verificación se realizó con los datos obtenidos del indexado de los patrones de DRX de las soluciones sólidas de cada sistema. Con estos datos podemos trazar las gráficas de composición vs. parámetros de red, para observar si se cumple la ley de Vegard en estas soluciones sólidas. La figura 59 muestra las gráficas que se obtuvieron. Las barras de error son tan pequeñas que no es posible observarlas. Del conjunto de gráficas se puede decir que:

- El resultado es el esperado en el sistema $Li_3Ni_2SbO_6 - Li_3Zn_2SbO_6$, el incremento es lineal lo que concuerda con los patrones de DRX, por lo que se puede concluir que en este sistema la solución sólida formada es total.
- En el sistema $Li_3Ni_2SbO_6 - Li_3Cu_2SbO_6$, se puede observar que existe una suave desviación negativa en el parámetro a , pero la

respuesta en general es lineal, lo que podría deberse a la interacción del níquel con el cobre. Pero no se observan cambios bruscos de los parámetros que indiquen que sea una solución sólida parcial, por lo que también se puede concluir que es una solución sólida total.

- En este sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, se observa una discontinuidad abrupta debido al cambio de simetría, en los parámetros de red, lo cual también se ve reflejado en los patrones de difracción correspondientes a este sistema concluyéndose que en este sistema existen soluciones sólidas parciales.
- Con este sistema: $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$, el parámetro a prácticamente es una línea recta, pero los parámetros b y c exhiben un comportamiento opuesto, el parámetro b presenta una suave desviación negativa mientras que el parámetro c la presenta positiva. Esto puede deberse a los reajustes de los átomos dentro de la red, debida a los diferentes radios atómicos de ellos, a la preferencia que puedan tener en alguna dirección o plano. Debido a que no existen cambios drásticos de los parámetros se puede decir que este sistema forma una solución sólida total.
- Los sistemas $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ presentan también una discontinuidad abrupta debido al cambio de simetría que existe.

Se observa que en general estos sistemas cumplen con la ley de Vegard, obteniéndose en todas ellas un incremento o decremento lineal a medida que aumenta la concentración del dopante.

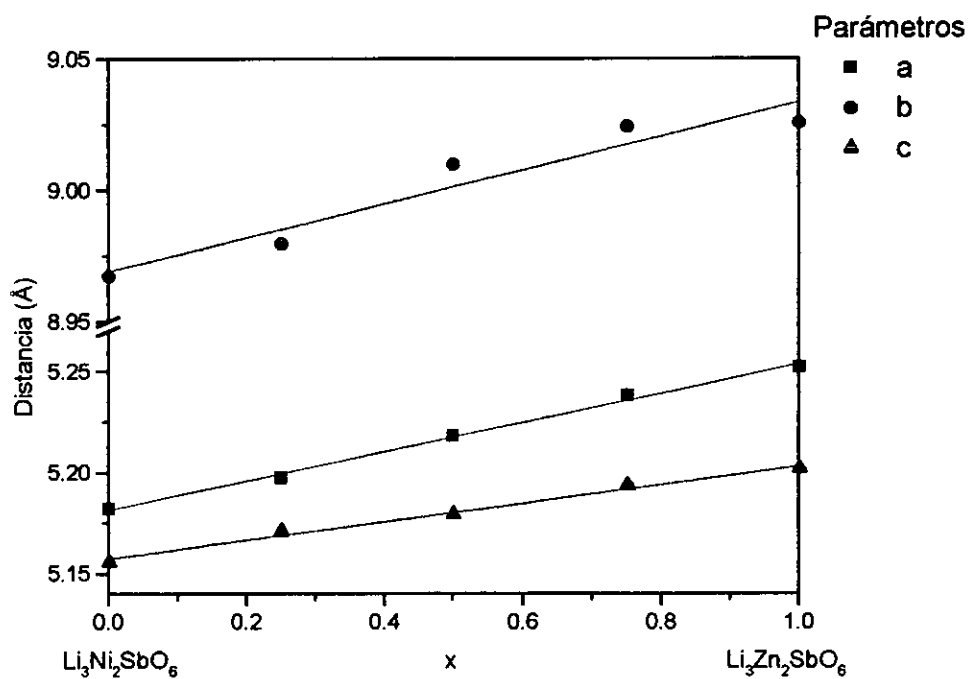


Figura 59a.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

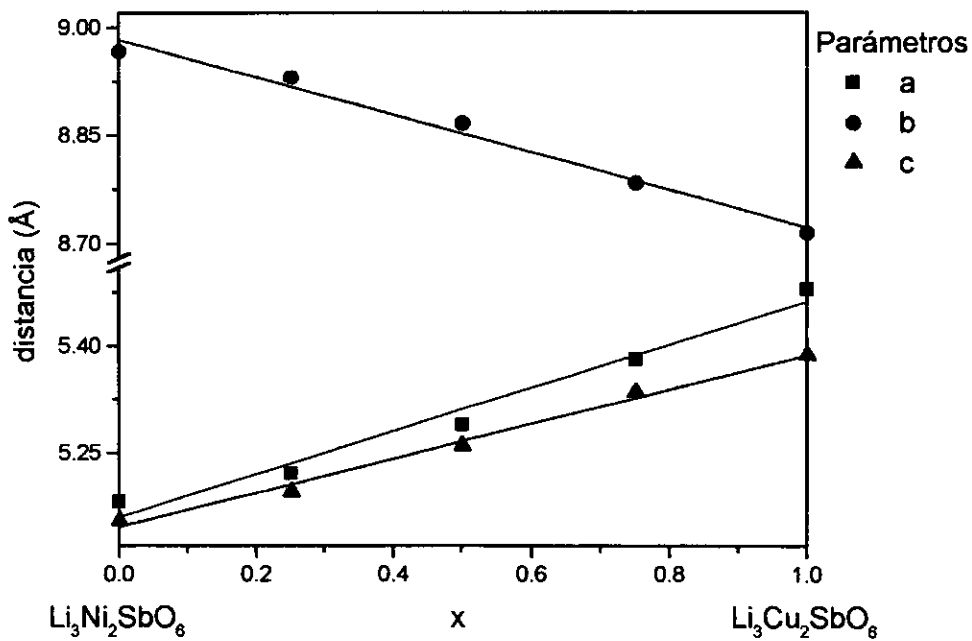


Figura 59b.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

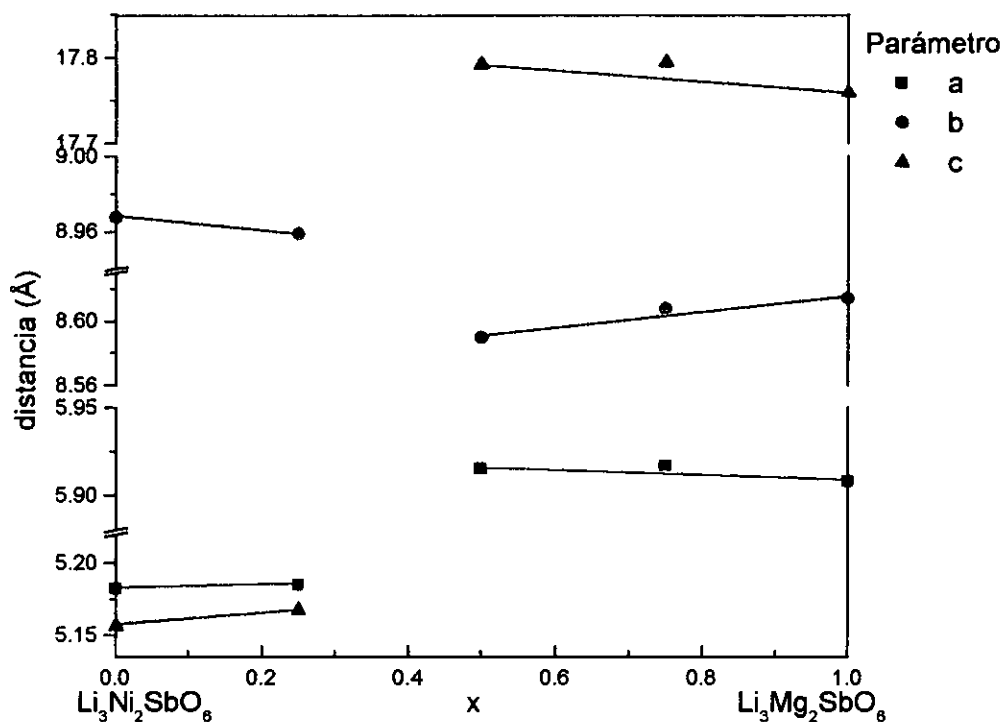


Figura 59c.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$

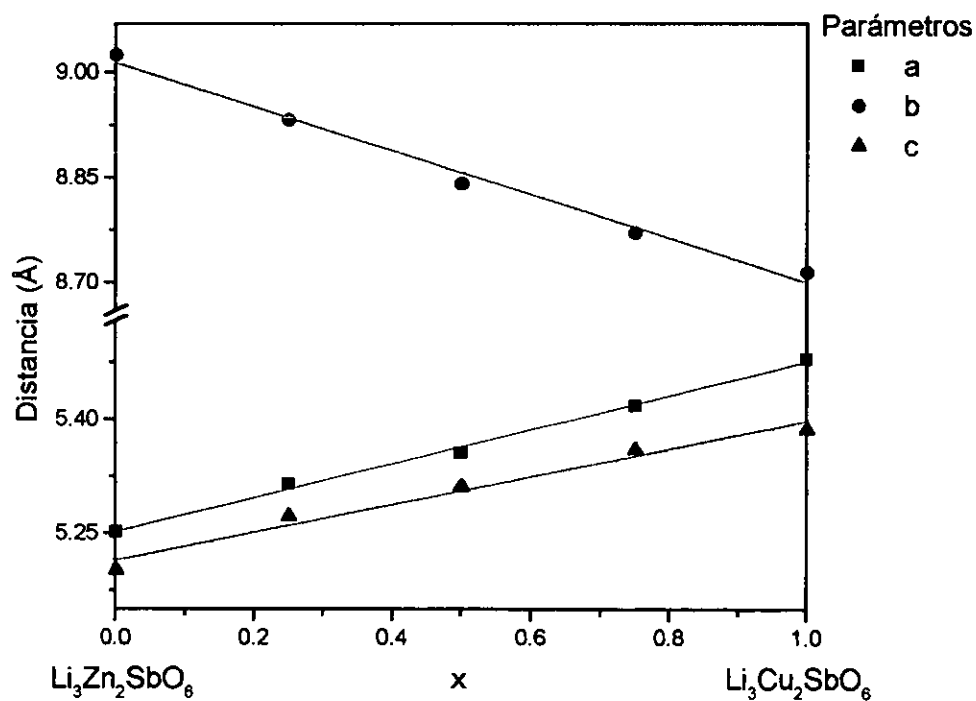


Figura 59d.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

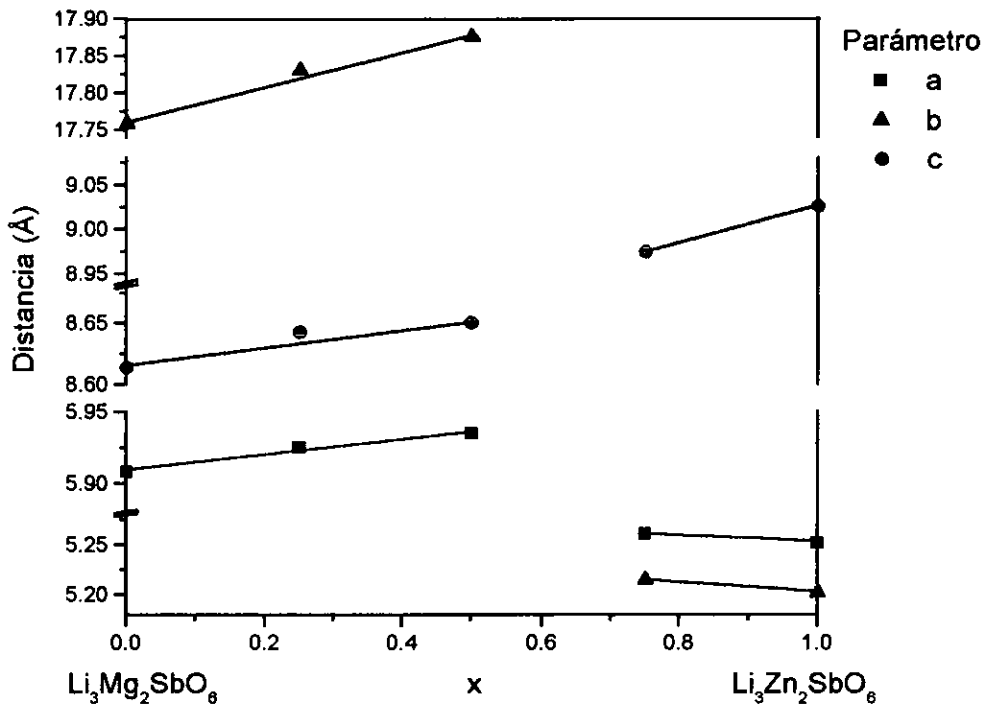


Figura 59e.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$

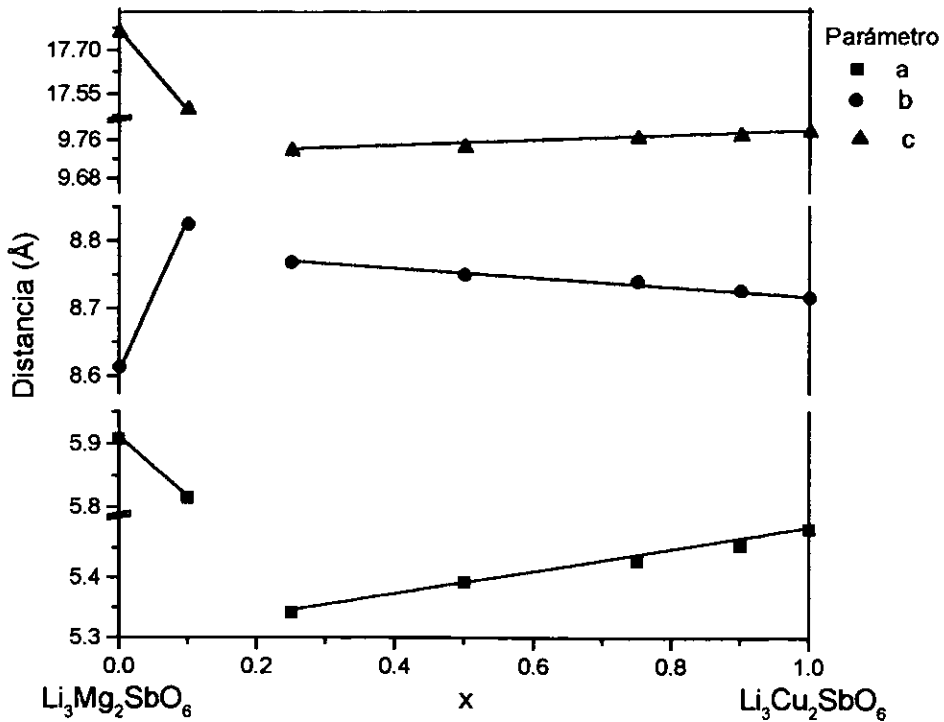


Figura 59f.- Gráfica de la Ley de Vegard para la solución sólida del sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$

- Se intentó indexar a la familia de nuevas fases Li_3MSbO_5 , $\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{y Mg}$, y al nuevo compuesto $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, con los mismos programas, además, de buscar compuesto isoestructurales a cada una de las fases, pero no se tuvo éxito. Por lo que un futuro trabajo será la obtención de estas muestras en forma de monocristales para su estudio por DRX y/o para su estudio por difracción de neutrones.

-Cabe mencionar que la determinación de las estructuras cristalinas ha permitido entender mejor la cristalografía de estos óxidos complejos de antimonio. Así por ejemplo al aumentar la concentración de cobre en la línea $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{CuO}$, que es donde se encontraron los compuestos "O" y "S" podemos observar como las cadenas infinitas de octaedros de Sb en la estructura del Li_3SbO_4 cambian a dímeros en la estructura de "O" y a octaedros aislados en la estructura de "S", permitiendo que el ion Sb^{5+} se encuentre lo más alejado posible de otros iones Sb^{5+} .

-Las gráficas de parámetros vs. composición permitieron confirmar la formación de solución sólida para todos los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$. En los casos en que uno de los componentes del sistema es $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ es posible observar una brusca discontinuidad, la cual coincide con la transición de fase de monoclinica a ortorrómbica, con lo que se confirman los límites de las regiones de las soluciones sólidas.

CAPÍTULO V

TERMOCROMISMO

De acuerdo con la técnica descrita en el Capítulo II: "Metodología", se investigó los nuevos compuestos y las nuevas soluciones sólidas sus posibles propiedades termocrómicas encontrándose que bajo el espectro visible no se observa ningún cambio, pero en la región correspondiente al ultravioleta se observaron cambios.

En esta región cerca del 89 % de la energía de las lámparas es concentrada a la longitud de onda corta de a 2537 Å, con un pico menor a 3660 Å. La longitud de onda larga se encuentra alrededor de este pico ⁽⁶⁴⁾.

Los cambios observados en algunos óxidos complejos de este trabajo se detallan a continuación.

5.1. SISTEMA BINARIO LiSbO_3 - CuO

La solución sólida de fórmula $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, $0.00 \leq x \leq 0.077$ presente en este sistema mostró termocromismo a temperatura ambiente y a temperatura del nitrógeno líquido, esta cambia del verde pálido a un amarillo ocre bajo luz ultravioleta de longitud de onda larga. Lo que se podría deber a las transiciones electrónicas de los iones Cu^{2+} y los iones Sb^{5+} .

5.2. SISTEMAS BINARIO Li_3SbO_4 - MO

Se encontró que en los sistemas:

Li_3SbO_4 - ZnO , ambos compuestos puros $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$ y $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ fluorescen a temperatura ambiente y a la temperatura del nitrógeno líquido bajo luz ultravioleta en la longitud de onda larga.

Li_3SbO_4 - MgO , solo el compuesto reportado anteriormente $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$, presenta fluorescencia a la temperatura del nitrógeno en la longitud de onda larga del ultravioleta.

Li_3SbO_4 - CaO , el compuesto nuevo $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, también fluoresce solo que a temperatura ambiente y en la longitud de onda corta. A la temperatura del nitrógeno no ocurre este fenómeno.

Solo los sistemas donde $M = \text{Zn}, \text{Mg}$ y Ca ; los compuestos que constituyen estos sistemas fluorescieron, esto podría deberse a las transiciones electrónicas tanto de estos elementos como del antimonio.

5.3. SISTEMAS $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$

En estos sistemas, el fenómeno de termocromismo con mayor intensidad se presentó en la solución sólida parcial del sistema $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ - $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$, en la composición de $x = 0.75$, de color blanca cambia a un color rosa intenso a la temperatura del nitrógeno y bajo luz ultravioleta en el intervalo de longitud de onda corta.

Es interesante notar que solo la solución sólida que cristaliza en el sistema monoclinico fluoresce, con lo que se puede concluir que el tipo

de estructura cristalina, también influye en los cambios de color que sufren las sustancias.

En este trabajo se realizaron las pruebas para observar si los nuevos óxidos presentan el fenómeno de termocromismo. El identificar que lo causa, sus condiciones óptimas, así como su posible uso como por ejemplo sensores de temperatura, es uno de los siguientes trabajos a realizar.

Cabe decir que los demás compuestos y soluciones sólidas no presentaron este tipo de comportamiento.

CONCLUSIONES

Con el estudio del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Sb}_2\text{O}_5 - \text{CuO}$ fue posible elaborar su diagrama de fases ternario. En este sistema es relevante la presencia de tres compuestos: $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ y la nueva fase $\text{LiCu}_4\text{SbO}_7$. Se determinaron cinco triángulos y ocho líneas de compatibilidad dentro de este sistema.

La obtención de monocristales de Li_3SbO_4 y $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ permitió la redeterminación y la determinación, respectivamente, de sus estructuras cristalinas por difracción de rayos x. La estructura cristalina de $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ fue determinada de material policristalino siguiendo el refinamiento de Rietveld. Estas tres estructuras mantienen una correlación muy estrecha ya que a medida que se aumenta la concentración de iones Cu^{2+} , las cadenas de octaedros $[\text{SbO}_6]$ en Li_3SbO_4 se fraccionan para formar dímeros de $[\text{SbO}_6]$ en $\text{Li}_3\text{CuSbO}_5$ y octaedros aislados en $\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$.

Un aspecto preponderante es la formación de la solución sólida de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, en el intervalo de concentraciones de $0.0 < x \leq 0.077$ comparable a las soluciones sólidas formadas por los óxidos de LiNbO_3 y LiTaO_3 con diversos cationes M^{2+} . Estas soluciones son de una importancia enorme en la industria electrónica. El estudio de la solución sólida $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, y la exploración de sus propiedades es una tarea muy interesante que se plantea para una futura investigación. En este trabajo se encontró que presenta el fenómeno de termocromismo a la temperatura del nitrógeno líquido.

En los sistemas $\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MO}$, a la composición $x = 0.20$ y a la temperatura de $1100\text{ }^\circ\text{C}$ se encontró una familia de nuevas fases según lo demuestran los resultados de DRX: $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{MgSbO}_5$, $\text{Li}_3\text{NiSbO}_5$ y $\text{Li}_3\text{CoSbO}_5$. El estudio de su estructura se está realizando a partir del crecimiento de monocristales. La fase $\text{Li}_3\text{ZnSbO}_5$ fluoresce bajo la luz del UV en longitud de onda larga.

En el estudio de las composiciones a $x = 0.33$, con tratamiento térmico de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, se sintetizaron las nuevas fases $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ (Q), $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$, fue notorio comprobar que el arreglo de sus átomos es diferente y pueden exhibir el fenómeno de polimorfismo dependiendo de las condiciones experimentales de síntesis. De estas fases se logró indexar los óxidos de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{SbO}_6$ en el sistema monoclinico y el ortorrómbico respectivamente. Los óxidos $\text{Li}_3\text{Zn}_2\text{SbO}_6$ y $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ fluorescen al irradiarse con luz UV en longitud de onda larga a bajas temperaturas.

A la concentración de $x = 0.42$ con un tratamiento térmico se encontró el nuevo compuesto $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$, el cual fluoresce a temperatura ambiente en la radiación de longitud de onda corta del UV.

Se encontró en el sistema con manganeso una solución sólida de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, en el intervalo de concentraciones de $0.0 < x \leq 0.035$, la cual al igual que la solución sólida de $\text{Li}_{1-x}\text{Cu}_{3x}\text{Sb}_{1-x}\text{O}_3$, será estudiada en un futuro próximo. Además de otras soluciones sólidas de Li_2MnO_3 con las cuales se comprobó que el ion Mn^{2+} se oxidaba principalmente a Mn^{4+} .

El estudio de los sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ reveló un comportamiento muy homogéneo en la formación de las soluciones

sólidas entre ambos componentes: existe miscibilidad completa cuando los dos óxidos de los extremos pertenecen al mismo sistema cristalino; se presenta la formación de soluciones sólidas parciales si los componentes tienen diferentes sistemas cristalinos. La solución parcial de fórmula $\text{Li}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{SbO}_6$, con celda unitaria monoclinica manifiesta el fenómeno de termocromismo, con el cambio de un color blanco a otro de color rosa intenso, a la temperatura del nitrógeno líquido

El estudio cristalográfico de las soluciones sólidas parciales se realizó a través de la asignación de índices para todas las composiciones sintetizadas y el cálculo posterior de los parámetros de red de cada una de las celdas unitarias correspondientes a las composiciones.

La construcción de los diagramas de fases de todos los sistemas fue posible por el extenso estudio de las condiciones de síntesis, las estabilidades térmicas para cada una de las fases nuevas descubiertas, etc.

Todas las fases nuevas así como las soluciones sólidas descubiertas en este trabajo se encuentran bajo estudio de sus propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Marcus Paul, Mitsuharu Tabuchi, A. R. West; Chem. Mater.; **9**; 3206-3214; 1997;
2. Hauck; Z. Naturforsch; Anorg. Chem. Org. Chem.; **24**; 1667; 1969
3. G. Blasse; J. Solid state Chem.; **72**; 77; 1988
4. Diccionario de la lengua española; Real Academia Española; Vigésima primera edición; Madrid España; 1992
5. Glenn C. Mather, R. I. Smith, J. M. S. Skakle, J. G. Fletcher, María A. Castellanos R., M. Pilar Gutiérrez, A. R. west; J. Mater. Chem.; **5**(8); 1177-1182; 1995
6. H. Bourset, P. Salles, J.-M. Savariault; Solid State Ionics; **106**; 315-320; 1998
7. H. Watelet, J.-P. Besse, G. Baud, R. Chevalier; Mat. Res. Bull.; **17**; 863-871; 1982
8. R. D. Shannon Acta Cryst. **A32**, 751; 1976
9. G. Blasse; J. Inorg. Nucl. Chem.; **26**; 1191-1199; 1964
10. Jenkins R. (Principal Scientist). Joint Committee on Powder Diffraction Standars. International Centre for Diffraction Data; Pennsylvania: JCPDS-ICCD; 1999
11. Marigold Linton; Manual simplificado de estilo para la preparación y redacción de artículos de psicología, pedagogía y literatura; Ed. Trillas, Mex; 1978
12. N.N. Greenwood, A. Earnshaw; Chemistry of the Elements; Pergamon Press. Second Edition; 1998

13. A. F. Wells; *Structural Inorganic Chemistry*; Oxford Science Publication; 1986
14. F. A. Cotton, G. Wilkison; *Advanced Inorganic Chemistry*; Wiley Interscience Publication; 1988
15. Mackay K. M., Mackay R. A.; *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*; Ed. International Texbook company Limited, London; 1986
16. T. Oi, M. Endoh, M. Narimoto, M. Hosoe; *Journal of Materials Science*; **35**; 509-513; 2000
17. Raymonde Franck; *Thermochim. Acta*; **1**; 261-271; 1970
18. Maja Edstrand, Nils Ingri; *Acta Chem. Scand.*; **8(6)**; 1021-1031; 1954
19. J. L. Fourquet, P. A. Gillet, A. Le Bail; *Mat. Res. Bull.*; **24**; 1207-1214; 1989
20. Bertrand Marrot, Chantal Brouca-Cabarrecq, Alain Mosset; *J. Mater. Chem.*; **6(5)**; 789-793; 1996
21. G. Blasse; *J. Inorg. Nucl. Chem.*; **27**; 2117-2119; 1965
22. J. M. S. Skakle, María A. Castellanos R. Sonia Trujillo T., Susan M. Fray, A. R. West; *J. Mater. Chem.*; **6(12)**; 1939-1942; 1996
23. C. Greaves, S. M. A. Katib; *Mat. Res. Bull.*; **24**; 973-980; 1989
24. M. Elmina Lopes, C. Kirk, S. M. Blake, J. Marr, A. R. West; *Chem. Commun*; 1951-1952; 2000;
25. M. Castellanos, A. R. West; *J. Appl. Cryst.*; **15**; 116-119; 1982
26. C. Greaves, S.M.A. Katib; *Mat. Res. Bull.*; **25**; 1175-1182; 1990
27. M. Castellanos, M. P. Gutiérrez; *XXVIII Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada*; 1992

28. M. A. Castellanos, Ma. del Pilar Gutiérrez A.; IV Congreso Iberoamericano de Q. Inorgánica ; 1993
29. Gutiérrez A. M. Pilar; Tesis de Maestría; Fac. Química, UNAM; 1995
30. Glenn C. Mather, Anthony R. West; Journal of Solid State Chemistry; **124**; 214-219; 1996
31. Vega G. Marina; Tesis de Maestría; Fac. Química, UNAM; en proceso
32. David R. Lide (Editor in Chief); CRC Handbook of Chemistry and Physics; 81st edition 2000-2001; CRC Press LLC
33. A. R. West; Solid State Chemistry and its Applications; John Wiley and Sons Ltd.; 1984
34. Ralph W. G. Wyckoff; Crystal Structures, Vol 1; Robert E. Krieger Publishing Company; 1982
35. Glenn C. Mather, Christian Dussarrat, Jean Etourneau, A. R. west; J. Mater. Chem.; **10**; 2219-2230; 2000
36. D. M. Adams; Inorganic Solids, An Introduction to Concepts in Solid State Structural Chemistry; John Wiley and Sons.; 1974
37. Anthony R. West; J. Mater. Chem.; **3**(5); 433-440; 1993
38. P. Quintana O.; Cuadernos de Posgrado 1, Quim. Inorg. 1; Fac. de Química, UNAM; 140-152; 1981
39. Levin Ernest M., Robbins Carl R., McMordie Howard F.; Phase Diagrams for Ceramics; American Ceramic Society; 1964
40. Bergeron Clifton G.; Introduction to phase Equilibria in Ceramic; American Ceramic Society; 1984

41. Hummel Floyd A.; Introduction to phase Equilibria in Ceramic Systems; New York; 1984
42. Maria A. Castellanos, A. R. West; J. C. S. Faraday; **76**; 2159-2169; 1980
43. Ron Jenkins, Robert L. Zinder; Introduction to X-ray powder diffractometry; Ed. Wiley Interscience; 1996
44. María A. Castellanos R.; Cuadernos de Posgrado 29; Fac. Quim. UNAM; 21-43; 1990
45. Cullity B. D.; Elements of X ray diffraction; Addison Wesley Publishing Company Inc.; 1979
46. Nuffield E. W.; X ray Diffraction Methods; Ed. John Wiley & Sons. Inc.; 1966
47. Chandi Pariya, Fen-Ling Liao, Sue-Lein Wang, Chung-Sun Chung; Polihedron; **17(4)**; 547-554; 1998
48. Kozo Sone, Yutaka Fukuda; Inorganic Thermochemistry; Springer-Verlag; 1987
49. Marcus Paul, Alan V. Chadwick, Anthony R. West; J. Mater. Chem.; **5(7)**, 1043-1047; 1995
50. M. A. Castellanos R., S. Trujillo T., J. M. S. Skakle, A. R. West; Mat. Res. Soc. Symp. Proc.; **453**; 159-164; 1997
51. Sonia Trujillo T., Silvain Bernès, María A. Castellanos R.; Journal of Solid State Chemistry; **156**; 321-324; 2001
52. J. M. S. Skakle, M. A. Castellanos R., S. Trujillo T., A. R. West; Journal of Solid State Chemistry; **131**; 115-120; 1997
53. G. Blasse; Z.anorg. Allg. Chem.; **326**, 44-46; 1963

54. Toda K., Takahashi M., Teranishi T., *J. Mater. Chem.*; 9; 799-803; 1998
55. Shiro Shimada, K. J. D. Mackenzie; *Thermochimica Acta*; 56 73-82; 1982
56. C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti; *Fundamentals of Crystallography*; IUCr, Oxford University Press; 1992
57. Sylvain Bernès, Sonia Trujillo T., María A. Castellanos R.; *Acta Cryst. C57*, 883-884; 2001
58. I.D. Brown, *Chem. Soc. Rev.*; 7; 359; 1978
59. I.D. Brown; *Structure and Bonding in Crystals*; Vol. 2; editors M. O'Keeffe, A. Navrotsky; Academic Press; 1981
60. P. A. Cox; *The electronic structure and chemistry of solids*; Oxford University Press; 1987
61. Eric Dowty; "Atoms 5.0.1"; 1999
62. C. Boudias, D. Monceau; "CaRIne Crystallography 3.1"; 1998
63. R. B. Von Dreele, A. C. Larson; "GSAS"; 2001
64. Sterling Gleason, M.A.; *Ultraviolet Guide to Minerals*; 1960

APÉNDICE A

TRATAMIENTOS TÉRMICOS

En este apéndice están contenidas las Tablas de los tratamientos térmicos de las composiciones sintetizados en esta investigación.

T \equiv CuO, C \equiv Cu₂O, Cu₄ \equiv Cu₄SbO_{4.5}, W \equiv LiCu₄SbO₇,
S \equiv Li₃Cu₂SbO₆, O \equiv Li₃CuSbO₅,

LiSbO₃-CuO

Fracción Mol (x) Li _{1-x} Sb _{1-x} Cu _{3x} O ₃	Intervalo de Temperatura	Análisis DRX
0.0017	800-1100	LiSbO ₃ ss
0.017	800-1050	LiSbO ₃ ss
0.035	800-1100	LiSbO ₃ ss
0.055	800-1000	LiSbO ₃ ss
	1025-1100	LiSbO ₃ ss + W
0.076	800-1000	LiSbO ₃ ss
	1025-1100	LiSbO ₃ ss + W
0.125	800-900	LiSbO ₃ + T
	950-1025	LiSbO ₃ + W
0.181	800-900	LiSbO ₃ + T
	925-1000	LiSbO ₃ + W
	1025-1100	LiSbO ₃ + W + Cu ₄
0.250	800-900	LiSbO ₃ + T
	925-1000	LiSbO ₃ + W
	1025-1100	LiSbO ₃ + W + Cu ₄
0.333	800-950	LiSbO ₃ + T
	975	LiSbO ₃ + W
	1000-1100	LiSbO ₃ + W + Cu ₄
0.400	800-925	LiSbO ₃ + T
	950	LiSbO ₃ + W
	975-1100	LiSbO ₃ + W + Cu ₄
0.437	800-900	LiSbO ₃ + T
	950	LiSbO ₃ + W
	975-1100	W + Cu ₄
0.500	800-900	LiSbO ₃ + T

	950 975-1100	LiSbO ₃ + W W + Cu ₄
0.571	800-900 925 975-1100	LiSbO ₃ + T W W + Cu ₄
0.653	800-900 950-1000	LiSbO ₃ + T W + T + Cu ₄
0.750	800-950 975-1000	LiSbO ₃ + T W + T + Cu ₄
0.863	800-950 970-1000 1000 -	LiSbO ₃ + T W + T + Cu ₄ W + C + Cu ₄

Líneas de compatibilidad

Fracción Mol (x) Fórmula General	Intervalo de Temperatura	Análisis DRX
Li_{1-x}SbCu_{0.5x}O₃ 0 ≤ x ≤ 1		
0.80	800-1000	LiSbO ₃ + CuSb ₂ O ₆
0.40	800-1000	LiSbO ₃ + CuSb ₂ O ₆
Li_{1-x}Sb_{1-x}Cu_{2x}O₃ 0 ≤ x ≤ 0.5		
0.33	900-1025	LiSbO ₃ + S
Li_{1-x}Sb_{1-x}Cu_{0.5x}O₃ 0 ≤ x ≤ 0.4		
0.1818	800-1050	LiSbO ₃ + O
Li_{3-3x}Cu_{2+2x}Sb_{1-0.2x}O₆ 0 ≤ x ≤ 0.14		
0.3846	800-1025	S + W
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.5 ≤ x ≤ 0.625		
0.5555	800-1500	Li ₃ SbO ₄ + Li ₅ SbO ₅
0.5882	800-1500	Li ₃ SbO ₄ + Li ₅ SbO ₅
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.625 ≤ x ≤ 0.83		
0.6667	700-1500	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃
0.6818	700-1500	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃
0.7292	700-1500	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃
0.7692	700-1500	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃
0.8036	700-1500	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.833 ≤ x ≤ 0.937		
0.8823	700-1000	LiSbO ₃ + LiSb ₃ O ₈
0.9210	700-1000	LiSbO ₃ + LiSb ₃ O ₈
Li_{2-2x}Sb_{0.4x}O 0.937 ≤ x ≤ 1.0		
0.9524	700-1000	LiSb ₃ O ₈ + Sb ₂ O ₅
0.9783	700-1000	LiSb ₃ O ₈ + Sb ₂ O ₅

Triángulos de Compatibilidad

Composición % en Mol Li ₂ O - Sb ₂ O ₅ - CuO	Intervalo de Temperatura	Análisis DRX
Li₃SbO₄ - LiSbO₃ - Li₃CuSbO₅		
6 - 3 - 1	1050-1100	Li ₃ SbO ₄ + LiSbO ₃ + O
Li₃CuSbO₅ - LiSbO₃ - Li₃Cu₂SbO₆		
47 - 24 - 29	1050-1100	O + LiSbO ₃ + S
Li₃Cu₂SbO₆ - LiSbO₃ - LiCu₄SbO₇		
3 - 2 - 5	800-1100	S + LiSbO ₃ + W
2 - 5 - 1	800-1100	S + LiSbO ₃ + W
Li₂Cu₂O₃ - Li₃Cu₂SbO₆ - CuO		
6 - 1 - 18	800-1000 1025-	Li ₂ Cu ₂ O ₃ + S + T Li ₂ Cu ₂ O ₃ + S + C
LiSbO₃ - LiSb₃O₈ - CuSb₂O₆		
17 - 66 - 17	650-1100	LiSbO ₃ + LiSb ₃ O ₈ + CuSb ₂ O ₆
1 - 3 - 1	650-1100	LiSbO ₃ + LiSb ₃ O ₈ + CuSb ₂ O ₆

Sistemas Li₃SbO₄ - MO

Fracción Mol (x) Li _{3-3x} Sb _{1-x} M _x O ₄	Intervalo de Temperatura	Análisis DRX
Li₃SbO₄ - MO, M = Zn, Mg, Ni, Co		
0.05	700-800 850-1300	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ SbO ₄ + Li ₃ MSbO ₅
0.10	700-800 850-1300	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ SbO ₄ + Li ₃ MSbO ₅
0.17	700-800 850-1300	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ SbO ₄ + Li ₃ MSbO ₅
0.20	700-900 950-1400 1400-700	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ MSbO ₅ Li ₃ MSbO ₅
0.25	700-800 850-1200 1200-1400	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ MSbO ₅ ss Li ₃ MSbO ₅ + Li ₃ M ₂ SbO ₆
0.31	700-800 800-1400	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ MSbO ₅ + Li ₃ M ₂ SbO ₆
0.33	700-900 950-1400 1400-700	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ M ₂ SbO ₆ Li ₃ M ₂ SbO ₆
0.35	700-800 950-1400	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ M ₂ SbO ₆ + MO
0.40	700-800 950-1400	Li ₃ SbO ₄ + MO Li ₃ M ₂ SbO ₆ + MO
0.95	800-1400	Li ₃ M ₂ SbO ₆ + MO
Li₃SbO₄ - CaO		
0.20	650-1000 1100 1200-1300 950	No DRX Li ₃ SbO ₄ + Li ₃ Ca ₃ SbO ₇ ? Li ₃ SbO ₄ + Li ₃ Ca ₃ SbO ₇

0.25	650-800 950	No DRX $\text{Li}_3\text{SbO}_4 + \text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$
0.33	650-1000 1100 1200-1300 950	No DRX $\text{Li}_3\text{SbO}_4 + \text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$? $\text{Li}_3\text{SbO}_4 + \text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$
0.42	650-800 950 1050	No DRX $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7$?
0.45	600-850 950	No DRX $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7 + \text{CaO}$
0.50	600-850 950	No DRX $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7 + \text{CaO}$
0.60	600-850 950	No DRX $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7 + \text{CaO}$
0.80	600-850 950	No DRX $\text{Li}_3\text{Ca}_3\text{SbO}_7 + \text{CaO}$
$\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{FeO}$		
0.20	600-900 1000-1300	No DRX $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$ ss
0.33	600-900 1000-1300	No DRX $\text{Li}_3\text{Fe}_2\text{SbO}_6$
$\text{Li}_3\text{SbO}_4 - \text{MnO}$		
0.10	700-1200	$\text{Li}_3\text{SbO}_4 + \text{Li}_2\text{MnO}_3$
0.20	800-1200	Li_2MnO_3 ss
0.33	700-1200	Li_2MnO_3 ss
0.40	700-1200	Li_2MnO_3 ss
$\text{LiSbO}_3 - \text{MnO}$		
0.00017	215-1100	LiSbO_3 ss
0.003	215-1100	LiSbO_3 ss
0.017	215-1100	LiSbO_3 ss
0.035	215-1100	LiSbO_3 ss
0.0357	215-1100	LiSbO_3 ss
0.05	800-1100	$\text{LiSbO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$
0.075	900	$\text{LiSbO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$
0.25	900	$\text{LiSbO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$
0.75	700-1200	$\text{LiSbO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$
$\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiSbO}_3$		
0.1	700-800 1000-1200	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiSbO}_3$ Li_2MnO_3 ss
0.2	700-800 1000-1200	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiSbO}_3$ Li_2MnO_3 ss
0.9	1000-1200	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{LiSbO}_3$
$\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{Li}_3\text{SbO}_4$		
0.025	1000-1200	Li_2MnO_3 ss
0.05	900-1200	$\text{Li}_2\text{MnO}_3 + \text{Li}_3\text{SbO}_4$

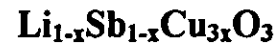
Sistemas $\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$

Fracción Mol (x) $\text{Li}_3\text{A}_{2-2x}\text{R}_{2x}\text{SbO}_6$	Intervalo de Temperatura	Análisis DRX
$\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$		A-R: Ni-Zn, Ni-Cu, Zn-Cu
0.25	800-1100	Solución Sólida Total
0.5	800-1300	Solución Sólida Total
0.75	800-1100	Solución Sólida Total
$\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$		A-R: Ni-Mg, Mg-Zn
0.25	800-1100	$\text{Li}_3\text{A}_2\text{SbO}_6$ ss
0.5	800-1300	$\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ ss
0.75	800-1100	$\text{Li}_3\text{R}_2\text{SbO}_6$ ss
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6 - \text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$		
0.10	800-1100	$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$ ss
0.25	800-1100	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ss
0.5	800-1300	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ss
0.75	800-1100	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ss
0.90	800-1100	$\text{Li}_3\text{Cu}_2\text{SbO}_6$ ss

APÉNDICE B

PATRONES DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS NUEVAS FASES

Tablas de datos cristalográficos de los nuevos óxidos y las nuevas soluciones sólidas sintetizados en este trabajo.



2θ [obs]	I/I _o	d [obs]	2θ [obs]	I/I _o	d [obs]
20.130	9.92	4.4076	52.518	12.88	1.7410
21.032	100.0	4.2206	54.144	1.08	1.6925
32.894	24.5	2.7206	56.021	2.39	1.6402
34.645	3.64	2.587	57.503	7.76	1.6014
36.206	7.00	2.479	60.866	3.63	1.5207
36.783	6.47	2.4414	62.999	2.79	1.4743
39.371	1.04	2.2867	63.688	6.0	1.4599
40.832	10.54	2.2082	66.024	1.63	1.4138
42.266	4.3	2.1365	67.207	0.89	1.3918
42.697	4.80	2.1159	68.818	5.55	1.3631
50.063	3.56	1.8205	69.04	3.86	1.3593
51.387	4.94	1.7766	73.181	1.54	1.2922



d [obs]	I/I _o	h k l	d [obs]	I/I _o	h k l
4.8643	100	002	2.1503	4.0	$\bar{2}$ 22
4.3589	20	020	2.1252	4.8	024
4.2960	19	$\bar{1}$ 11 *	2.0551	53.1	$\bar{1}$ 33
4.0529	33.9	111	2.0274	3.7	222
3.2456	10.4	022 003	1.9896	2.1	042
2.7542	9.8	$\bar{1}$ 13	1.9721	12.8	133
2.7200	21.3	200	1.8997	5.4	$\bar{2}$ 04
2.5051	32.1	$\bar{1}$ 31	1.7755	2.3	310 $\bar{3}$ 11

2.4699	12.1	202	1.7391	5.2	204
2.4537	25.0	131	1.7217	2.3	311
2.4342	11.3	004	1.6349	2.4	242
2.3097	2.5	132	1.6232	4.3	312
		220			006
2.2896	35.5	202	1.6153	2.1	224
2.1808	2.3	040	1.5835	7.5	135

Li₃ZnSbO₅

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.180	100.00	4.8756	54.011	1.88	1.6964
18.779	32.55	4.7215	54.343	2.78	1.6868
23.739	20.78	3.7449	54.829	2.88	1.6730
24.060	19.26	3.6958	55.993	8.04	1.6409
28.550	12.15	3.1239	56.385	3.35	1.6304
34.775	31.80	2.5776	56.543	3.90	1.6262
35.124	16.05	2.5528	56.984	4.17	1.6147
35.564	5.93	2.5222	58.398	3.19	1.5789
36.392	10.58	2.4667	58.509	2.93	1.5762
36.586	19.18	2.4540	60.384	1.84	1.5317
36.823	10.67	2.4388	61.270	12.50	1.5116
38.097	3.90	2.3601	61.570	14.42	1.5050
38.335	4.30	2.3460	62.157	13.33	1.4922
41.445	4.25	2.1769	64.440	8.52	1.4447
42.257	45.32	2.1369	65.115	5.08	1.4313
43.010	22.23	2.1012	72.581	4.13	1.3014
44.539	3.49	2.0326	73.329	3.91	1.2900
44.724	3.87	2.0246	73.677	3.35	1.2847
46.183	6.83	1.9640	74.159	2.04	1.2775
46.635	5.91	1.9460	74.570	2.70	1.2715
46.776	12.42	1.9404	77.252	3.82	1.2339
51.420	2.20	1.7756	77.735	6.61	1.2275
52.113	2.86	1.7536	78.316	3.64	1.2198

Li₃MgSbO₅

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.225	100.00	4.8636	54.544	8.00	1.6810
19.271	66.57	4.6019	54.806	6.38	1.6736

23.311	45.40	3.8128	55.183	4.67	1.6631
24.237	38.02	3.6691	55.786	6.00	1.6465
28.865	22.38	3.0905	56.360	11.58	1.6311
35.047	45.87	2.5582	56.736	6.25	1.6212
35.306	22.43	2.5400	57.085	9.24	1.6121
36.795	19.76	2.4406	57.964	6.50	1.5897
38.797	9.64	2.3191	58.409	5.81	1.5786
39.377	8.98	2.2863	60.357	4.30	1.5323
41.195	10.72	2.1895	61.066	4.74	1.5162
42.567	65.23	2.1221	61.764	28.69	1.5007
43.127	35.03	2.0958	62.022	32.71	1.4951
44.239	9.03	2.0457	62.363	19.92	1.4877
44.989	6.82	2.0133	63.988	3.79	1.4538
46.533	12.79	1.9500	64.969	13.27	1.4342
46.968	15.58	1.9330	65.465	8.63	1.4245
47.726	6.19	1.9040	66.581	3.85	1.4033
51.888	5.24	1.7606	69.898	3.03	1.3446
52.616	5.69	1.7380			

Li₃NiSbO₅

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.247	100.00	4.8578	74.896	1.87	1.2668
19.528	15.72	4.5419	78.078	4.93	1.2229
22.746	12.38	3.9061	78.257	7.82	1.2206
24.542	10.07	3.6242	78.655	4.08	1.2154
28.964	5.12	3.0802	80.942	2.85	1.1867
35.116	39.47	2.5534	81.181	2.66	1.1838
36.789	18.28	2.4410	81.619	4.08	1.1786
36.979	8.87	2.4289	88.592	2.86	1.1029
42.688	50.37	2.1163	88.930	3.53	1.0996
42.956	25.75	2.1037	89.328	2.11	1.0958
46.715	7.18	1.9428	93.405	3.45	1.0583
46.931	13.69	1.9344	94.062	2.16	1.0527
56.520	10.21	1.6269	96.667	1.84	1.0311
56.829	5.47	1.6187	103.877	3.07	0.9783
61.980	24.25	1.4960	104.871	3.29	0.9717
62.309	13.77	1.4889	108.783	5.70	0.9474
65.087	11.68	1.4319	109.354	4.25	0.9441
65.303	7.00	1.4277	109.931	2.63	0.9407
73.251	6.35	1.2911	112.019	2.94	0.9290

74.180	4.84	1.2772		112.323	2.04	0.9273
74.419	3.88	1.2737		113.098	1.56	0.9232
74.618	3.09	1.2708				

Li₃CoSbO₅

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]		2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.191	100.00	4.8726		56.231	25.18	1.6345
19.265	47.34	4.6034		56.679	22.77	1.6227
22.946	38.56	3.8726		61.580	41.10	1.5048
24.270	33.43	3.6641		62.094	29.66	1.4935
28.780	25.50	3.0994		64.648	27.02	1.4406
34.877	64.37	2.5703		64.986	24.38	1.4339
36.573	37.86	2.4549		72.706	22.01	1.2995
36.853	27.68	2.4369		73.622	22.77	1.2855
38.784	22.70	2.3199		74.093	21.39	1.2785
40.834	21.70	2.2080		77.449	21.24	1.2313
42.429	65.47	2.1286		77.777	23.60	1.2269
42.805	41.56	2.1108		78.425	20.32	1.2184
43.771	21.85	2.0664		80.340	19.25	1.1941
46.422	25.25	1.9544		81.288	19.71	1.1826
46.733	29.09	1.9421		87.956	19.17	1.1093
54.253	21.09	1.6894		88.457	20.09	1.1043
55.099	20.78	1.6654				

Li₃Ni₂SbO₆

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.254	100.00	4.8559	0 0 1	54.050	1.48	1.6952	$\bar{3}$ 1 1
19.777	11.54	4.4854	0 2 0	54.433	2.66	1.6842	$\bar{2}$ 4 1 1 5 0
20.701	14.18	4.2872	1 1 0	55.626	2.45	1.6509	$\bar{1}$ 5 1 2 4 0
23.237	10.34	3.8248	$\bar{1}$ 1 1	56.731	12.02	1.6213	1 3 2
27.041	7.03	3.2947	0 2 1	57.468	1.79	1.6022	$\bar{3}$ 1 2
31.646	4.22	2.8250	1 1 1	60.169	1.64	1.5366	$\bar{2}$ 4 2 1 5 1
32.824	1.76	2.7262	-	62.006	20.84	1.4954	$\bar{3}$ 3 1 0 6 0

35.160	53.20	2.5503	$\bar{2}$ 0 1 1 3 0	62.290	15.46	1.4893	$\bar{1}$ 3 3
36.793	25.90	2.4408	$\bar{1}$ 3 1 2 0 0	65.225	14.31	1.4292	$\bar{3}$ 3 2 3 3 0 0 6 1
36.987	8.42	2.4284	0 0 2	73.322	5.52	1.2901	$\bar{4}$ 0 1 $\bar{2}$ 6 1
40.224	1.86	2.2401	0 4 0	74.412	6.05	1.2738	2 6 0 $\bar{3}$ 3 3
40.649	2.60	2.2177	$\bar{2}$ 2 1	74.697	2.95	1.2697	$\bar{2}$ 0 4 $\bar{1}$ 1 4
42.181	2.47	2.1406	2 2 0	76.832	1.47	1.2396	2 4 2 $\bar{4}$ 2 1 1 7 0
42.817	58.62	2.1102	$\bar{2}$ 0 2 1 3 1	78.278	8.62	1.2203	$\bar{2}$ 6 2 4 0 0
44.465	2.24	2.0358	0 4 1	78.819	2.77	1.2133	0 0 4
46.900	18.02	1.9356	$\bar{1}$ 3 2 2 0 1	79.421	1.12	1.2056	$\bar{3}$ 5 2
51.417	1.72	1.7757	2 2 1	81.271	2.55	1.1828	2 6 1

Li₃Co₂SbO₆

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.764	100.00	4.7250	1 1 1	60.260	21.82	1.5345	0 2 10
19.801	31.20	4.4800	0 0 4	61.260	44.32	1.5118	5 1 5 4 2 6
22.722	32.14	3.9102	2 0 2	62.103	26.07	1.4933	0 0 12
23.510	23.57	3.7809	1 1 3	62.459	23.25	1.4857	3 3 5
29.675	23.27	3.0079	-	62.597	25.61	1.4827	0 4 0
30.892	39.94	2.8922	1 1 5	65.113	20.61	1.4314	6 0 2
31.765	24.04	2.8146	0 2 2	66.873	22.34	1.3979	5 1 7
34.791	36.79	2.5765	3 1 1	67.775	22.45	1.3815	3 1 11
36.471	35.00	2.4615	2 0 6	68.054	22.08	1.3765	3 3 7
36.669	34.48	2.4487	2 2 0	70.964	21.34	1.3270	1 1 13
39.695	27.24	2.2687	1 1 7	72.516	25.22	1.3024	5 3 1 6 2 0
41.514	43.83	2.1734	4 0 0	74.326	23.81	1.2751	5 3 3 2 2 12
42.011	23.32	2.1489	2 2 4	74.671	23.60	1.2701	2 4 6
42.944	59.06	2.1043	0 2 6	76.503	21.60	1.2441	1 3 11

46.405	22.06	1.9551	4 0 4	77.478	25.62	1.2309	4 0 12
47.403	26.02	1.9162	1 3 1	77.927	25.38	1.2249	4 4 0
49.916	23.72	1.8255	3 1 7	82.113	21.94	1.1727	1 5 1
53.199	22.03	1.7203	4 2 2	83.903	20.85	1.1522	-
53.975	24.64	1.6974	1 3 5	89.332	22.02	1.0957	3 5 1
55.244	26.35	1.6614	5 1 1	94.120	22.80	1.0522	0 4 12
55.545	22.54	1.6531	2 2 8	98.233	21.74	1.0188	5 3 11 2 2 16
56.544	23.05	1.6262	3 3 1	103.797	22.36	0.9788	6 4 6
58.681	21.36	1.5720	-	105.800	23.04	0.9657	8 2 6
59.778	23.59	1.5457	1 1 11	108.834	23.03	0.9471	4 4 12
60.028	22.80	1.5399	1 3 7	110.328	21.25	0.9384	0 6 6

Li₃Fe₂SbO₆

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.179	100.00	4.8757	44.538	30.43	2.0326
19.810	54.77	4.4780	46.868	35.24	1.9369
20.705	54.19	4.2863	51.411	27.22	1.7759
23.188	43.33	3.8327	53.651	31.41	1.7069
27.032	36.55	3.2958	54.056	29.25	1.6950
30.183	42.79	2.9585	54.595	29.38	1.6796
31.637	32.27	2.8257	55.746	31.03	1.6476
35.226	52.30	2.5457	56.463	30.75	1.6284
35.558	72.42	2.5226	56.718	34.53	1.6216
36.835	40.83	2.4381	57.200	40.01	1.6091
40.262	29.99	2.2381	60.404	30.19	1.5312
40.643	31.31	2.2180	62.111	44.60	1.4932
42.223	31.12	2.1386	62.815	45.16	1.4781
42.656	46.66	2.1178	65.179	31.95	1.4301
42.884	62.95	2.1071	65.375	33.45	1.4263
43.231	35.68	2.0910			

Li₃Ca₃SbO₇

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
18.863	39.46	4.7006	64.228	2.80	1.4490
19.621	100.00	4.5206	64.944	14.79	1.4347
27.352	38.25	3.2579	66.139	7.47	1.4116
31.146	29.41	2.8692	66.950	4.01	1.3965
32.984	68.84	2.7134	69.189	13.08	1.3567

33.440	22.94	2.6774	70.229	6.88	1.3391
34.790	8.09	2.5765	72.454	3.95	1.3034
39.851	17.04	2.2602	72.716	7.03	1.2993
40.811	7.87	2.2092	73.475	5.17	1.2877
43.365	31.97	2.0849	74.794	13.00	1.2683
44.445	33.89	2.0367	76.616	5.10	1.2426
45.996	33.55	1.9715	77.821	3.48	1.2263
47.700	7.83	1.9050	78.821	2.18	1.2133
51.417	7.32	1.7757	79.057	5.19	1.2102
51.705	7.53	1.7664	79.842	3.30	1.2003
52.664	12.16	1.7365	82.382	2.71	1.1696
54.222	19.65	1.6902	82.853	2.98	1.1641
56.453	6.24	1.6286	85.271	3.67	1.1372
57.756	9.23	1.5949	85.995	3.45	1.1295
58.905	15.49	1.5665	87.138	3.23	1.1176
59.175	4.35	1.5600	88.364	3.62	1.1052
60.064	13.52	1.5390	89.033	4.63	1.0986
62.762	6.64	1.4792			

Li_{1-x}Sb_{1-x}Mn_{3x}O₃

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]
20.141	21.73	4.4052	52.375	21.23	1.7454
20.954	100.00	4.2360	54.217	2.05	1.6904
32.852	50.16	2.7240	55.965	5.02	1.6417
34.684	7.92	2.5842	57.346	13.30	1.6054
36.192	15.05	2.4799	60.886	9.05	1.5202
36.629	7.39	2.4513	63.020	7.30	1.4738
39.368	2.47	2.2869	63.432	9.60	1.4652
40.820	20.14	2.2088	65.933	2.99	1.4156
42.109	7.84	2.1441	67.121	2.29	1.3934
42.574	7.04	2.1218	68.716	13.10	1.3649
49.992	6.91	1.8229	68.920	6.60	1.3613
51.264	11.03	1.7806	69.852	0.84	1.3454

Li₃NiZnSbO₆

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.197	100.0	4.8711	0 0 1	54.065	1.1	1.6948	1 1 3
							2 4 1

19.685	7.4	4.5061	0 2 0	54.190	0.9	1.6912	1 5 0
20.595	13.2	4.3090	1 1 0	55.335	1.5	1.6589	1 5 1 2 4 0
23.082	9.4	3.8502	1 1 1	55.539	0.9	1.6533	0 4 2
26.937	6.2	3.3072	0 2 1	56.248	4.3	1.6341	2 0 3
31.560	3.6	2.8325	1 1 1	56.556	7.9	1.6260	1 3 2
34.868	19.7	2.5710	2 0 1	56.658	3.5	1.6233	0 0 3
35.007	33.2	2.5611	1 3 0	56.995	1.0	1.6145	3 1 2
36.590	26.1	2.4539	1 3 1	57.213	0.4	1.6089	3 1 0
36.887	8.1	2.4348	0 0 2	59.903	0.9	1.5429	1 5 1
39.993	0.7	2.2526	0 4 0	60.185	0.7	1.5363	2 2 3
40.355	1.6	2.2332	2 2 1	60.599	0.4	1.5268	0 2 3
41.907	1.5	2.1540	2 2 0	61.568	14.0	1.5051	3 3 1
42.204	1.8	2.1395	0 2 2	61.732	5.9	1.5015	0 6 0
42.434	22.4	2.1285	2 0 2	61.944	11.7	1.4968	1 3 3
42.683	42.7	2.1166	1 3 1	62.169	6.1	1.4920	2 0 2
44.274	1.4	2.0442	0 4 1	63.151	0.7	1.4711	2 4 1
46.635	11.6	1.9461	1 3 2	64.681	5.2	1.4399	3 3 2
46.784	5.9	1.9402	2 0 1	64.908	9.1	1.4355	3 3 0 0 6 1
47.179	1.4	1.9249	2 2 2	65.910	0.4	1.4160	2 2 2
48.091	1.0	1.8905	1 1 2	66.668	0.4	1.4018	3 1 3
51.224	1.2	1.7820	2 2 1	67.072	0.5	1.3943	3 1 1
53.626	0.8	1.7077	3 1 1	67.423	0.4	1.3879	1 1 3

$\text{Li}_3\text{NiCuSbO}_6$

2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.207	100.0	4.8685	0 0 1	53.275	1.3	1.7181	$\bar{1}$ 1 3
20.009	20.3	4.4341	0 2 0	54.149	0.6	1.6924	$\bar{2}$ 4 1
20.707	20.9	4.2860	1 1 0	54.693	3.5	1.6769	$\bar{2}$ 0 3
22.618	25.0	3.9281	$\bar{1}$ 1 1	55.026	1.5	1.6675	1 5 0
27.183	8.6	3.2780	0 2 1	55.550	1.3	1.6530	$\bar{3}$ 1 2
32.058	8.4	2.7897	1 1 1	55.913	3.8	1.6431	$\bar{1}$ 5 1 2 4 0
34.170	19.9	2.6220	$\bar{2}$ 0 1	56.077	1.8	1.6387	0 4 2
35.449	35.7	2.5302	1 3 0	56.692	2.5	1.6224	0 0 3
35.848	1.5	2.5029	$\bar{1}$ 1 2	57.402	7.8	1.6040	3 1 0 1 3 2
36.664	34.4	2.4491	$\bar{1}$ 3 1 2 0 0	58.839	0.9	1.5682	$\bar{2}$ 2 3
36.908	9.7	2.4335	0 0 2	59.257	0.8	1.5581	$\bar{2}$ 4 2
39.923	2.4	2.2564	$\bar{2}$ 2 1	60.940	1.4	1.5191	1 5 1
40.676	2.5	2.2163	0 4 0	61.212	16.5	1.5130	$\bar{3}$ 3 1
41.176	28.5	2.1906	$\bar{2}$ 0 2	61.500	13.4	1.5066	$\bar{1}$ 3 3
42.142	5.0	2.1425	2 2 0	62.836	7.8	1.4777	0 6 0
42.340	4.2	2.1330	0 2 2	63.235	6.6	1.4693	2 0 2
43.386	55.5	2.0839	1 3 1	63.594	4.3	1.4619	$\bar{3}$ 3 2
44.895	2.0	2.0174	0 4 1	64.232	0.6	1.4489	2 4 1
46.177	2.4	1.9643	$\bar{2}$ 2 2	64.620	0.8	1.4412	$\bar{3}$ 1 3
46.387	11.2	1.9559	$\bar{1}$ 3 2	65.272	5.0	1.4283	3 3 0
47.450	5.8	1.9145	2 0 1	66.007	4.4	1.4142	0 6 1
48.739	1.4	1.8668	1 1 2	67.050	0.9	1.3947	2 2 2
51.990	1.3	1.7575	2 2 1	67.944	0.9	1.3785	3 1 1
52.956	1.8	1.7277	$\bar{3}$ 1 1	68.215	0.8	1.3737	1 1 3

$\text{Li}_3\text{NiMgSbO}_6$

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.871	100.0	4.6988	1 1 1	49.802	1.4	1.8295	3 1 3
19.939	14.6	4.4494	0 0 4	50.380	3.9	1.8098	1 3 7
22.976	18.6	3.8677	0 2 2	53.707	3.2	1.7053	2 4 2
23.614	5.2	3.7646	1 1 3	54.204	6.1	1.6908	3 1 5
30.119	1.0	2.9647	-	55.926	11.9	1.6428	0 2 10 1 5 1 2 2 8
31.100	25.9	2.8734	1 1 5	56.892	2.9	1.6172	3 3 1
31.863	7.9	2.8063	2 0 2	57.975	0.5	1.5895	1 5 3
35.158	18.5	2.5505	1 3 1	59.816	1.3	1.5449	0 4 8
36.837	22.7	2.4380	0 2 6 2 2 0	60.278	6.5	1.5342	1 1 11
38.044	1.6	2.3634	1 3 3	60.682	2.0	1.5249	2 0 10
39.977	10.4	2.2534	1 1 7	61.841	28.4	1.4991	2 4 6
40.525	1.9	2.2242	0 0 8	62.589	6.6	1.4830	0 0 12
42.047	26.4	2.1472	0 4 0	62.810	8.3	1.4783	4 0 0
42.276	6.2	2.1361	2 2 4	66.046	1.1	1.4135	0 6 2
43.170	49.3	2.0939	2 0 6	66.585	1.0	1.4033	4 0 4
43.331	5.1	2.0865	1 3 5	67.645	2.3	1.3839	1 5 7
46.952	3.2	1.9337	0 4 4	67.800	2.1	1.3811	4 2 2
47.557	7.3	1.9105	3 1 1	68.461	3.8	1.3694	1 3 11 2 4 8

$\text{Li}_3\text{Ni}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{SbO}_6$

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.253	100.0	4.8565	0 0 1	51.459	1.5	1.7744	2 2 1
19.812	10.5	4.4776	0 2 0	53.989	1.2	1.6970	$\bar{3}$ 1 1
20.730	17.1	4.2814	1 1 0	54.202	0.7	1.6909	$\bar{1}$ 1 3
23.212	12.7	3.8288	$\bar{1}$ 1 1	54.464	1.8	1.6834	$\bar{2}$ 4 1 1 5 0
27.056	7.6	3.2930	0 2 1	55.692	2.8	1.6491	$\bar{1}$ 5 1 2 4 0 0 4 2
31.683	4.7	2.8218	1 1 1	56.390 ?	1.4	1.6304	$\bar{2}$ 0 3
32.829	0.5	2.7259	-	56.520 ?	2.7	1.6269	$\bar{2}$ 0 3
35.178	37.1	2.5491	$\bar{2}$ 0 1 1 3 0	56.768	9.0	1.6204	1 3 2 0 0 3
36.591	1.2	2.4538	$\bar{1}$ 1 2	57.367	1.1	1.6049	$\bar{3}$ 1 2

36.807	18.4	2.4399	$\bar{1}$ 3 1 2 0 0	57.554	0.6	1.6001	3 1 0
36.973	4.6	2.4294	0 0 2	60.080	0.6	1.5387	$\bar{2}$ 4 2
40.233	1.2	2.2397	0 4 0	60.250	0.9	1.5348	1 5 1
40.627	2.3	2.2189	$\bar{2}$ 2 1	60.464	0.7	1.5299	2 2 3
42.212	3.4	2.1392	2 2 0 0 2 2	60.760	0.5	4.4776	0 2 3
42.651	18.7	2.1181	$\bar{2}$ 0 2	61.997	15.4	4.2814	$\bar{3}$ 3 1
42.878	41.5	2.1074	1 3 1	62.154	12.1	3.8288	0 6 0 $\bar{1}$ 3 3
43.311	0.5	2.0874	-	62.377	5.7	3.2930	2 0 2
44.197	0.2	2.0476	-	63.465	1.0	2.8218	$\bar{1}$ 5 2 2 4 1
44.499	1.8	2.0344	0 4 1	65.089	4.4	2.7259	$\bar{3}$ 3 2
46.839	8.5	1.9381	$\bar{1}$ 3 2	65.286	8.1	2.5491	3 3 0 0 6 1
46.988	4.7	1.9323	2 0 1	66.149	0.6	2.4538	2 2 2
47.436	1.8	1.9150	$\bar{2}$ 2 2	67.039	0.6	2.4399	$\bar{3}$ 1 3
48.215	1.4	1.8859	1 1 2	67.504	0.9	4.4776	3 1 1

Li₃ZnCuSbO₆

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.186	89.3	4.8741	0 0 1	52.829	2.9	1.7316	$\bar{1}$ 1 3
20.066	40.3	4.4216	0 2 0	53.844	4.6	1.7013	$\bar{2}$ 0 3
20.658	52.7	4.2961	1 1 0	54.607	3.8	1.6793	$\bar{3}$ 1 2
22.310	57.0	3.9817	$\bar{1}$ 1 1	55.165	3.7	1.6636	1 5 0
27.214	30.6	3.2743	0 2 1	55.907	7.2	1.6433	$\bar{1}$ 5 1 2 4 0
32.196	19.6	2.7781	1 1 1	56.144	4.0	1.6369	0 4 2
33.670	12.4	2.6598	$\bar{2}$ 0 1	56.609	2.3	1.6246	0 0 3
35.480	32.6	2.5281	1 3 0	57.142	1.5	1.6107	3 1 0
36.529	57.6	2.4578	$\bar{1}$ 3 1 2 0 0	57.629	6.3	1.5982	1 3 2
36.861	21.1	2.4364	0 0 2	58.006	3.6	1.5887	$\bar{2}$ 2 3
39.506	5.4	2.2792	$\bar{2}$ 2 1	58.784	1.9	1.5695	$\bar{2}$ 4 2
40.427	50.3	2.2294	$\bar{2}$ 0 2	60.702	29.8	1.5245	0 2 3 $\bar{3}$ 3 1
40.768	5.7	2.2115	0 4 0	61.137	27.1	1.5146	$\bar{1}$ 3 3
42.042	7.3	2.1474	2 2 0	62.756	3.6	1.4794	$\bar{3}$ 3 2
42.326	8.2	2.1337	0 2 2	63.036	13.6	1.4735	0 6 0

43.551	100.0	2.0764	1 3 1	63.507	14.3	1.4637	2 0 2
45.001	5.4	2.0129	0 4 1	64.430	1.6	1.4450	2 4 1
45.532	6.3	1.9906	$\bar{2}$ 2 2	65.095	3.0	1.4318	3 3 0
46.117	7.8	1.9667	$\bar{1}$ 3 2	66.198	2.9	1.4106	0 6 1
47.571	4.5	1.9099	2 0 1	67.339	1.5	1.3894	2 2 2
48.931	4.2	1.8600	1 1 2	68.009	1.6	1.3774	3 1 1
52.129	4.4	1.7531	2 2 1	68.423	1.7	1.3700	1 1 3
52.353	3.4	1.7462	$\bar{3}$ 1 1	69.676	1.6	1.3484	$\bar{2}$ 4 3

$\text{Li}_3\text{Mg}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{SbO}_6$

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.817	93.2	4.7122	1 1 1	50.160	3.6	1.8172	1 3 7
19.910	24.6	4.4557	0 0 4	53.446	7.6	1.7130	2 4 2
22.857	32.3	3.8875	0 2 2	54.075	5.9	1.6946	3 1 5
23.552	7.0	3.7744	1 1 3	55.581	9.4	1.6522	1 5 1
31.012	18.3	2.8813	1 1 5	55.770	12.3	1.6470	2 2 8
31.819	16.9	2.8101	2 0 2	56.701	3.7	1.6221	3 3 1
34.972	21.7	2.5636	1 3 1	57.632	0.6	1.5981	1 5 3
36.725	33.5	2.4451	2 2 0	59.545	2.8	1.5513	0 4 8
37.853	2.7	2.3748	1 3 3	60.115	5.0	1.5379	1 1 11
39.685	2.8	2.2694	-	60.556	4.4	1.5278	2 0 10
39.885	7.0	2.2584	1 1 7	61.565	55.8	1.5051	2 4 6
40.442	4.7	2.2286	0 0 8	62.453	12.3	1.4858	0 0 12
41.776	47.7	2.1605	0 4 0	62.677	14.9	1.4811	3 3 5 4 0 0
42.156	15.0	2.1419	2 2 4	65.593	1.8	1.4221	0 6 2
43.094	100.0	2.0974	2 0 6 1 3 5	66.468	2.2	1.4055	4 0 4
46.680	7.0	1.9443	0 4 4	67.281	2.1	1.3905	1 5 7
47.465	10.1	1.9139	3 1 1	67.641	5.3	1.3840	4 2 2
49.721	2.7	1.8322	3 1 3	68.211	3.7	1.3738	2 4 8 E-3 11

$\text{Li}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{1.5}\text{SbO}_6$

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.187	100.0	4.8739	0 0 1	54.372	1.8	1.6860	1 5 0
19.769	12.9	4.4873	0 2 0	55.423	3.1	1.6565	2 4 0 $\bar{1}$ 5 1

20.582	28.4	4.3119	1 1 0	55.606	4.5	1.6515	$\bar{2}$ 0 3
							0 4 2
22.858	16.2	3.8874	$\bar{1}$ 1 1	56.288	2.0	1.6331	$\bar{3}$ 1 2
26.988	14.4	3.3011	0 2 1	56.620	3.5	1.6243	0 0 3
31.699	6.2	2.8205	1 1 1	56.787	6.6	1.6199	1 3 2
33.321	1.0	2.6868	-	57.049	0.9	1.6131	3 1 0
34.500	16.0	2.5976	$\bar{2}$ 0 1	59.436	1.0	1.5539	$\bar{2}$ 4 2
35.084	26.7	2.5557	1 3 0	59.606	1.5	1.5498	$\bar{2}$ 2 3
36.196	4.0	2.4797	$\bar{1}$ 1 2	60.170	1.1	1.5367	1 5 1
36.528	27.9	2.4579	2 0 0	60.563	0.8	1.5276	0 2 3
			$\bar{1}$ 3 1				
36.857	8.6	2.4367	0 0 2	61.228	16.4	1.5126	$\bar{3}$ 3 1
40.097	4.2	2.2470	$\bar{2}$ 2 1	61.674	15.7	1.5027	$\bar{1}$ 3 3
41.861	31.3	2.1563	$\bar{2}$ 0 2	61.990	7.4	1.4958	0 6 0
			2 2 0				
42.149	2.8	2.1422	0 2 2	62.444	7.8	1.4860	2 0 2
42.863	59.0	2.1082	1 3 1	63.047	0.8	1.4733	$\bar{1}$ 5 2
44.414	2.7	2.0381	0 4 1	63.421	0.7	1.4655	2 4 1
46.452	9.6	1.9533	$\bar{1}$ 3 2	64.071	3.9	1.4522	$\bar{3}$ 3 2
46.692	1.8	1.9438	$\bar{2}$ 2 2	64.823	4.4	1.4371	3 3 0
46.920	5.6	1.9349	2 0 1	65.182	3.7	1.4301	0 6 1
48.263	2.2	1.8841	1 1 2	65.721	0.6	1.4196	$\bar{3}$ 1 3
51.386	2.3	1.7767	2 2 1	66.183	0.6	1.4109	2 2 2
53.193	1.0	1.7205	$\bar{3}$ 1 1	67.205	0.6	1.3919	3 1 1
53.678	0.9	1.7061	$\bar{1}$ 1 3	67.628	0.7	1.3842	1 1 3
53.967	1.0	1.6977	$\bar{2}$ 4 1				



2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.948	100.0	4.6797	1 1 1	50.656	15.7	1.8006	3 1 3
20.263	55.8	4.3790	0 0 4	53.104	10.2	1.7232	2 4 2
22.578	87.9	3.9350	0 2 2	54.516	5.2	1.6819	1 5 1
23.828	92.6	3.7312	1 1 3	55.123	4.7	1.6648	3 1 5
31.487	19.3	2.8389	1 1 5	56.594	25.6	1.6250	2 2 8
32.412	31.3	2.7600	2 0 2	57.081	5.0	1.6123	3 3 1
34.519	13.4	2.5963	1 3 1	59.147	7.0	1.5608	3 3 3
36.955	40.4	2.4305	0 2 6	59.461	4.6	1.5533	0 4 8
			2 2 0				
37.560	13.5	2.3927	1 3 3	60.833	2.7	1.5215	1 5 5
40.840	49.4	2.2078	0 4 0	61.565	58.3	1.5051	2 4 6

41.241	16.7	2.1873	0 0 8	63.306	4.3	1.4679	3 3 5
42.544	28.2	2.1232	2 2 4	63.749	8.6	1.4587	0 0 12
43.091	5.0	2.0975	1 3 5	63.995	12.6	1.4537	4 0 0
43.936	81.8	2.0591	2 0 6	66.817	1.2	1.3990	1 5 7
46.031	8.6	1.9702	0 4 4	67.899	2.6	1.3793	4 0 4
48.308	5.9	1.8825	3 1 1	68.784	7.5	1.3637	4 2 2
50.408	8.5	1.8089	1 3 7	69.192	3.6	1.3567	3 1 9

$\text{Li}_3\text{Mg}_{0.5}\text{Cu}_{1.5}\text{SbO}_6$

2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l	2 θ [obs]	I/I ₀	d [obs]	h k l
18.238	100.0	4.8604	0 0 1	52.526	7.3	1.7408	$\bar{1}$ 1 3 2 2 1
20.303	47.0	4.3705	0 2 0	52.952	4.2	1.7278	$\bar{2}$ 0 3
20.691	39.5	4.2893	1 1 0	53.608	4.1	1.7082	$\bar{3}$ 1 2
22.028	73.7	4.0320	$\bar{1}$ 1 1	55.768	2.5	1.6470	1 5 0
27.427	19.8	3.2493	0 2 1	56.291	7.9	1.6330	2 4 0
32.490	24.1	2.7535	1 1 1	56.597	5.1	1.6249	0 4 2
33.140	16.3	2.7011	$\bar{2}$ 0 1	56.786	2.4	1.6199	0 0 3
35.121	3.2	2.5531	$\bar{1}$ 1 2	57.274	3.6	1.6073	$\bar{2}$ 2 3
35.787	26.7	2.5071	1 3 0	58.219	6.8	1.5834	1 3 2
36.578	39.3	2.4546	$\bar{1}$ 3 1	58.560	2.7	1.5750	$\bar{2}$ 4 2
36.963	16.0	2.4300	0 0 2	60.370	23.9	1.5320	$\bar{3}$ 3 1
39.174	3.0	2.2978	$\bar{2}$ 2 1	61.036	22.5	1.5169	$\bar{1}$ 3 3
39.632	55.8	2.2722	$\bar{2}$ 0 2	61.964	6.1	1.4964	1 5 1
41.285	5.5	2.1850	0 4 0	62.115	4.7	1.4931	$\bar{3}$ 1 3
42.104	10.8	2.1444	2 2 0	63.846	10.3	1.4567	0 6 0
42.537	10.8	2.1236	0 2 2	64.142	10.6	1.4507	2 0 2
44.012	86.3	2.0558	1 3 1	65.178	4.2	1.4302	3 3 0
44.929	8.0	2.0159	$\bar{2}$ 2 2	67.014	3.2	1.3954	0 6 1
45.477	3.9	1.9929	0 4 1	68.044	2.0	1.3767	2 2 2
46.075	10.3	1.9684	$\bar{1}$ 3 2	68.396	2.1	1.3705	$\bar{3}$ 1 1
47.907	5.3	1.8973	2 0 1	69.050	2.7	1.3591	1 1 3
49.381	3.6	1.8441	1 $\bar{1}$ 2	69.524	2.7	1.3510	$\bar{4}$ 0 2
51.777	5.1	1.7642	$\bar{3}$ 1 1				

YO ERA EXTREMADAMENTE IDEALISTA CUANDO NIÑA, Y TODAVÍA SOY IDEALISTA HASTA UN CIERTO PUNTO. SIN EMBARGO, ENCONTRÉ QUE EN LA VIDA NO TODO ES TAN TRANSPARENTE COMO LO DESEARÍAMOS Y QUE ALGUNOS DE NOSOTROS SOMOS DEMASIADO SIMPLES. YO CREO QUE ERA UNA PERSONA MUY SIMPLE, MUY INGENUA, Y HE APRENDIDO QUE LA VIDA NO SIEMPRE ES EQUITATIVA NI JUSTA, PERO, AÚN ASÍ, SI NO ES EQUITATIVA O JUSTA, ES IMPORTANTE SEGUIR TRABAJANDO POR LO QUE CREES.

BENAZIR BHUTTO

Primer Ministra de Pakistán