

00550
18



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIOS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

Q. MARINA VEGA GONZÁLEZ

TUTOR: M. en C. MARÍA A. CASTELLANOS R.

MÉXICO, D.F.

JULIO 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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

Presidente:	Dra. Elizabeth Chavira Martínez
Vocal:	M. en C. Margarita Chávez Martínez
Secretario:	Dr. Rubén Alfredo Toscano
Primer Suplente:	Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés
Segundo Suplente:	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador

SUSTENTANTE:

Q. Marina Vega González

Tutora:

M. en C. María A. Castellanos Román

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

El presente trabajo se desarrolló de manera conjunta en:

Lab. de Rayos X de la División de estudios de Posgrado, Fac. de Química, UNAM
bajo la dirección de la M. en C. María A. Castellanos Román,

Departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Sheffield, UK, bajo la
supervisión del Dr. Anthony R. West.

Resultados parciales se han publicado en:

STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Li}_2\text{O-CoO-Nb}_2\text{O}_5$; VII International Conference on
Advanced Materials, ICAM 2001; Cancún Q. R., México del 26 al 30 de agosto de
2001.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Gracias a los proyectos y a las instituciones que me permitieron llevar a cabo mis estudios de Maestría:

Programa Alfa ALR/B7-3011/94.04-4.0034.6 por el proyecto de Ciencia e Ingeniería de Materiales Inorgánicos, especialmente Cerámicos, Cementos y Pigmentos, red de trabajo INORMATS, de la Comunidad Económica Europea por la estancia de Investigación en el Reino Unido.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

Dirección General de Estudios de Posgrado, UNAM.

Proyecto PAPIIT, IN110800, Materiales Cerámicos: Termocrómicos y Ferroeléctricos.

Gracias a todas las personas que me brindaron su apoyo técnico y profesional el cual no hubiera sido tan valioso sin el apoyo personal que siempre estuvo aunado:

A mi asesora la M. en C. María A. Castellanos Román por su invaluable asesoría profesional y gran calidad humana.

Muy especialmente al Prof. Anthony R. West por su experta asesoría y por todo su apoyo.

A la M. en C. Sonia Trujillo Tovar por toda su valiosa ayuda y asesoría a lo largo del trabajo.

Al I. Q. Manuel Aguilar Franco del IF, UNAM, por su entusiasta colaboración y ayuda en las mediciones de rayos X.

A la Q. I. Cecilia Salcedo Luna de la USAI, por todo el apoyo técnico prestado en mediciones de rayos X.

Al Dr. Sylvain Bernés por la determinación de la estructura del monocristal.

Al Q.F.B. Horacio López Sandoval por su tiempo y amable asesoría en la determinación de susceptibilidades magnéticas y espectros electrónicos.

Al I. Q. Ivan Puente por su eficiente trabajo en microscopía electrónica de barrido.

Al Dr. Alfonso Huanosta Tera por su colaboración y enseñanza en microscopía electrónica de transmisión.

A los miembros del jurado por sus aportaciones a esta versión del trabajo.

Gracias a todas las personas que me han enseñado y ofrecido tanto de la vida, como este trabajo de la química del estado sólido:

Malen, Noé, Panchis, Tines, Psicós, Fabis, Adriana, Manié, JL, JJ, S, H, M, D, G, A, I, C, E, R, etc.

ÍNDICE

	Pag.
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	5
I. ANTECEDENTES	6
• El sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$.	6
• Estructuras tipo sal gema.	14
• Diagramas de fases.	16
• Defectos en sólidos.	18
II. TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL	23
• Difracción de rayos X.	23
1. Método de Polvos.	26
2. Método de Monocristal.	26
• Refinamiento de estructuras por el Método de Rietveld.	27
• Espectroscopía electrónica.	29
• Momento Magnético.	29
• Microscopía electrónica.	30
1. MEB.	31
2. MET.	31
• Espectroscopía de impedancias AC	31
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	35
IV. RESULTADOS Y ANÁLISIS	40
SISTEMA BINARIO $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$.	

V. RESULTADOS Y ANÁLISIS	64
SISTEMA TERNARIO $\text{LiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$.	
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS	77
OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	
• Espectroscopía electrónica.	77
• Susceptibilidad Magnética.	84
• Microscopía electrónica de barrido.	86
• Microscopía electrónica de transmisión.	91
• Espectroscopía de impedancia A.C.	97
VII. CONCLUSIONES	104
VIII. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
ANEXOS	

RESUMEN

En el presente trabajo se investigó el sistema $\text{LiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$ para lo cual se comenzó por el estudio de la línea binaria $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ determinándose su diagrama de fases en atmósfera de nitrógeno. En él se encontraron tres regiones de soluciones sólidas con estructura tipo sal de roca y fórmula general $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$. La primera presentó una estructura cúbica ordenada correspondiente al Li_3NbO_4 y límites aproximados de solubilidad en el intervalo $0.00 < x \leq 0.143$ a 850°C . En el intervalo $0.077 < x \leq 0.272$ se obtuvo la segunda región de solución sólida con la estructura cúbica desordenada del CoO a una temperatura de 1100°C . A 950°C se encontró la tercera, isoestructural a $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ entre $0.272 \leq x \leq 0.333$. Un refinamiento de la estructura por el método Rietveld confirmó que la fase ortorrómbica se encuentra parcialmente ordenada. Análisis de las fases por espectroscopía electrónica y por susceptibilidad magnética confirmaron que el cobalto se encuentra en un estado de oxidación divalente. Estudios hechos por microscopía electrónica de barrido evidenciaron que los productos son fases puras. La microscopía electrónica de transmisión mostró la existencia de orden de corto alcance en las fases obtenidas a través de la presencia de difracción difusa. Medidas preliminares de conductividad por medio de espectroscopía de impedancias a.c. indicaron que las fases obtenidas presentan una pobre conductividad predominantemente de origen electrónico.

Dentro del diagrama ternario $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$ se encontró una nueva solución sólida de fórmula $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en el intervalo de $0.167 \leq x \leq 0.240$. Se propone, a través de su indexado, una estructura tetragonal primitiva. Medidas de conductividad indicaron que la fase presenta una menor conductividad predominantemente de origen electrónico.

A lo largo del presente trabajo se obtuvieron monocristales del compuesto CoNb_2O_6 siendo posible determinar su estructura cristalina por difracción de rayos X método de monocristal.

SUMMARY

Phase equilibria studies has been carried out in the $\text{Li}_2\text{O-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ system. The binary diagram of the system $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ has been determined under nitrogen atmosphere. Three solid solutions regions with the formula $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ have been obtained. The first one has a structure type of Li_3NbO_4 with solubility limits between $0.00 < x \leq 0.143$ at 850°C . In the range $0.077 < x \leq 0.272$ the second region of solid solution was obtained with the cubic structure α of CoO at 1100°C . The M phase, with formula $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, has been found as an orthorhombic unit cell. This phase forms a small region of solid solution between in the range $0.272 \leq x \leq 0.333$ at 950°C . At 1200°C and $x=0.272$, a transition to the α phase is observed, it is possible that the M phase undergoes the same transition at higher temperature. Rietveld refinement of the phase M has been carried out to confirm that the ortorrhombic cell is partially ordered. Some properties, such as conductivity measurements were tested in some representative samples of the diagram. These phases have a minor electronic conductivity.

Another new solid solution was found as part of the ternary diagram of the $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$ system. The solid solution has the formula $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ in the range $0.167 \leq x \leq 0.240$. A tetragonal unit cell is proposed for this phase. Conductivity measurements have shown a minor electronic conductivity in these phases.

The crystal structure of the compound CoNb_2O_6 has been determined by single crystal X-ray diffraction.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de nuevos materiales es un área que cobra cada día mayor importancia. Los compuestos en estado sólido han permitido el desarrollo de gran parte de la tecnología que se ha vuelto imprescindible en nuestros días.

Los diagramas de fases constituyen una herramienta de importancia invaluable en el estudio y desarrollo de nuevos materiales ya que proporcionan información sobre la estequiometría y la estabilidad en función de la temperatura de las soluciones sólidas, que son componentes de muchos de los cerámicos tan usados en la actualidad. Este tipo de sustancias son interesantes pues sus propiedades varían generalmente de manera notable con la composición. El conocimiento de la relación estequiometría-estructura-propiedad se vuelve necesario si se desea optimizar las propiedades de los materiales.

Los óxidos de litio/niobio y de litio/tántalo exhiben una gran variedad de propiedades físicas de interés tecnológico. Dispositivos electroópticos y detectores térmicos constituyen algunas de sus aplicaciones debidas a sus propiedades de ferroelectricidad (Paul, 1997, Hauck, 1969, Blasse, 1988). Los óxidos complejos con estructuras relacionadas al tipo sal de roca constituidos por metales de transición y litio sirven como cátodos de intercalación para baterías avanzadas de litio gracias a que presentan conductividad iónica (Mather et al, 1995).

Una familia de fases de fórmula $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ (M=Mg, Co, Ni y X= Nb, Ta, Sb) sintetizada recientemente (Fletcher et al, 1994), presentó un orden catiónico parcial en tres sitios octaédricos diferentes a excepción del compuesto con M=Co y X=Nb, el cual presentó un desorden total de cationes. Algunos de estos compuestos presentan propiedades dieléctricas. La conductividad iónica de la

familia no es significativa pero este tipo de estructura podría ser el precedente de nuevos conductores de iones Li^+ o conductores mixtos si se modifica su composición de manera que la formación de vacancias de litio se favorezca.

En la exploración de este tipo de compuestos se pretende contribuir al conocimiento del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ en donde se han encontrado varios óxidos con propiedades diversas que han dado como resultado su aplicación en diferentes áreas tecnológicas. En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio enfocado primordialmente a la búsqueda y caracterización de estructuras derivadas del tipo sal gema.

OBJETIVOS

- Investigar las relaciones de fases que posiblemente existen en el sistema $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ elaborando el diagrama de fases correspondiente por el método de reacción directa en estado sólido.
- Estudiar el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$ para explorar la posible formación de nuevas soluciones sólidas y nuevos óxidos.
- Caracterizar cristalográficamente las fases encontradas por difracción de rayos X, método de polvos y método de monocristal.
- Probar las propiedades conductoras de las fases encontradas por el método de espectroscopía de impedancias a.c.

I. ANTECEDENTES

I.1 EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$

Los óxidos complejos constituidos por litio y un metal de transición y que poseen una estructura relacionada a la estructura tipo sal gema, presentan gran interés tecnológico ya que pueden ser utilizados como cátodos de intercalación en las baterías avanzadas de litio.

En la búsqueda de este tipo de conductores se han investigado óxidos complejos con más de un metal de transición. Dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ se han encontrado algunos compuestos y soluciones sólidas que han presentado propiedades importantes en otros campos de aplicación.

Como punto de partida del presente trabajo se llevó a cabo una extensa investigación bibliográfica y hemerográfica para recabar información sobre todos los compuestos que pertenecen al sistema. Las fuentes consultadas fueron Chemical Database Services (CDS), Crystal Data Identification File (CDIF), Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data (JCPDS-ICDD) consultado hasta el archivo No. 51 del año 2001, la base de datos Phase Equilibria Diagrams Database versión 2.1 de la American Ceramic Society, y la base de datos del Chemical Abstracts. Los resultados de esta búsqueda se enlistan en la tabla I.1 y se resumen en un diagrama de fases ternario, figura I.1, elaborado únicamente para visualizar nuestro campo de trabajo, los componentes del diagrama no corresponden a la misma temperatura.

Línea $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$:	Línea $\text{Li}_2\text{O} - \text{CoO}$:	Línea $\text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$:	Sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$:
LiNb_3O_8	Li_6CoO_4	Co_4NbO_9	$\text{Li}_{20}\text{Co}_5\text{Nb}_{24}\text{O}_{75}$ (a)
LiNbO_3		CoNb_2O_6	$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ fase cúbica (b)
$\text{Li}_2\text{Nb}_{32}\text{O}_{81}$			
Li_3NbO_4			
$\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$			
$\text{Li}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{10}$			
Li_7NbO_6			

Tabla I.1 Compuestos del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$.

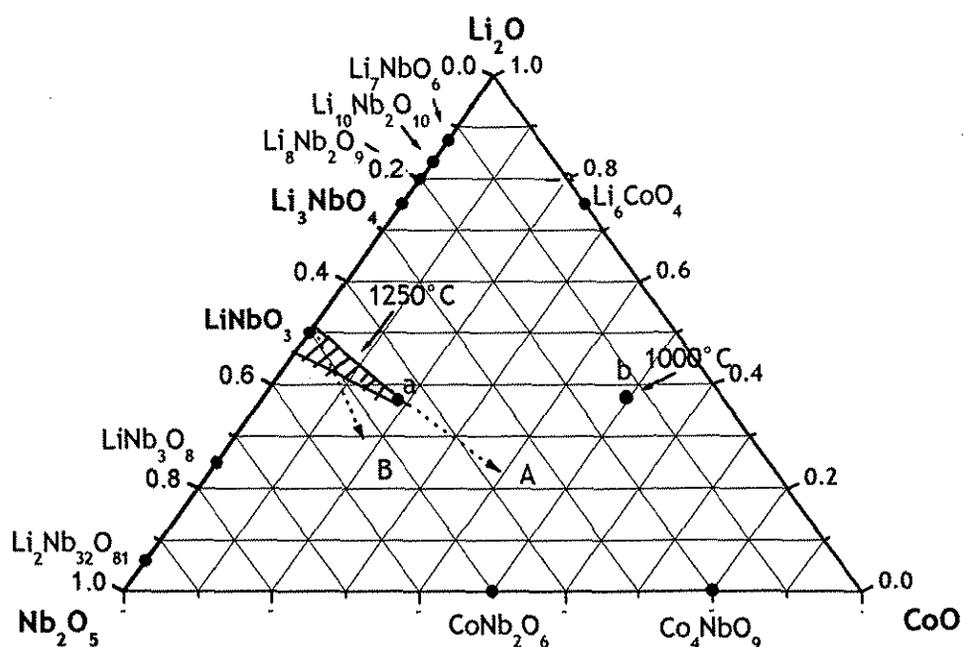


Figura I.1 Diagrama de fases ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ elaborado a partir de información bibliográfica obtenida.

A continuación se describen, de manera general, propiedades importantes de algunos de los compuestos del sistema ternario.

1.1.1 Óxido de Cobalto II, CoO

El óxido cobaltoso, CoO, es un óxido que cristaliza en el sistema cúbico y exhibe un grupo espacial $Fm-3m$ y un parámetro de red $a=4.21\text{Å}$. Como la mayoría de los óxidos de composición AX, presenta una estructura tipo cloruro de sodio. Se obtiene en forma de polvo color verde olivo por medio del calentamiento del metal en aire. Es estable en aire a temperatura ambiente y por arriba de los 900°C . Entre los 400 y 700°C puede transformarse a Co_3O_4 presentando una estructura tipo espinela en donde los iones Co^{2+} ocupan los intersticios tetraédricos y los iones Co^{3+} los sitios octaédricos (Greenwood et al, 1998, Cotton et al, 1975, Lide, 2001). Es antiferromagnético a temperaturas menores de 289 K , normalmente posee un exceso de oxígeno y es un semiconductor. Se utiliza también como pigmento cerámico.

1.1.2 LiNbO_3

El LiNbO_3 ha sido estudiado de manera muy amplia por sus interesantes propiedades ferroeléctricas, piroeléctricas, piezoeléctricas, electro-ópticas y fotoelásticas entre otras.

El LiNbO_3 se presenta en la línea binaria $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ (figura 1.1) y forma una región de solución sólida desde su composición hasta el 50% mol de Li_2O a 1250°C , volviéndose deficiente de este compuesto hasta en un 6% mol. En el sistema ternario forma dos regiones de solución sólida con el óxido de cobalto. La primera sobre la unión estequiométrica $\text{LiNbO}_3 - \text{A}$ en donde el mecanismo de sustitución es



La segunda región se encuentra sobre la "unión de Nb constante": $\text{LiNbO}_3 - \text{B}$ en donde



es el mecanismo de sustitución, los sitios de niobio se encuentran completamente ocupados por niobio y el cobalto ocupa solo los sitios de litio.

1.1.3 Li_3NbO_4

El Li_3NbO_4 ha sido objeto de varios estudios que lo reportan como un compuesto que cristaliza en el sistema cúbico (Lapitskii et al, 1954, Blasse, 1963) y presenta una transformación de fase (Reisman et al, 1958). El polimorfo de baja temperatura, $\beta\text{Li}_3\text{NbO}_4$, se presenta hasta 600°C y posee un grupo espacial $Fm-3m$ (Grenier et al, 1964). El polimorfo de alta temperatura, $\alpha\text{Li}_3\text{NbO}_4$, es también cúbico y su celda unitaria es centrada en el cuerpo a diferencia de su polimorfo β . La estructura del $\alpha\text{Li}_3\text{NbO}_4$ fue reportada por primera vez en 1964 (Grenier et al, 1964) y determinada a través de difracción de neutrones proponiéndose el grupo espacial $I23$, mismo que fue confirmado por el refinamiento de la estructura (Grenier et al, 1965).

Treinta años después la estructura del niobato de litio se determinó por difracción de monocristal (Ukei et al, 1994) corroborándose que el compuesto cristaliza formando cúmulos de Nb_4O_{16} (figura 1.2). Entre ellos se encuentra un ión litio en un sitio octaédrico coordinado a oxígenos formando así una red cúbica centrada en el cuerpo. El ión niobio se encuentra también en un ambiente octaédrico, solo que distorsionado ya que lo rodean dos tipos de oxígeno: tres de ellos O_1 , a 2.13\AA y los otros tres O_2 , a 1.85\AA . Uno de los primeros tiene por vecinos cercanos a tres iones niobio y tres iones litio; uno de los segundos tiene a cinco iones litio y un ión niobio. La estructura es de tipo sal gema.

Los datos cristalográficos obtenidos por Grenier y por Ukei son similares, sin embargo, éste (Ukei et al, 1994) propuso el grupo espacial $I-43m$ y un parámetro de red $a=8.412\text{\AA}$ para la estructura. Un mejor ajuste obtenido en el refinamiento de ésta (Ukei et al, 1996) señala a los datos de Ukei como los correctos.

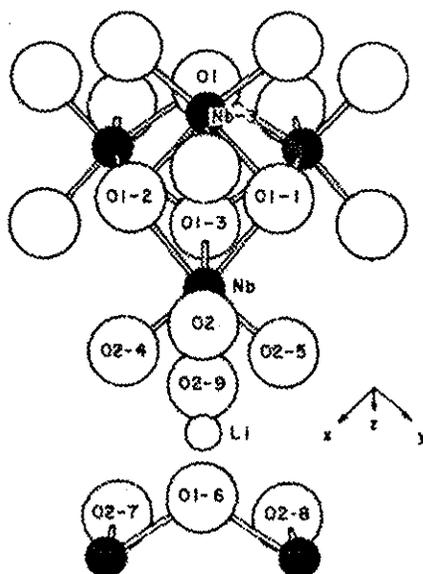


Figura 1.2 Cúmulo de Nb_4O_{16} con un ion Li^+ coordinado octaédricamente a iones O^{2-} en la estructura del $\alpha-Li_3NbO_4$ (Grenier 1964).

1.1.4 La familia de óxidos $Li_3M_2XO_6$

En un extenso estudio en sistemas similares al $Li_2O - Nb_2O_5 - CoO$ (Castellanos et al, 1982, Guitierrez, 1995, Mather et al, 1995), se encontró dentro de la línea constituida por $Li_3XO_4 - MO$ una familia de compuestos de fórmula $Li_3M_2XO_6$ en donde $M = Mg, Co, Ni$ y $X = Nb, Ta, Sb$. Algunos de ellos presentan propiedades dieléctricas. Estos nuevos compuestos tienen estructura tipo cloruro de sodio y muestran ordenamiento de cationes entre tres diferentes conjuntos de los sitios octaédricos formados por el apilamiento de capas de iones O^{2-} . La estructura del compuesto $Li_3Ni_2TaO_6$ se describe con más detalle en la sección siguiente.

Los compuestos sintetizados $Li_3Ni_2TaO_6$, $Li_3Ni_2SbO_6$, $Li_3Co_2SbO_6$, $Li_3Co_2NbO_6$, presentan un grupo espacial $Fddd$ y un sistema cristalino ortorrómbico, a excepción del compuesto $Li_3Co_2NbO_6$, cuyo sistema cristalino es cúbico (tabla 1.2). Esto despertó el interés por lo que se decidió estudiar el

diagrama de fases completo comprendido por la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$, con el fin de observar la posible formación de la fase ordenada característica de los restantes miembros de la familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$.

Compuesto	Celda Unitaria	Dimensiones Å	Volumen Å ³	Grupo Espacial	JCPDS-ICDD
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{TaO}_6$	Ortorrónica	5.802	898.688	Fddd	36-1017
		8.883			
		17.437			
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$	Ortorrónica	5.9165	901.5604	Fddd	-
		8.5715			
		17.7776			
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$	Ortorrónica	5.9073	882.643	Fddd	44-0592
		8.4259			
		17.7329			
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{NbO}_6$	Ortorrónica	5.8952	893.9715	Fddd	36-1018
		8.5588			
		17.7179			
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$	Cúbica	-	-	-	-
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{NbO}_6$	Ortorrónica	5.9069	880.8446	Fddd	45-0602
		8.4012			
		17.750			
	Cúbica	4.189	73.5074		47-483
$\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{SbO}_6$	Ortorrónica	5.908	903.7823	Fddd	36-1019
		8.614			
		17.759			
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	Ortorrónica	5.9071	880.5026	Fddd	45-0601
		8.3986			
		17.748			

Tabla I.2 Parámetros de red de la familia de óxidos con estructura tipo sal gema de fórmula $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ encontrada.

1.1.4.1 Estructura del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

El compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ tiene una superestructura tipo sal de roca, cristaliza en el grupo espacial $Fddd$ y contiene ocho unidades formulares por celda unidad. Presenta a los iones Ta^{5+} ordenados en un conjunto de sitios octaédricos (Mather et al, 2000), con átomos de Li^+ y Ni^{2+} parcialmente ordenados en tres sitios octaédricos más. Cada capa catiónica adopta el patrón ordenado que se aprecia en la figura 1.3. Cada seis capas se repite la secuencia que corresponde a la familia de planos (0 2 6) de la celda unitaria, subsecuentemente las capas de cationes están arregladas. La estructura tiene dos filas de Li^+ y una de cationes mezclados entre las capas de oxígeno empaquetadas de manera compacta. Otras fases de la familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ ($\text{M}_2\text{X} = \text{Ni}_2\text{Nb}$, Co_2Ta y Mg_2Nb) presentan también una superestructura tipo sal de roca; el orden parcial de los sitios de Li^+ y los de M^{2+} varía de acuerdo a las diferentes combinaciones de cationes.

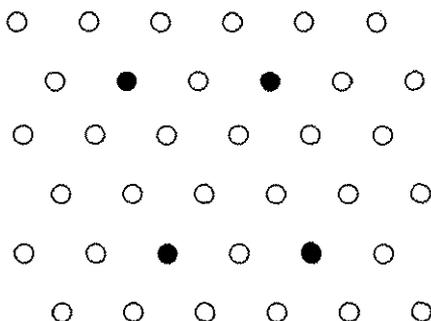


Figura 1.3 Orden catiónico adoptado entre las capas empaquetadas de manera compacta de oxígeno en $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$. Las esferas blancas representan a los cationes Li^+ y Ni^{2+} , las negras a los Ta^{5+} .

1.1.5 La familia de óxidos MNb_2O_6

La serie MNb_2O_6 , $\text{M} = \text{Ni}$, Co , Mn , Fe , ha sido objeto de varios trabajos reportados desde 1930 (Sturdivant, 1930), se ha encontrado en ella propiedades magnéticas muy interesantes. La columbita, de sistema cristalino ortorrómbico, es la estructura característica de esta familia de niobatos. En 1976 se reportó el crecimiento de cristales de la familia por el método de crecimiento por flujo (flux growth) (Wanklyn et al, 1976). El compuesto CoNb_2O_6 se obtuvo a partir de CoO y

utilizando como flujo una mezcla de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y Nb_2O_5 . Los cristales obtenidos crecieron cerca de los 0.7mm de espesor y presentaron un color azul oscuro y traslúcido. Este método de obtención de cristales ha sido empleado en trabajos posteriores.

Las características estructurales de la serie de compuestos investigadas por difracción de rayos X, método de polvos, a través de un refinamiento Rietveld en el grupo espacial *Pbcn*, se reportaron en 1977. Se determinaron los parámetros de red y la naturaleza de los enlaces Nb-O y M-O. En una estructura del tipo de la columbita, se encuentran tres tipos de átomos de oxígeno. Uno de ellos, O_t , está unido a un átomo de Nb y a dos de M; el segundo, O_b , se enlaza a dos átomos de Nb y a un M; el tercero, O_c , está enlazado a tres átomos de Nb. Por lo tanto hay tres tipos de enlace Nb-O (Husson et al, 1977):

1. Nb- O_t son enlaces terminales en donde el átomo de oxígeno está dirigido hacia cationes M^{2+} .
2. Nb- O_b son enlaces en los que un oxígeno forma un puente entre dos átomos de una cadena, el oxígeno está dirigido hacia átomos M^{2+} .
3. Nb- O_c son enlaces que forman una cadena, los átomos de oxígeno forman enlaces entre la cadena y enlazan a tres átomos de Nb.

En 1995 (Hied et al 1995) se realizaron experimentos de difracción elástica de neutrones en un monocristal del compuesto CoNb_2O_6 sintetizado también por el método flux growth según el procedimiento propuesto por Wanklyn. Estos experimentos revelaron que el compuesto tiene un comportamiento magnético complejo e interesante.

I.2 ESTRUCTURAS TIPO SAL GEMA

En general, los compuestos de composición AX adoptan la estructura tipo de NaCl o estructura tipo sal gema. El catión A, con frecuencia es un metal alcalino o un catión de la primera serie de transición, está coordinado octaédricamente por aniones X, comúnmente un óxido, sulfuro o haluro. Estos, a su vez, se encuentran coordinados por los cationes de la misma manera. Esta estructura es la única que exhibe una coordinación octaédrica regular para cationes y aniones en un orden en las tres dimensiones.

Si se considera a la estructura como un empaquetamiento cúbico compacto (ecc) de iones cloruro, los iones de sodio ocuparan todos los sitios octaédricos. La celda unitaria es un cubo centrado en las caras (F), las capas con empaquetamiento compacto de iones Cl^- son perpendiculares a una diagonal en el cuerpo del cubo en la dirección $[111]$ (West 1984).

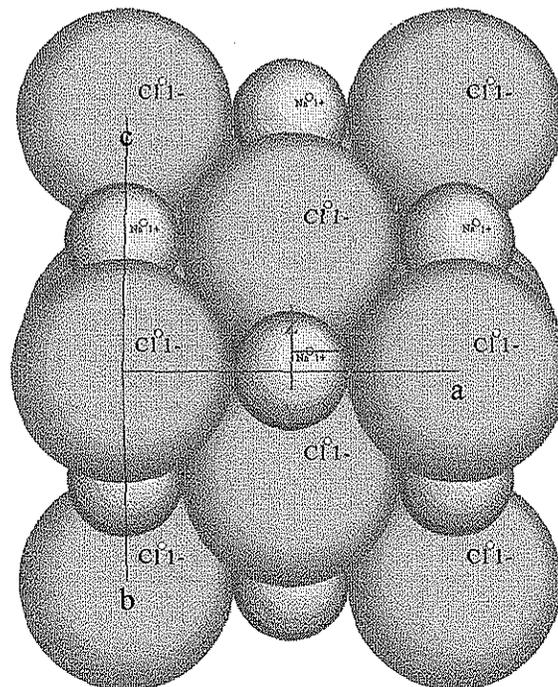


Figura. I.4 Empaquetamiento cúbico compacto para la celda unidad NaCl
(CaRineCrystallography 3.1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Si se representa a la estructura tipo sal gema en términos de una estructura poliedral, se sabe que ambos conjuntos de iones están distribuidos en octaedros adyacentes compartiendo aristas. Los iones cloruro se encuentran en las aristas mientras que los iones sodio ocupan todos los sitios octaédricos.

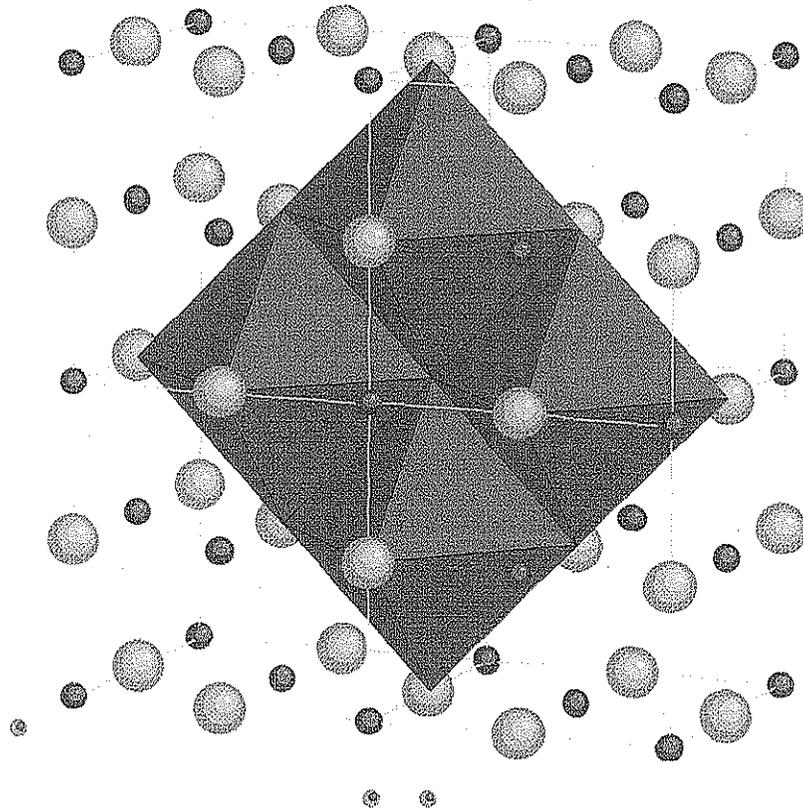


Figura 1.5 Estructura tipo NaCl en términos de estructura poliedral (CaRlineCrystallography 3.1)

Las esferas pequeñas representan a los átomos de sodio, las grandes a los átomos de cloro.

En materiales más complejos, constituidos por más de un tipo de cationes, ABX, en donde éstos ocupan el sitio del sodio de manera no aleatoria en la celda unitaria del NaCl, se presenta lo que se denomina como superestructura tipo sal de roca. Esto ocurre con mayor frecuencia cuando los dos tipos de cationes, A y B, poseen cargas diferentes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.3 DIAGRAMAS DE FASE

De manera tradicional, los diagramas de fase son gráficas en donde se vierte información sobre la composición de fases, qué mezclas de fases son compatibles, es decir, estables al estar en contacto, y cómo las fases o mezclas de fases funden o se transforman en función de la temperatura o presión (West, 1984).

Muchos de los materiales cerámicos avanzados de hoy en día, incluyendo superconductores de alta temperatura crítica, electrolitos sólidos, ferroeléctricos y otros electrocerámicos, son soluciones sólidas o fases impurificadas cuyas propiedades varían a menudo de manera sorprendentemente dramática con la composición. El conocimiento de la estequiometría de las soluciones sólidas y de su estabilidad con respecto a la temperatura (y presión) es necesario si se desea comprender la correlación existente entre estequiometría, estructura y propiedades. En el conocimiento de esta correlación, la información cristalográfica juega un papel muy importante. Un estudio cuidadoso de los diagramas de fase de sistemas que presentan soluciones sólidas puede proporcionar gran información, en particular sobre los mecanismos de formación de la solución sólida y, por consiguiente, sobre la cristalografía de los sitios de sustitución que son responsables de la formación de la solución sólida. En consecuencia, los diagramas de fase tienen una importancia creciente en la investigación y optimización de nuevos materiales cerámicos.

Para llevar a cabo el estudio de las relaciones entre fases se supone que el sistema está bajo condiciones de equilibrio, es decir, las propiedades del sistema no deben cambiar con el paso del tiempo y debe ser posible alcanzar el mismo estado por más de una forma con respecto a las variables del sistema. De manera más formal el estado de equilibrio es aquél que presenta la energía libre mínima $\Delta G \cong 0$ (Hummel, 1984).

El desarrollo de un diagrama de fases tiene su fundamento en la ecuación desarrollada por Willard Gibbs, a partir de la primera y la segunda ley de la termodinámica, y que se denomina como "*regla de las fases*" (Bergeron, 1984):

$$F + P = C + 2 \quad \text{ec. 1.3}$$

en donde F denota el número de grados de libertad o variables independientes como la temperatura, presión y composición de las fases presentes en el sistema; el número de fases presentes en el equilibrio es representado por P mientras que C es el número de componentes necesarias para describir al sistema.

En los sistemas binarios o de dos componentes, las variables independientes son la composición, la temperatura y la presión. Ésta permanece constante cuando se trata de sistemas condensados por lo que la regla de las fases se reduce a la conocida como "*regla de las fases condensadas*" (Hummel, 1984):

$$F + P = C + 1 \quad \text{ec. 1.4}$$

Los diagramas binarios se trazan considerando la temperatura como función de la composición, x-T. Los diagramas constituidos por tres componentes se dibujan como diagramas triangulares; cada vértice representa a un componente mientras que cada arista a un sistema binario. Se pueden trazar a una temperatura definida o en forma tridimensional en la que la temperatura es variable (Bergeron, 1984).

I.4 DEFECTOS EN SÓLIDOS

La mayoría de las propiedades que un material cristalino presenta, están determinadas por imperfecciones. La conductividad eléctrica y el transporte por difusión están determinados por el número y el tipo de defectos puntuales en la mayoría de los materiales cerámicos. El comportamiento eléctrico de cristales semiconductores está relacionado con imperfecciones electrónicas. Las deformaciones plásticas en metales están asociadas a las dislocaciones. Varias propiedades ópticas como el color están dadas por procesos de absorción electrónica, la emisión de las impurezas iónicas y otros defectos puntuales (Smart, 1995).

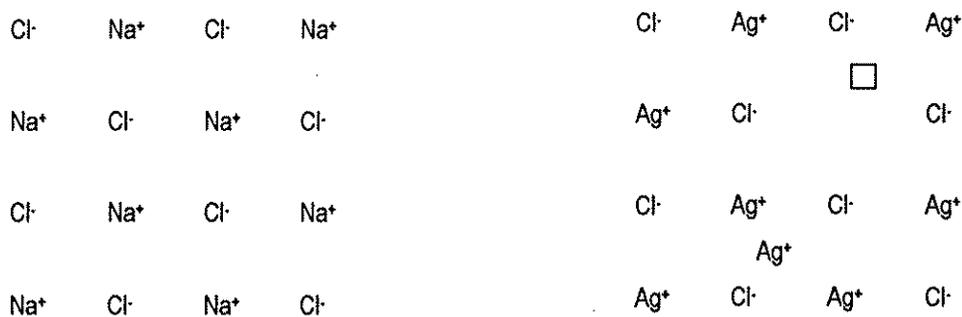
La presencia de defectos iónicos en los sólidos da origen a la conductividad iónica, mientras que la conductividad electrónica se verá favorecida por los defectos electrónicos.

Dentro de los defectos iónicos se encuentran principalmente los defectos tipo Schottky y Frenkel. El primer tipo es un defecto estequiométrico que se presenta en cristales iónicos creándose un par de sitios vacantes (vacancia catiónica y aniónica) y compensándose por la migración de iones hacia la superficie del cristal (Ragone, 1995).

Un defecto tipo Frenkel se crea cuando un ión de la red se desplaza hacia un sitio intersticial, normalmente vacío, produciendo una vacancia; es también un defecto estequiométrico.

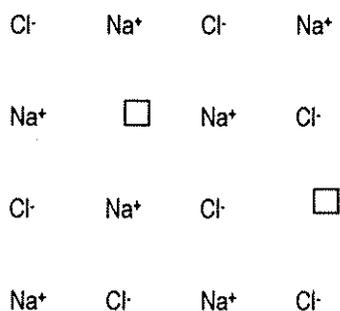
Las vacancias producidas por ambos tipos de defectos formarán, en tres dimensiones, canales de conducción de iones. Si un ión obtiene la energía suficiente, de las fluctuaciones de la red cristalina, para pasar de un sitio a otro de la red se producirá un movimiento iónico. Si se conoce la relación de iones móviles con respecto a la fracción de ocupación de los sitios de la red cristalina es posible tener una idea de la capacidad de conducción de un sólido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Cristal ideal, T=OK

Defecto Frenkel



Defecto Schottky

Figura 1.6 Defectos iónicos en cristales.

I.4.1 INCORPORACIÓN DE UN SOLUTO

Otro tipo de defectos en cristales lo constituyen la formación de soluciones sólidas. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que tiene una composición variable (West, 1984). Frecuentemente las propiedades de los materiales, como la conductividad y el ferromagnetismo entre muchas otras, son modificadas cambiando su composición. Cualquier solución sólida puede ser clasificada, de acuerdo a su cristalografía, en dos principales tipos:

- 1) Intersticial.
- 2) Substitucional
 - Al azar
 - Ordenada

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

I.4.1.1 Solución sólida intersticial.

Los solutos pueden entrar en un cristal de manera intersticial sólo si el tamaño del soluto es muy pequeño comparado con el del disolvente, de esta manera el soluto puede ocupar los intersticios de la red sin causar mucha distorsión. En la solución sólida intersticial la especie introducida ocupa un sitio que se encuentra normalmente vacío en la estructura cristalina, de esta manera ningún átomo o ión de la red original es desplazado de su lugar.

I.4.1.2 Solución sólida sustitucional.

Los solutos pueden entrar en un cristal acomodándose en la red de forma aleatoria dando lugar a una solución sólida sustitucional. En ésta, el átomo o ión que se introduce reemplaza directamente a un átomo o ión de la misma carga en la estructura anfitrión. Este tipo de solución sólida se caracteriza por el incremento o decremento del volumen de la celda dependiendo del tamaño del soluto en relación con el del átomo que reemplaza. En soluciones sólidas continuas, de sales iónicas, el parámetro de red es directamente proporcional al porcentaje atómico del soluto presente. Esta relación es conocida como ley de Vegard y no se obedece estrictamente (Cullity, 1979). Cuando el parámetro de red es mayor al esperado, se dice que la ley de Vegard presenta una desviación positiva, lo que puede deberse a una incipiente inmiscibilidad en una aparente solución sólida homogénea (Wyckoff, 1982, Castellanos, 1980). Si los parámetros de red son menores a los esperados se habla de una desviación negativa de la ley de Vegard y puede ser evidencia de una interacción netamente atractiva entre iones diferentes del sistema, si son lo suficientemente fuertes pueden dar lugar a la formación de una superestructura (Wyckoff, 1982, Castellanos, 1980).

I.4.1.2.1 Solución sólida sustitucional ordenada, transformaciones orden-desorden.

En la mayoría de las soluciones sólidas sustitucionales, los átomos del soluto y del disolvente se encuentran ocupando de manera aleatoria los sitios atómicos de la red. Existen soluciones sólidas en las que este tipo de arreglo estructural se da únicamente a elevadas temperaturas. Cuando estas soluciones se enfrían por debajo de cierta temperatura crítica, T_c , los átomos del disolvente se acomodan de una manera ordenada, periódica en un conjunto de sitios atómicos, mientras que el soluto hace lo mismo en otro conjunto de sitios. Se dice entonces que la solución sólida está

ordenada o que posee una superred. Si este arreglo periódico de los átomos persiste sobre una gran distancia en el cristal se dice que existe orden de largo alcance (Cullity, 1979).

El cambio en el arreglo atómico, que ocurre cuando una fase se ordena, produce que un gran número de propiedades químicas y físicas también cambie, por lo que la existencia de orden de largo alcance puede detectarse por medio del cambio en las propiedades de la muestra. Sin embargo, la única evidencia concluyente para una transformación orden-desorden es un cambio en el patrón de difracción de rayos X de la sustancia.

1.4.1.2.2 Orden de corto alcance y cúmulos.

El orden de largo alcance desaparece arriba de la temperatura crítica, T_c , y la distribución atómica se vuelve aleatoria en mayor o menor medida, pero no se alcanza una distribución aleatoria perfecta. Existe una tendencia a que átomos diferentes se encuentren como vecinos cercanos. Esta condición es conocida como orden de corto alcance (Cullity, 1979).

En general, una solución sólida que exhibe orden de largo alcance bajo cierta temperatura exhibe algo de orden de corto alcance arriba de esa temperatura. Arriba de la T_c , el grado de orden de corto alcance decrece conforme la temperatura se incrementa. Un hecho interesante acerca del orden de corto alcance es que se ha encontrado que existe en soluciones sólidas que no experimentan orden de largo alcance a bajas temperaturas.

Otra posibilidad de arreglo aleatorio en una solución sólida es que átomos similares se encuentren como vecinos cercanos, es decir, se forman cúmulos o clusters. Todas las soluciones sólidas reales probablemente exhiben orden de corto alcance o la formación de cúmulos en mayor o menor medida debido a que están compuestas de átomos diferentes con fuerzas particulares de atracción o repulsión operando entre ellos (Cullity, 1979).

A partir de estos tipos básicos, una gran variedad de mecanismos más complejos de formación de soluciones sólidas pueden derivarse. Es posible que se presenten juntos los mecanismos de

formación de soluciones sólidas intersticial y sustitucional a través de la introducción de iones con diferente carga a los de la estructura original.

I.4.2 Notación Kröger-Vink

La notación denominada *Kröger-Vink* (Yet-Ming Chiang 1997) constituye una notación estándar usada para la descripción de defectos en materiales iónicos. En ella un defecto estará determinado por tres partes. La parte principal de la notación identifica el tipo de defecto: "V" si se trata de una vacancia o el símbolo de un átomo cuando se trata de un ión, por ejemplo "Na". Un subíndice indicará el sitio que el defecto ocupa, puede ser el lugar de un átomo propio de la red original o uno intersticial "i". Un superíndice denota la *carga efectiva* (o carga relativa) del defecto sobre la red del cristal perfecto. Así, un punto (·) representa una carga positiva mientras que una comilla (') significa una carga negativa; la neutralidad se denota por una x.

Así: V_{Na}' es una vacancia en un sitio de sodio.

$Al_i^{\cdot\cdot}$ es un ión aluminio en un sitio intersticial.

Ni_{Mg}^x es un ión Ni^{2+} en un sitio de Mg^{2+} .

II TÉCNICAS DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL

II.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Desde su descubrimiento, en 1895 por Roentgen, los rayos X han sido utilizados con diversos fines; muchos y muy variados dispositivos basados en su uso han sido desarrollados y se usan en diversas áreas de la ciencia así como en la medicina. La difracción de rayos X es la técnica básica para llevar a cabo el seguimiento de una reacción química en estado sólido así como para la identificación de fases cristalinas.

Al hacer incidir un haz de electrones de alta energía sobre un átomo, éste sufre el desprendimiento de un electrón de una capa externa quedando en estado excitado. La transferencia de un electrón de una capa interna al hueco producido, con su correspondiente emisión de energía en forma de rayos X, permitirá que el átomo regrese a su estado original. Los rayos X son fotones de alta energía con longitudes de onda cortas que caracterizan a cada elemento. Su intensidad es proporcional al número de átomos excitados (Castellanos 1990, West 1984, Cullity 1979).

La producción de rayos X se lleva a cabo en un dispositivo denominado "tubo de rayos X", figura II.1, constituido esencialmente por una fuente de electrones y dos electrodos. El cátodo emite electrones que viajan acelerados por un campo de alto voltaje, impuesto entre los dos electrodos, hasta el ánodo o blanco constituido principalmente por cobre, cobalto, molibdeno, plata o tungsteno. El impacto de los electrones con el blanco genera rayos X que son irradiados produciendo dos tipos de espectros: el continuo y el característico. La intensidad del primero varía de forma continua con la longitud de onda. El segundo está formado por radiaciones cuyas energías varían de manera discreta, figura II.2, se presenta después de un voltaje determinado y superpuesto al espectro continuo. Una línea de emisión característica se aísla por medio de filtros o monocromadores y se hace incidir sobre la muestra a analizar.

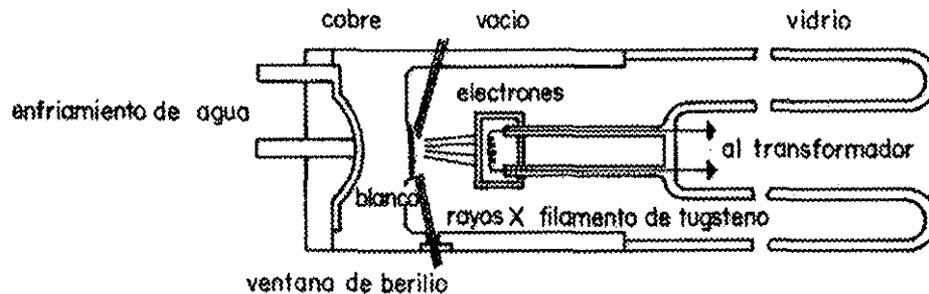


Figura II.1. Diagrama esquemático de un tubo de rayos X.

La difracción de rayos X por cristales se explica a través de la ley de Bragg. Los cristales son representados por familias de planos que actúan como espejos semitransparentes en los cuales, al incidir un haz monocromático de rayos X, se lleva a cabo el proceso de difracción, representado de manera muy adecuada por uno de "reflexión", figura II.3.

Los rayos penetran en la superficie del cristal reflejando una radiación virtualmente monocromática. La relación existente entre la longitud de onda del haz de rayos X, el ángulo de difracción θ y la distancia d entra cada serie de planos atómicos de la red cristalina está descrita por la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{ec. II.1}$$

n es un número entero que representa el orden de difracción (Castellanos 1990, West 1984, Cullity 1979).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

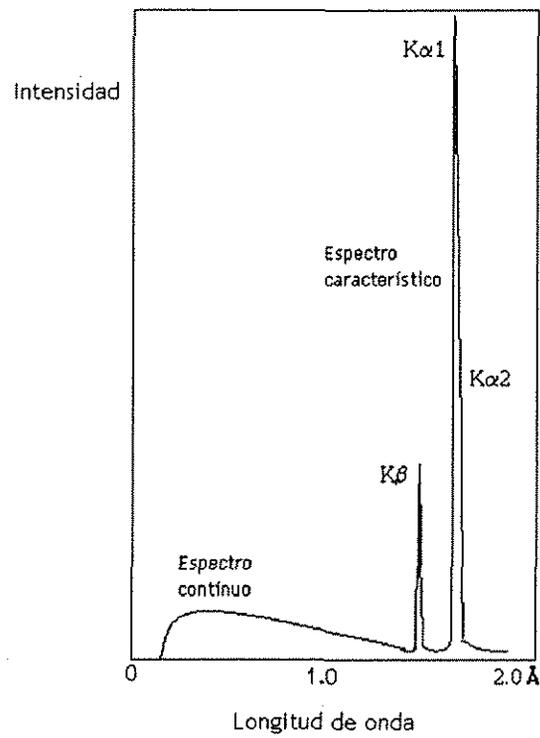


Figura II.2. Espectro continuo y característico producido por el impacto de los electrones sobre el blanco.

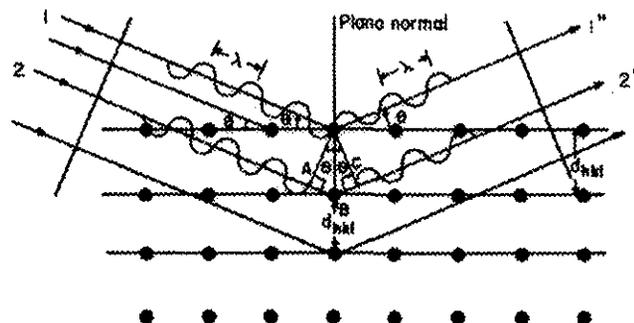


Figura II.3. Fenómeno de difracción de rayos X en un cristal.

II.1.1 MÉTODO DE POLVOS

El fenómeno de difracción puede utilizarse de varias maneras para el análisis de un espécimen. La técnica empleada dependerá de la naturaleza de la muestra y el tipo de información que se desee obtener.

El difractómetro, las cámaras de Debye-Scherrer y la de Güinier son las técnicas principalmente utilizadas cuando el problema a resolver está constituido por una muestra policristalina, es decir, en forma de polvo. La cantidad requerida de ésta es muy pequeña para el uso de cualquiera de las cámaras; el resultado del experimento es registrado en películas por lo que se pueden sobreponer varias de ellas facilitando el monitoreo de una reacción en estado sólido.

El difractómetro registra de manera excelente las intensidades de los haces difractados a través de una gráfica, por lo que no existe ambigüedad en la determinación de los valores de las intensidades. Éstas proporcionan información sobre el arreglo de los átomos en una celda unitaria.

Ambas técnicas determinan las posiciones de las reflexiones de Bragg, 2θ , con lo que se pueden conocer las distancias interplanares. Estas brindan información sobre el tipo de sistema cristalino, red de Bravais, parámetros de celda y, en ocasiones, hasta del grupo espacial.

II.1.2 MÉTODO DE MONOCRISTAL

Mucho de lo que se entiende sobre las propiedades de materiales policristalinos ha sido obtenido por estudios llevados a cabo en cristales aislados o monocristales. En 1913 Bragg determinó la estructura del NaCl, a partir de entonces se han determinado miles de estructuras de origen orgánico e inorgánico (Klug, 1974). La determinación de estructuras cristalinas es fundamental si se desea entender completamente las propiedades que un compuesto exhibe.

Uno de los métodos para la determinación de estructuras cristalinas es el de difracción de rayos X por monocristal. Para ello se requiere de un cristal de tamaño aproximado de 0.2 mm.

Se utiliza una radiación monocromática que se detecta por medio de un detector de película o un contador. La información se obtiene en forma de mapas de densidades electrónicas que

corresponden a cada átomo del compuesto. La asignación de una densidad electrónica determinada a un átomo específico resuelve la estructura y se procede a su refinamiento.

II.2 REFINAMIENTO DE ESTRUCTURAS POR EL MÉTODO DE RIETVELD

Inevitablemente, durante el análisis de una muestra policristalina cierta información se pierde debido a la orientación al azar de los cristalitos o, dicho de una manera más formal, esta pérdida resulta del traslape de picos de difracción independientes en el diagrama de polvos. La extracción de una mayor cantidad de información de éste puede llevarse a cabo usando el total de las intensidades integradas de cada uno de los grupos de picos traslapados en un refinamiento de estructuras por mínimos cuadrados. El perfil detallado de esos picos compuestos brinda la posibilidad de recuperar gran parte de la información no obtenida (Rietveld, 1969).

El método Rietveld, introducido en 1969, constituye un medio para refinar estructuras cristalinas a partir de su patrón de difracción obtenido por el método de polvos. Proporciona información cuantitativa en detalle de la estructura cristalina de las diferentes fases constituyentes de un material. Permite conocer la concentración, el tamaño promedio del cristal y las microdeformaciones en cada fase (Bokhimi, 1999).

Un diagrama de polvos es una gráfica de la intensidad, y , de las señales de difracción contra el ángulo 2θ . La técnica Rietveld consiste primordialmente en minimizar a través de mínimos cuadrados una función que involucra la suma sobre todos los puntos para los que se ha determinado el patrón de difracción, de la intensidad observada en el punto i , y la intensidad calculada para el mismo punto, y_{cl} .

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cl})^2 \quad \text{ec. II.2}$$

i representa una etapa de difracción, una distancia o una energía; $w_i = 1/y_i$.

El patrón de difracción experimental posee tres contribuciones que se toman en cuenta para modelar la intensidad calculada y_{ci} . Una se debe al equipo de difracción como arreglo experimental, otra es aportada por el ruido de fondo y la última es producida por las fases cristalinas presentes en la muestra. La siguiente ecuación representa estas tres contribuciones:

$$y_{ci} = S \sum_K L_K |F_K| \Phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad \text{ec. II.3}$$

En ella S es el factor de escala, K representa los índices de Miller $h, k, y l$ correspondientes a un pico de difracción, L_K corresponde a la polarización de Lorentz, la función que modela el perfil de los picos de difracción es Φ , P_K modela la orientación preferida de los cristales de la muestra, A es el factor de absorción mientras que F_k es el factor de estructura asociado a la reflexión de Bragg K y y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto i .

Para determinar que tan bueno es el ajuste entre los difractogramas experimental y calculado se utiliza el valor del residuo R_{wp} que se genera al minimizar la función S_y .

$$R_{wp} = (S_y / \sum W_i y_i^2)^{1/2} \quad \text{ec. II.4}$$

Es necesario que todas las partes que contribuyen al difractograma sean modeladas apropiadamente para que el valor de este residuo sea pequeño. En ciertas circunstancias este valor no refleja qué tanto los modelos propuestos para las estructuras cristalinas se están ajustando debido a que puede haber otras partes que no estén modeladas correctamente. Para tener una mejor idea de qué tan bien se está modelando una estructura cristalina se define otro residuo dado por:

$$R = \sum \left[[I_k(\text{obs})]^{1/2} - [I_k(\text{calc})]^{1/2} \right]^2 / \sum [I_k(\text{obs})]^{1/2} = R_f \quad \text{ec. II.5}$$

II.3 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

La espectroscopía electrónica es una técnica que brinda información acerca del ambiente de coordinación y del estado de oxidación del ión metálico de un compuesto, esto es, permite conocer su estructura local. La radiación o reflexión de la radiación electromagnética es registrada en función de la energía, las gráficas resultantes o espectros electrónicos indican las transiciones electrónicas características de los iones metálicos.

Los sólidos experimentan transiciones electrónicas en los niveles de energía correspondientes a la región del ultravioleta (UV), el visible (Vis) y el infrarrojo cercano (IR) del espectro electromagnético. La región del visible a la cual el ojo humano es sensible esta entre 4000 y 8000Å. La región del ultravioleta se subdivide en dos regiones espectrales. En el intervalo entre 2000 y 4000Å se localiza la región conocida como el ultravioleta cercano, mientras que la región debajo de los 2000Å es la llamada ultravioleta lejano (Rao, 1975).

Las transiciones electrónicas en los sólidos pueden deberse a varios tipos de fenómenos: la excitación de electrones en orbitales localizados como las transiciones *d-d* en los metales de transición; la excitación de los electrones del orbital de un átomo vecino, lo que se conoce como transferencia de carga; la promoción de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción en los semiconductores. La energía asociada a estas transiciones dependerá de la estructura electrónica del sólido.

II.4 MOMENTO MAGNÉTICO

Las sustancias compuestas por metales de transición con orbitales *d* parcialmente ocupados pueden exhibir una gran variedad de propiedades magnéticas que dependerán de su estado de oxidación, su configuración electrónica y su número de coordinación (Huheey et al, 1993).

Tomando en cuenta las propiedades magnéticas de los materiales, se les puede clasificar principalmente en paramagnéticos y diamagnéticos. Si se someten a un campo magnético, las sustancias paramagnéticas son atraídas por éste, mientras que las diamagnéticas son repelidas. Bajo este principio funciona una balanza de Gouy con la que es posible medir la susceptibilidad magnética de un compuesto para luego determinar su momento magnético. El momento magnético proporciona información acerca del estado de oxidación de un metal de transición.

II.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La microscopía electrónica es una herramienta muy poderosa para el análisis de materiales, permite ver en detalle muestras de tamaños muy pequeños. Dentro del estudio microestructural de una muestra, el microscopio electrónico es fundamental.

El funcionamiento de un microscopio electrónico se basa en la interacción de un haz de electrones de alta energía con los átomos de la muestra, lo que produce varias formas de radiación (Magnan, 1961, Barrio, 1982), figura II.4. Cada una de éstas proporciona cierto tipo de información, lo que da lugar a técnicas de análisis diferentes.

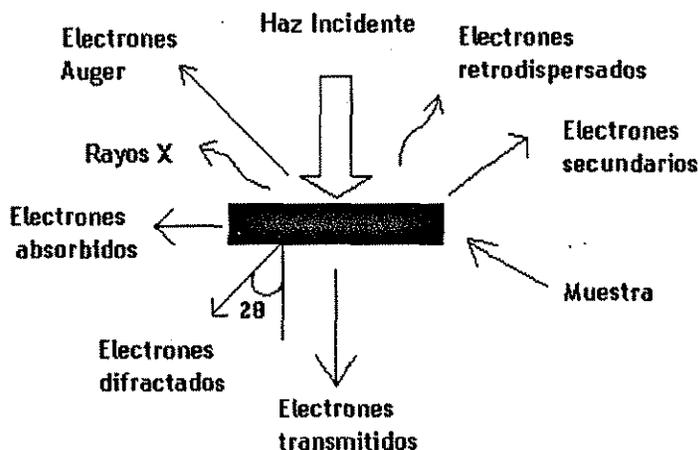


Figura II.4 Tipos de radiación producida por la interacción de un haz de electrones con una muestra.

II.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es un método muy útil en la identificación de texturas y formas de agregados. Las imágenes MEB se generan a través de la recolección de los electrones secundarios y los retrodispersados producidos en la interacción del haz con la muestra. Proporcionan información sobre la morfología, la topología, el tamaño de partícula y otras características importantes de la muestra como, por ejemplo, la pureza, es decir, es posible saber de manera cualitativa si se trata de una fase homogénea o no. La definición o resolución de la imagen es del orden de $0.01 \mu\text{m}$.

II.5.2 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

La microscopía electrónica de transmisión (MET) consiste en la formación de una imagen a partir de los electrones transmitidos y difractados, es decir aquellos que logran atravesar la muestra. Es posible obtener patrones de difracción de electrones por esta técnica los cuales proporcionan una gran cantidad de información sobre la estructura interna del material. El patrón de difracción obtenido en el microscopio electrónico es la proyección de un plano de la red recíproca, que se ve como un arreglo de puntos, los cuales representan para el caso de un material cristalino, familias de planos (Barrio, 1982).

II.6 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS AC

Los materiales cerámicos presentan un gran número de aplicaciones en las cuales sus propiedades eléctricas son de vital importancia. De los semiconductores a los dieléctricos, los cerámicos se encuentran en diversas áreas del desarrollo tecnológico y científico desempeñando papeles fundamentales. Rectificadores, fotoceldas, transistores, termistores, moduladores y detectores pertenecen al primer grupo; dentro del segundo, las porcelanas y los vidrios son usados como aislantes de alto y de bajo voltaje. Para la determinación de propiedades eléctricas en materiales

cerámicos la espectroscopía de impedancias ac (corriente alterna) constituye una técnica fundamental (McDonald, 1987).

Los defectos puntuales son los principales responsables de la conductividad eléctrica (Huanosta 1992). Los sólidos contienen este tipo de defectos a cualquier temperatura por arriba de los 0 K. La presencia de defectos iónicos origina la conducción iónica mientras que los defectos electrónicos originan la conducción electrónica, debida a la migración de electrones. Ésta es indeseable en un buen electrólito sólido.

En la mayoría de los casos es sólo un tipo de portador de carga el que predomina por lo que es posible separar a los materiales en conductores iónicos y conductores electrónicos.

La conductividad para ambos tipos de conductores esta dada por:

$$\sigma = \sum n_i e_i \mu_i \quad \text{ec. II.6}$$

en donde n_i es el número de portadores de carga, e_i es su carga y μ_i su movilidad. De estos tres parámetros depende la conductividad de un material así como de la temperatura. La conductividad aumenta con la temperatura en la mayoría de los materiales. Para los conductores electrónicos μ decrece ligeramente con la temperatura debido a las colisiones entre los electrones y los fonones en movimiento. La principal diferencia entre metales, semiconductores y aislantes radica en el valor de n y su dependencia con la temperatura.

En los conductores iónicos los átomos se mueven a través de los defectos en la red cristalina y, la movilidad en función de la temperatura está dada por:

$$\mu = \mu_0 \exp \left[-\frac{E_m}{RT} \right], \quad \text{ec. II.7}$$

en donde E_m es la energía de activación para la migración por vacancias catiónicas. La conductividad está dada por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = A \exp \left[-\frac{E_a}{RT} \right], \quad \text{ec. II.8}$$

E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta y A el factor pre-exponencial; éste involucra varias constantes incluyendo la frecuencia vibracional de los iones potencialmente móviles. En la tabla II.1, se muestran valores típicos de conductividades específicas para materiales iónicos y electrónicos (Westl, 1984).

Conducción	Material	Conductividad (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
iónica	cristales iónicos	< 10 ⁻¹⁸ – 10 ⁻⁴
	electrolitos sólidos	10 ⁻³ – 10 ¹
	electrolitos fuertes (líquidos)	10 ⁻³ – 10 ¹
electrónica	metales	10 ¹ – 10 ⁵
	semiconductores	10 ⁻⁵ – 10 ²
	aislantes	10 ⁻¹²

Tabla II.1 Valores típicos de conductividad eléctrica.

La espectroscopía de impedancias ac (corriente alterna) es una poderosa técnica para caracterizar eléctricamente a los materiales cerámicos. Involucra el análisis de la respuesta eléctrica de un material cuando un voltaje, que depende del tiempo, es aplicado a la muestra sobre un gran intervalo de frecuencias.

Usualmente, el comportamiento eléctrico de los materiales electrocerámicos está determinado por varios procesos fuertemente acoplados. Bajo condiciones favorables, con el uso de métodos a.c. es posible identificar la respuesta característica de cada región en el sistema en estudio de acuerdo al valor de la capacitancia, tabla II.2 (Irvine et al, 1990).

Capacitancia (Fcm ⁻¹)	Componente Eléctrico
10 ⁻¹²	Grano
10 ⁻¹¹ – 10 ⁻⁸	Frontera de Grano
10 ⁻⁹ – 10 ⁻⁷	Capa superficial
10 ⁻⁷ – 10 ⁻⁵	Interface muestra - electrodo
10 ⁻⁴	Reacción electroquímica

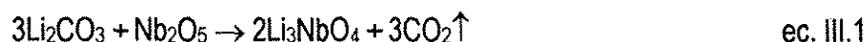
Tabla II.2 Valores típicos de capacitancia de los componentes eléctricamente activos en una celda electroquímica para cerámicos.

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 SISTEMA BINARIO.

III.1.1 SÍNTESIS DE Li_3NbO_4 .

El óxido de litio y niobio (V), Li_3NbO_4 , fue preparado por reacción directa en estado sólido (ec. III.1) entre Li_2CO_3 y Nb_2O_5 ya que no se consigue comercialmente. Los reactivos utilizados fueron de las marcas Aldrich con un 99.9% y 99.5% de pureza respectivamente.



La reacción se llevó a cabo en una lámina de oro. Se pesaron las cantidades estequiométricas de los reactivos previamente secados, se molieron y mezclaron en mortero de ágata utilizando acetona como medio dispersante. La mezcla fue calentada a 650°C durante 2 días para su descarbonatación y luego a 800°C por un período de un día y medio en atmósfera de aire. Se llevaron a cabo moliendas y pesadas de la mezcla de reacción entre cada tratamiento. Se utilizaron muflas eléctricas Lindberg calibradas en un intervalo de precisión de $\pm 25^\circ\text{C}$. Una vez caracterizado, este compuesto se utilizó para la síntesis de las composiciones del sistema binario.

III.1.2 SÍNTESIS DE LAS COMPOSICIONES DE LA LÍNEA $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$

La serie de óxidos complejos a estudiar se sintetizó, de igual forma, por reacción directa en estado sólido. El Li_3NbO_4 obtenido se mezcló con el óxido binario CoO , Aldrich de 99.99% de pureza, en cantidades estequiométricas según la composición deseada siguiendo la metodología antes citada. Las mezclas colocadas en láminas de platino se sometieron a diferentes tratamientos térmicos en

aire utilizando muflas eléctricas Lindberg calibradas, Anexo A. Las muestras fueron enfriadas rápidamente en aire una vez cumplido el tiempo e reacción. Para la síntesis de las fases en atmósfera de nitrógeno se siguió el procedimiento anterior pero se utilizó una mufla Lindberg tubular propia para hacer pasar una corriente del gas que desplazara al aire.. Con las mezclas de reacción se hicieron pastillas y se colocaron en una nave de alúmina, una vez introducida ésta en la mufla se cerró y selló con cinta de teflón, una corriente del gas utilizado se hizo pasar por un periodo de 10 minutos antes de subir la temperatura con el fin de evitar que el aire presente afectara la reacción (Anexo A). Una vez concretada la reacción se bajó la temperatura rápidamente y se esperó a que la mufla alcanzara la temperatura ambiente para entonces sacar las muestras, de esta manera el aire que entra en contacto con las pastillas no afecta ya. En todos los casos se llevó a cabo un control continuo del peso de cada muestra entre cada tratamiento térmico con el fin de detectar posibles pérdidas de masa.

III.3 SISTEMA TERNARIO.

Todas las composiciones que no pertenecen al sistema binario tales como la fase $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ y el compuesto CoNb_2O_8 se prepararon a partir de Li_2CO_3 Aldrich con una pureza del 99.9% y de los óxidos Nb_2O_5 y CoO ya utilizados. La síntesis se llevó a cabo por reacción directa en estado sólido de la manera ya descrita. Los tratamientos térmicos se describen en la sección correspondiente a cada compuesto.

III.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

III.4.1 Método de Polvos.

El monitoreo de las reacciones y caracterización de los productos se hizo por difracción de rayos X, método de polvos, para lo cual las muestras fueron molidas finamente. Se utilizó una cámara Hägg Guinier XDC-700, Philips con radiación de cobre $K\alpha_1=1.540598$, un equipo de difracción Siemens

D5000 también con radiación de cobre y un difractor de rayos X *Philips 1700* con una radiación de cobalto $K\alpha_1=1.788965$.

Para el análisis de las nuevas fases obtenidas se utilizó un equipo de transmisión de rayos X *STOE Transmission Diffractometer System (STADI P)* con una radiación de cobre $K\alpha_1=1.540598$ y el software *WinXPow*.

III.4.2 Método de Monocristal.

Se obtuvo un monocristal por la técnica de crecimiento de grano dejando una muestra policristalina durante 3 meses a 1100°C en atmósfera de aire. El tamaño aproximado del cristal fue de $0.06 \times 0.03 \times 0.02\text{mm}^3$ el cual, después de su análisis bajo el microscopio, se determinó adecuado para llevar a cabo la determinación de su estructura. Los datos fueron colectados en un difractor Bruker P4 con radiación de Mo-K_α ($\lambda=0.71073\text{\AA}$) en el intervalo de 5.76 a $60.00^\circ 2\theta$. El análisis de los resultados se llevó a cabo utilizando los programas *SHELXTL 5.10* y *SHELX 97-2* y tomando como base los datos de la del estándar del PDF-ICDD No. 31-426.

III.5 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Las muestras en forma de polvo, finamente molidas, se colocaron entre dos cubreobjetos de vidrio y se soportaron sobre un azulejo blanco para luego ser analizadas en un espectrofotómetro de reflectancia difusa UV/Vis/NIR Cary 5E de Varian en el intervalo de 4000 a 40000 cm^{-1} , con el fin de determinar su comportamiento electrónico.

III.6 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA.

La susceptibilidad magnética de las fases se determinó a temperatura ambiente utilizando una balanza de Gouy Johnson Matthey con el fin de determinar el estado de oxidación del cobalto. La balanza se calibró con el compuesto $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ cuya susceptibilidad magnética en peso es $X_g = 1.644 \times 10^{-5} \text{cm}^3/\text{mol}$. Las muestras en forma de polvo se empacaron en un tubo de vidrio apropiado para su análisis.

III.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

Para el análisis morfológico de las fases por MEB, se utilizó un equipo JEOL modelo JSM 5900LB a 20 kV y filamento de tungsteno. Las muestras policristalinas se esparcieron sobre un portamuestras de aluminio y fueron trabajadas a bajo vacío, 15 Pa.

Experimentos de difracción electrónica se llevaron a cabo con un microscopio electrónico JEOL 1200B operado a 100 y 120 keV en muestras finamente molidas y colocadas en una rejilla de cobre cubierta de una película de carbono.

III.8 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS AC

Para determinar las propiedades conductoras de las fases obtenidas se procedió a hacer pastillas de un centímetro de diámetro y aproximadamente 1.5mm de grosor con los productos obtenidos aplicando una presión de aproximadamente 1 tonelada durante 30 segundos. Éstas se sinterizaron a 1000°C durante una hora y media en atmósfera de N_2 , excepto las correspondientes a la fase P' para las que se utilizó atmósfera de aire y una temperatura de 1030°C .

Las muestras fueron cubiertas en ambas caras con una pasta de oro en la que se fijó una tira del mismo metal con éstas fue posible suspender las pastillas en electrodos de platino, *figura III.1*. La temperatura fue variando de manera periódica a intervalos de aproximadamente 45 minutos con el

fin de que se alcanzara el equilibrio. Se hizo uso de un *Analizador de Impedancias HP4192A LF* en el intervalo de frecuencias de 5Hz-13MHz. Para mediciones a bajas frecuencias, 0.1Hz-5Hz se utilizó un *Analizador de la Respuesta de Frecuencia Schlumberger Solartron 1250* en conjunto con una *Interface Electroquímica 1286*.

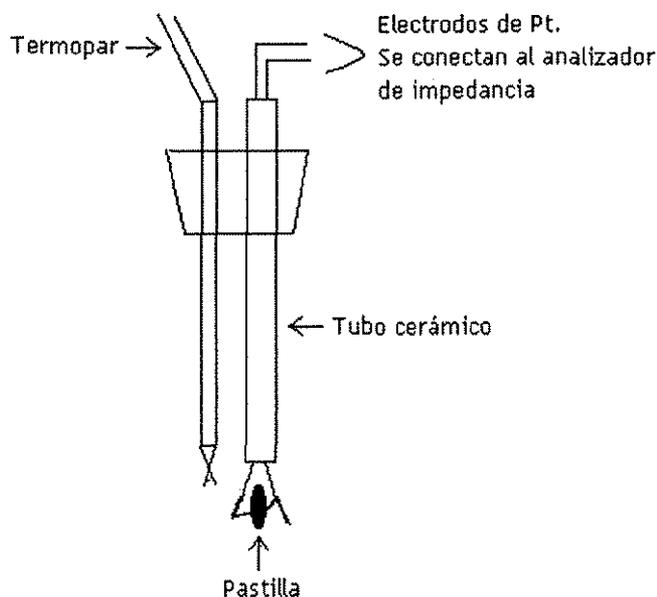


Figura III.1 Muestra colocada en un dispositivo para determinar propiedades de conducción.

III.9 DETERMINACIÓN DE DENSIDAD

La densidad se determinó experimentalmente por diferencia en pesos usando un picnómetro de 10 ml y aproximadamente 0.5g de la sustancia problema, se utilizó agua como disolvente para determinar el volumen del picnómetro a temperatura ambiente y el desplazamiento que la sustancia produce. La densidad se calculó por diferencia de pesos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV RESULTADOS Y ANÁLISIS

SISTEMA BINARIO $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$

Como punto de partida para abordar el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ se procedió a estudiar la línea completa $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ para lo cual fue necesario elaborar el correspondiente diagrama de fases binario. Éste se determinó primero en atmósfera de aire y luego en atmósfera de nitrógeno. Los resultados obtenidos presentan importantes diferencias, la más notable es la obtención del compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ en su fase ortorrómbica o fase M, la cual se ve altamente favorecida en una atmósfera no oxidante.

IV.1 MECANISMO DE REACCIÓN

Se conoce de las referencias bibliográficas que en sistemas similares es posible la sustitución de un catión de la red original por otro de radio iónico similar. Los radios de los iones presentes en el sistema de estudio, según Shannon 1976, son:

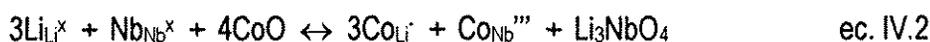
Catión	No. de coordinación	Radio iónico (Å)
Li^+	6	0.76
Nb^{5+}	6	0.64
Co^{2+}	6	0.74

Tabla IV.1. Radios catiónicos de los iones del sistema.

Observando la similitud de los radios iónicos presentada por los tres tipos de cationes se propone que el mecanismo de sustitución para la formación del sistema binario, en el cual la relación catión-anión permanece constante, es el siguiente:



Según la notación de Kröger Vink la reacción general es:



De acuerdo con el mecanismo de sustitución la fórmula general para el sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ es:



en donde x es la fracción mol de Co^{2+} que se va introduciendo a la estructura.

IV.2 EL COMPUESTO Li_3NbO_4 .

El primer paso experimental fue la síntesis del óxido Li_3NbO_4 (ver sección III.1.1), el producto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X y fue identificado con el estándar del JCPDS-ICDD tarjeta número 16-459 reportado por Blasse en 1963 para el polimorfio α de alta temperatura. La figura IV.1 muestra el difractograma característico del compuesto obtenido. Este compuesto se utilizó para preparar todas las composiciones del sistema binario tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno.

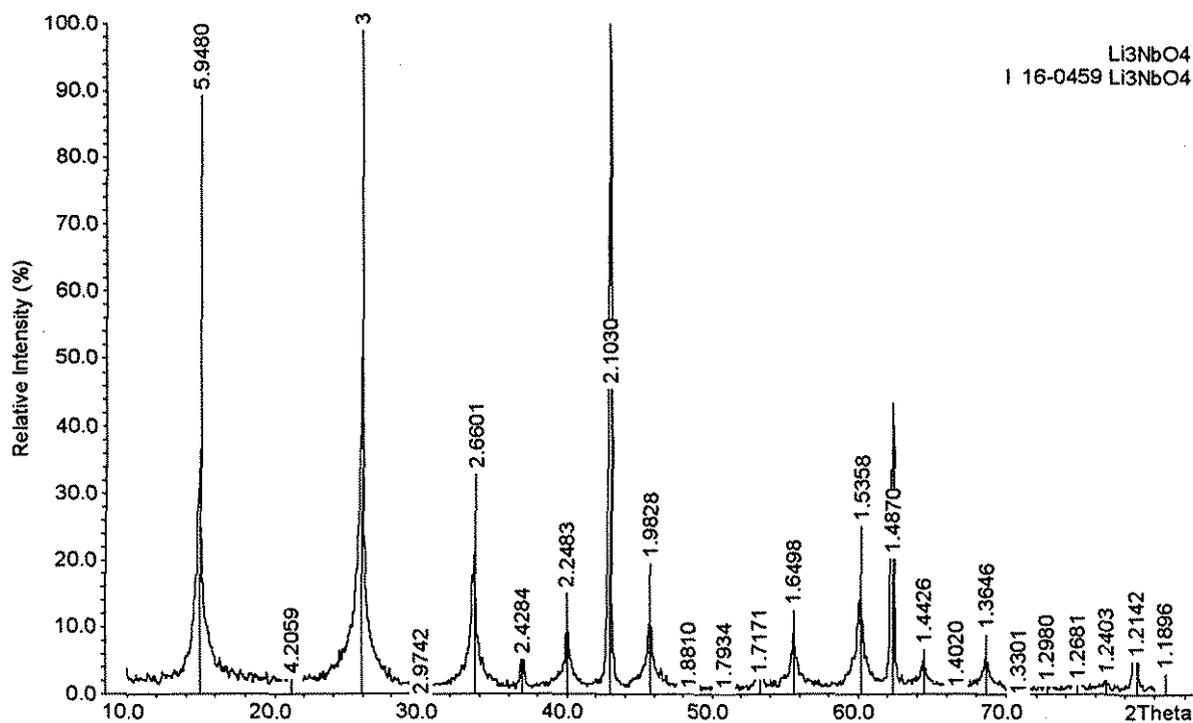


Figura IV.1 Patrón de DRX del Li₃NbO₄ sintetizado. Las líneas corresponden al compuesto reportado en el JCPDS tarjeta número 16-459.

IV.3 DIAGRAMA DE FASES BINARIO Li₃NbO₄ – CoO EN ATMÓSFERA DE AIRE.

Una vez obtenido y caracterizado el óxido de niobio y litio, Li₃NbO₄, se mezcló con CoO en cantidades estequiométricas para sintetizar las composiciones que se presentan en la tabla IV.2 por diversos tratamientos térmicos (Anexo A). Las reacciones se llevaron a cabo en atmósfera de aire y se enfriaron rápidamente; una vez identificados los productos, fue posible elaborar el diagrama de fases que se presenta en la figura IV.2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

% mol Li_3NbO_4 - CoO	x
95-5	0.013
90-10	0.027
80-20	0.058
75-25	0.077
70-30	0.096
60-40	0.143
50-50	0.201
40-60	0.272
33.33-66.66	0.333
30-70	0.368
20-80	0.5
15-85	0.586
10-90	0.692
5-95	0.819

Tabla IV.2 Composiciones sintetizadas en el sistema Li_3NbO_4 - CoO
de acuerdo a la fórmula general $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$.

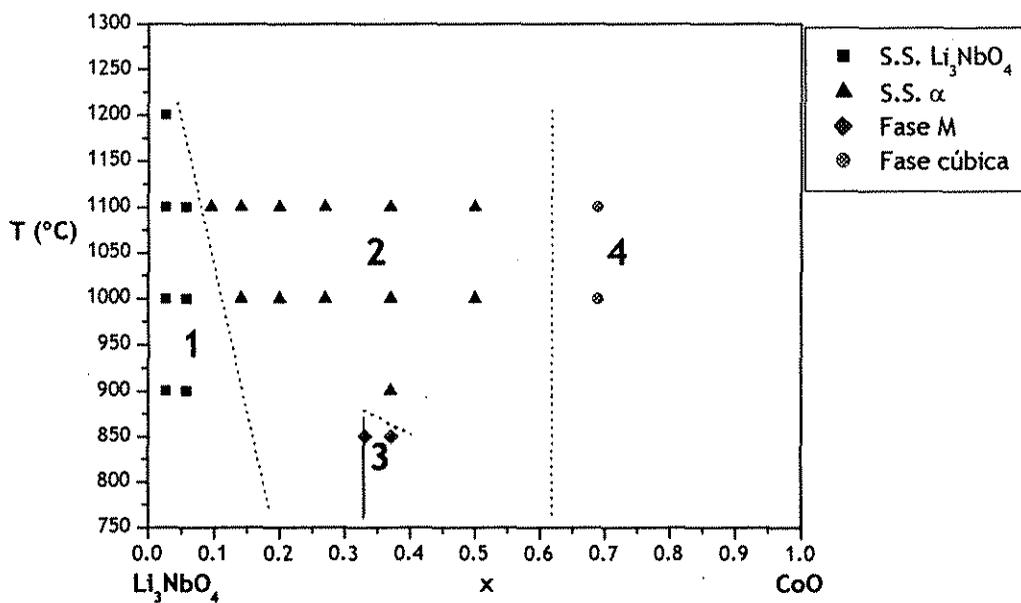


Figura IV.2 Diagrama binario del sistema Li_3NbO_4 - CoO en atmósfera de aire.

IV.3.1 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.096$, EN ATMÓSFERA DE AIRE

En el diagrama binario se observan cuatro zonas principales que se resumen en la tabla IV.3. La primera (Zona 1) se compone de una solución sólida estable denominada como S.S. Li_3NbO_4 , que posee una estructura que corresponde al Li_3NbO_4 y tiene límites aproximados de solubilidad en el intervalo $0.00 < x \leq 0.096$ de CoO a 1100°C .

Zona	$\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ Límites de Solubilidad
1 S.S. Li_3NbO_4	$0.00 < x \leq 0.096$
2 S.S. α	$0.096 < x \leq 0.5$
3 Fase M	$0.333x \leq 0.3687$
4 Fase Cúbica: Fase α + Co_3O_4	$0.819 \leq x < 1$

Tabla IV.3 Zonas constituyentes del diagrama de fases binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ en atmósfera de aire.

IV.3.2 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.096 < x \leq 0.5$, EN ATMÓSFERA DE AIRE

La segunda región (Zona 2) está constituida por una zona muy amplia de solución sólida estable denominada como S.S. α , que se caracteriza por una estructura correspondiente al CoO con límites aproximados de solubilidad en el intervalo $0.096 < x \leq 0.5$ de CoO a altas temperaturas, 1100°C . Esta solución sólida se presenta como una fase cúbica centrada en las caras, los parámetros de red, a , de las composiciones sintetizadas a 1100°C se determinaron y se analizaron en función de la composición de CoO (figura IV.3) lo que constituye la Ley de Vegard.

La primera región de la gráfica exhibe un comportamiento lineal ascendente que se ve notablemente interrumpido por un decremento en el parámetro de red en la composición del 60% de CoO o $x=0.272$; éste nuevamente aumenta de manera gradual. Esta desviación negativa de la Ley de Vegard indica que la solución sólida a 1100°C no es total, es decir, es probable que se trate de una fase diferente a partir de la composición mencionada.

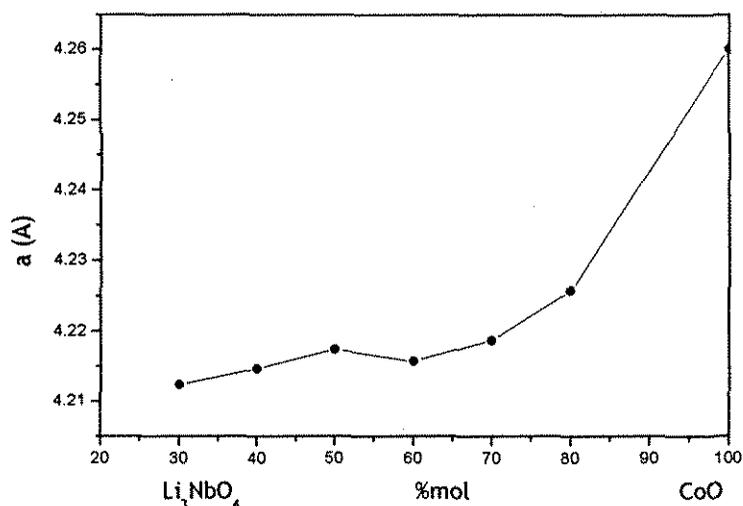


Figura IV.3 Variación del parámetro de red a de la solución sólida α en función de la fracción mol de CoO a 1100°C.

IV.3.3 NUEVA FASE $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M, SINTETIZADA EN ATMÓSFERA DE AIRE

Una tercera región del diagrama (Zona 3) se presenta con la obtención de una fase isoestructural a $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, que se conoce como fase M. La familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ en donde $\text{M}=\text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$ y $\text{X}=\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Sb}$, encontrada previamente (Castellanos et al, 1982, Mather et al, 1995), se caracteriza por tener una celda unitaria ortorrómbica y un grupo espacial $Fddd$. Una excepción de la familia estuvo representada por el compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, el cual se había logrado obtener sólo con una celda unitaria cúbica desordenada, fase α , trabajando en atmósfera de aire.

Los primeros resultados obtenidos en el estudio del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4\text{-CoO}$ a $x=0.33$, que corresponde al compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, muestran la formación de la fase α reportada por Mather et al. Esta fase se obtuvo a temperaturas mayores a los 900°C, lo que coincide con las condiciones de síntesis seguidas por Mather et al., en donde las temperaturas de reacción para obtener la familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ en su fase ortorrómbica son mayores a los 1000°C, (tabla IV.7 sección IV.).

A través de experimentos realizados para determinar la estabilidad de la fase α a bajas temperaturas, se logró obtener el compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ en su forma ortorrómbica y grupo espacial *Fddd*, denominado fase M, por primera vez después de 5 días de tratamiento térmico a 850°C en atmósfera de aire. Una vez descubierta su existencia, no fue fácil establecer las condiciones experimentales para su reproducción, la fase M es poco estable y difícil de obtener de manera pura.

La nueva fase se identificó como isoestructural al miembro de la familia $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (JCPDS –ICDD No. 44-592) aunque el patrón experimental mostró un corrimiento hacia ángulos menores con respecto del compuesto con tántalo y níquel.

La fase ortorrómbica ordenada, de color gris oscuro, sufre una transición reversible a 900°C (figura IV.2) se desordena dando lugar a una fase cúbica tipo sal de roca, fase α , que exhibe el mismo color.

Se observó que la fase M se presenta en el intervalo $0.33 < x \leq 0.367$, esto es, presenta la formación de una pequeña región de solución sólida conforme la cantidad de cobalto introducida a la estructura aumenta. La existencia de esta fase coincide y explica la desviación negativa de la ley de Vegard, figura IV.3, realizada previamente.

IV.3.4 FASE CÚBICA EN ATMÓSFERA DE AIRE

En la cuarta región del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ (Zona 4) se localiza una fase rica en CoO , $x=0.819$, que se identificó después de varios intentos revelando la presencia del compuesto cúbico Co_3O_4 (JCPDS-ICDD No. 42-1467). Las composiciones en el intervalo $0.096 < x \leq 0.819$ de CoO mostraron también, aunque en bajas concentraciones, la existencia Co_3O_4 a bajas temperaturas, 650°C , cuando se probaba su estabilidad.

La presencia de Co_3O_4 en las composiciones del sistema indica la oxidación del CoO según la siguiente reacción:



Los resultados obtenidos, por tanto, corresponden a un sistema cuaternario en el que el Co^{3+} interviene, lo que sobrepasa los objetivos del presente trabajo. En consecuencia se decidió trabajar en atmósfera de nitrógeno con el fin de controlar la oxidación del cobalto, siendo necesario preparar nuevamente todas las composiciones ya sintetizadas en aire.

IV.4 EL SISTEMA BINARIO $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ EN ATMÓSFERA DE NITRÓGENO.

Con los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos térmicos (Anexo A) a las composiciones sintetizadas (tabla IV.2) todas bajo atmósfera de nitrógeno, fue posible elaborar el diagrama de fases que se presenta en la figura IV.4.

El diagrama de fases binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ bajo atmósfera de nitrógeno se conforma por seis zonas (tabla IV.4) que se describen a continuación.

Zona	$\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ Límites de Solubilidad
1 S.S. Li_3NbO_4	$0.00 < x \leq 0.143$
2 S.S. α	$0.077 < x \leq 0.272$
3 S.S. M	$0.272 \leq x \leq 0.333$
4 $\alpha + \text{M}$	$0.201 \leq x \leq 0.272$
5 S.S. α	$0.826 \leq x < 1.0$
6 $\text{M} + \alpha$	$0.33 < x < 0.826$

Tabla IV.4 Zonas constituyentes del diagrama de fases binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ en atmósfera de nitrógeno.

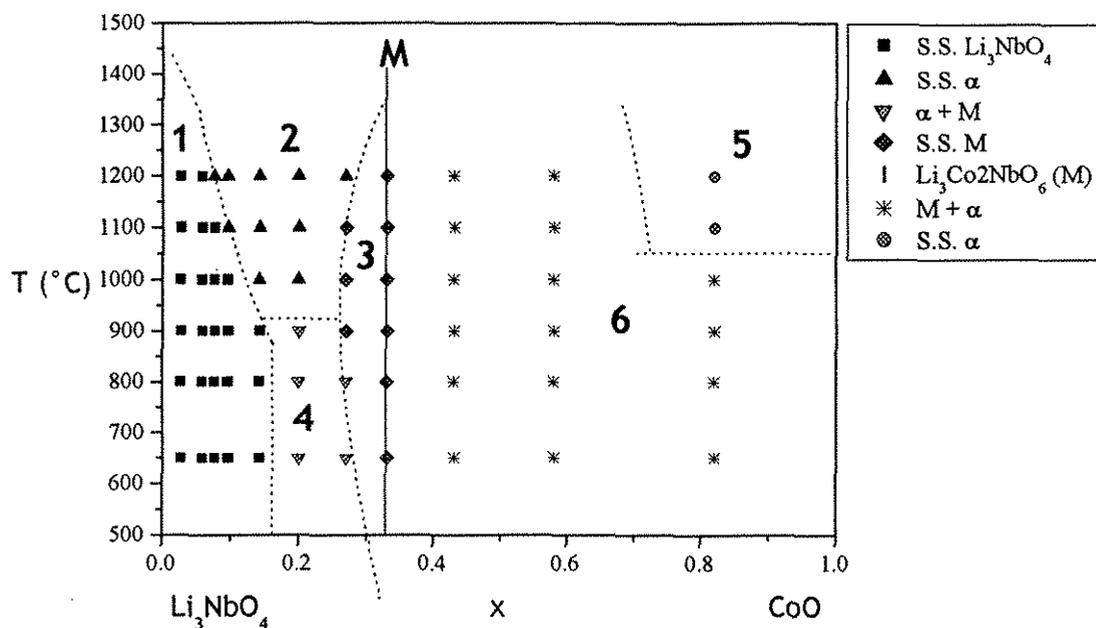


Figura IV.4 Diagrama binario del sistema Li_3NbO_4 – CoO en atmósfera de N_2 .

IV.4.1 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.143$, EN ATMÓSFERA DE N_2

En el diagrama de fases del sistema binario Li_3NbO_4 — CoO , se localiza una primer región (Zona 1) constituida por una solución sólida con la estructura cúbica ordenada del Li_3NbO_4 (JCPDS No.16-459) en el intervalo $0.00 < x \leq 0.143$ a 900°C (figura IV.4).

Esta fase se forma a 850°C y es estable hasta los 900°C . Experimentos llevados a cabo para determinar si la fase está en equilibrio a bajas temperaturas mostraron que permanece estable hasta los 650°C . Las muestras presentan un color café claro para la de menor concentración de CoO que se va oscureciendo conforme la cantidad de CoO aumenta, sin llegar a ser muy oscuro. En la figura IV.5 se presenta la secuencia de los difractogramas que permite apreciar la formación de esta solución sólida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

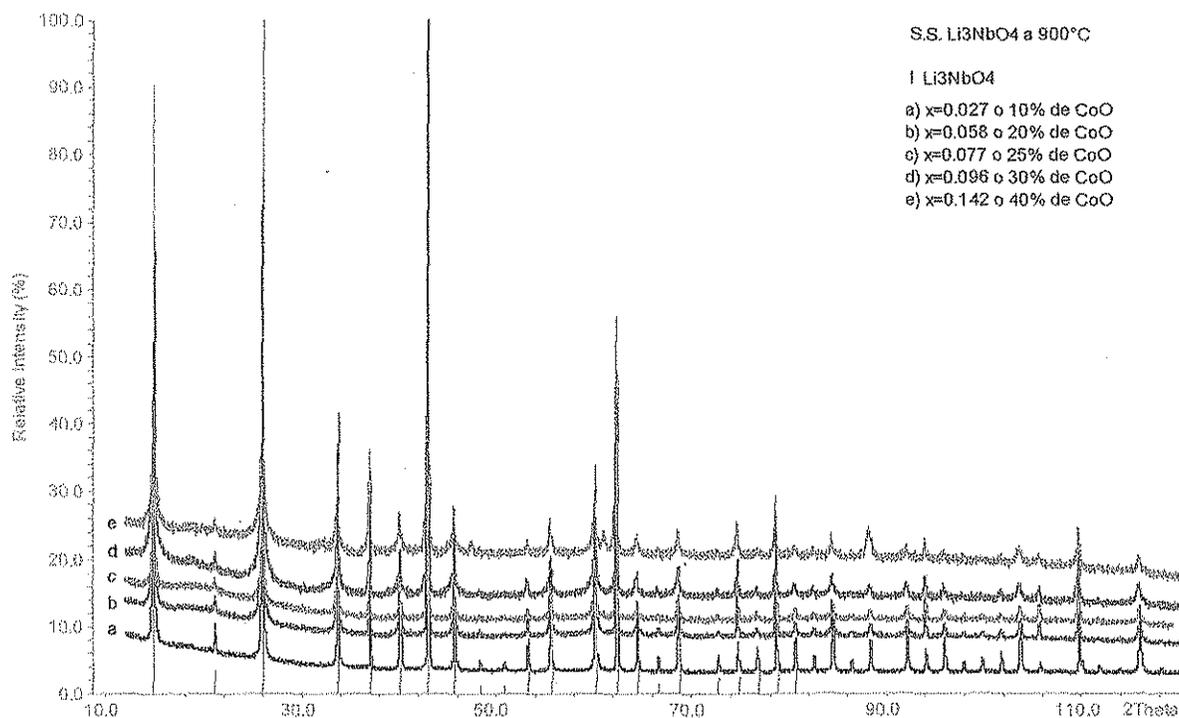


Figura IV.5 Solución sólida Li_3NbO_4 . Fase cúbica ordenada en atmósfera de N_2 .

La solución sólida sintetizada a 850°C se indexó bajo el grupo espacial $I-43m$ (Ukei et al, 1994) obteniéndose los parámetros de celda para las composiciones que se muestran en la *tabla IV.5*. Con los resultados obtenidos se trazó la gráfica parámetro de red a en función de la composición, es decir, se aplica la ley de Vegard para determinar el comportamiento que sigue la serie, *figura IV.6*. En el Anexo B se puede observar el listado de datos cristalográficos obtenidos para estas fases.

x	a (Å)
0.00	8.412*
0.027	8.4259(1)
0.058	8.4263(2)
0.077	8.4289(3)
0.096	8.4313(4)
0.143	8.4372(3)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla IV.5 Parámetro de red a de la solución sólida Li_3NbO_4 en el intervalo $0.00 < x \leq 0.143$ sintetizada en atmósfera de N_2 . *Acta Cryst. (1994).

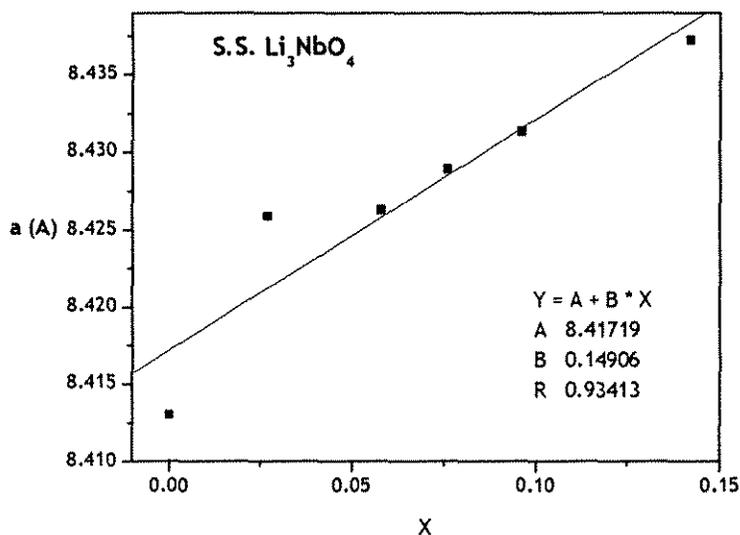


Figura IV.6 Variación del parámetro de red, a , en función de la composición, x , para la solución sólida Li_3NbO_4 , en el intervalo $0.00 < x \leq 0.143$ sintetizada en atmósfera de N_2 .

En la figura IV.6 se puede observar que la gráfica de la ley de Vegard exhibe un comportamiento casi lineal con una ligera desviación positiva en la composición $x = 0.027$. El parámetro de red a aumenta con la concentración de CoO lo que puede atribuirse a interacciones de origen repulsivo entre cationes favorecidas por la presencia del Co^{2+} .

IV.4.2 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.077 < x \leq 0.272$, EN ATMÓSFERA DE N_2 .

Una amplia región (Zona 2) del diagrama binario Li_3NbO_4 - CoO , sintetizado en atmósfera de nitrógeno, está constituida por una solución sólida con estructura del óxido cobaltoso. Se trata de una celda cúbica desordenada tipo sal de roca que se ha denominado como S.S. α o fase α . Esta fase se ubica a altas temperaturas (arriba de 1000°C) en el intervalo $0.077 < x \leq 0.272$.

Las fases fueron indexadas bajo el grupo espacial $Fm\bar{3}m$ utilizando los programas contenidos en el difractómetro de transmisión STOE STADI P y usando un estándar interno de KCl ($a = 6.29 \text{ \AA}$) para

determinar los parámetros de red. La figura IV.7 muestra los patrones de difracción propios de la solución sólida, la información cristalográfica correspondiente se puede encontrar en el Anexo C.

Con el fin de conocer el comportamiento que presenta el parámetro de red de la solución sólida sintetizada a 1200°C conforme la concentración del óxido metálico varía, se graficaron los parámetros a (tabla IV.6) en función de la fracción mol de CoO (figura IV.8), es decir, la conocida ley de Vegard. Los resultados obtenidos indican un aumento muy pequeño en el tamaño de la celda unitaria al aumentar la fracción mol de CoO introducida en la celda, en concordancia casi ideal con la ley de Vegard.

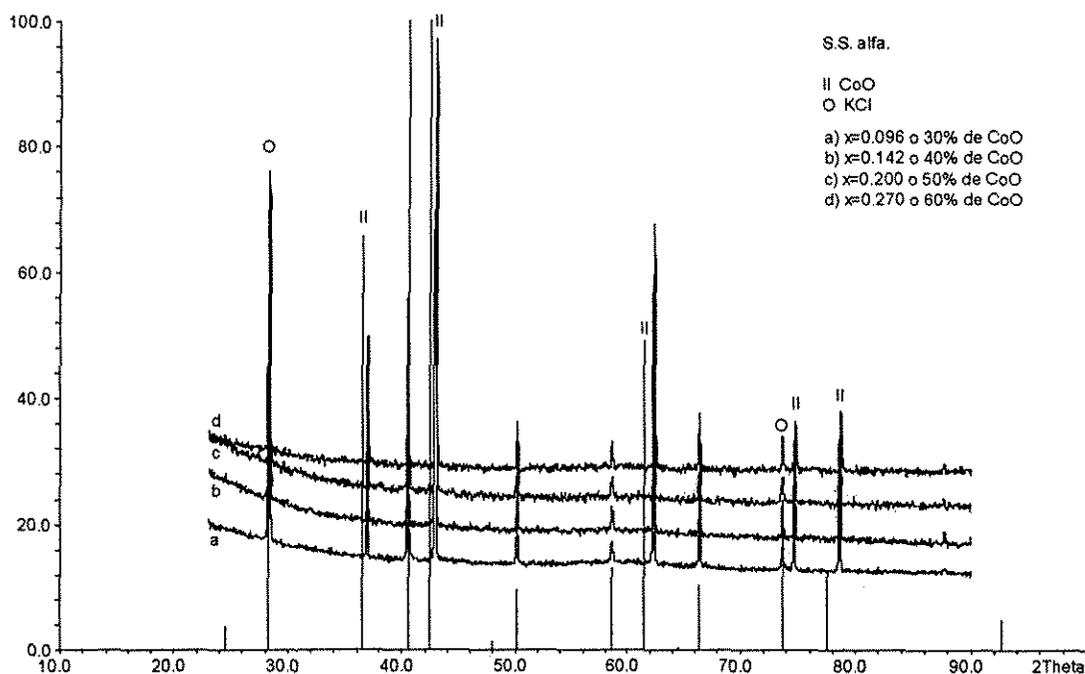


Figura IV.7. Difractogramas de la solución sólida α sintetizada en atmósfera de N_2 . Las gráficas muestran también la reflexiones correspondientes al estándar interno de KCl.

x	a (Å)
0.077	4.210(1)
0.143	4.213(1)
0.2	4.215(1)
0.27	4.218(1)

Tabla IV.6 Parámetro de red a de la solución sólida α en el intervalo $0.077 < x \leq 0.272$ obtenidos para las composiciones sintetizadas en atmósfera de N_2 .

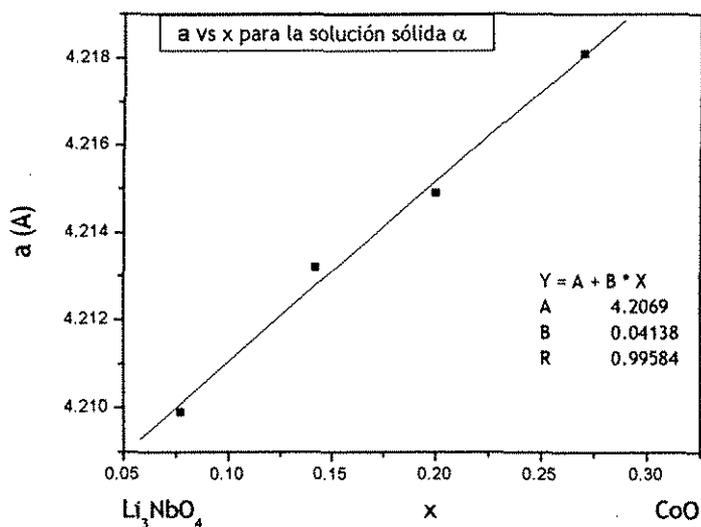


Figura IV.8. Parámetro de red a de la solución sólida α en función de la composición para las composiciones sintetizadas en atmósfera de N_2 .

IV.4.3 ORDEN-DESORDEN EN LA SOLUCIÓN SÓLIDA $Li_{3-3x}Co_{4x}Nb_{1-x}O_4$, $0.00 < x \leq 0.143$, EN ATMÓSFERA DE N_2 .

La solución sólida con estructura del Li_3NbO_4 , de celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo, sintetizada en atmósfera de nitrógeno sufre una transición orden-desorden entre aproximadamente

los 900 y 1200°C en el intervalo de $0.077 \leq x \leq 0.143$. La temperatura de transición depende de la composición de la muestra, siendo más baja para una rica en cobalto que para una con poco contenido de éste.

A bajas temperaturas, entre los 650 y los 1000°C, los cationes de cobalto comparten los sitios del litio de manera determinada, a altas temperaturas, arriba de los 1000°C, la fase cúbica ordenada se desordena para dar lugar a la fase cúbica α , en donde los cationes se encuentran completamente desordenados, es decir, al azar (figura IV.4).

La transición orden-desorden es reversible, la supercelda con parámetro de red $a = 8.43 \text{ \AA}$ y grupo espacial $I-43m$ se transforma a una celda cúbica de grupo espacial $Fm-3m$ y parámetro de red $a = 4.21 \text{ \AA}$ para $x=0.143$, es decir, el parámetro de red es casi la mitad. La figura IV.9 exhibe la transformación de fase para la muestra en donde $x=0.143$. Se observa que las reflexiones características del óxido de niobio y litio van disminuyendo en intensidad hasta desaparecer, mientras que las que caracterizan a la fase α desordenada van aumentando en intensidad.

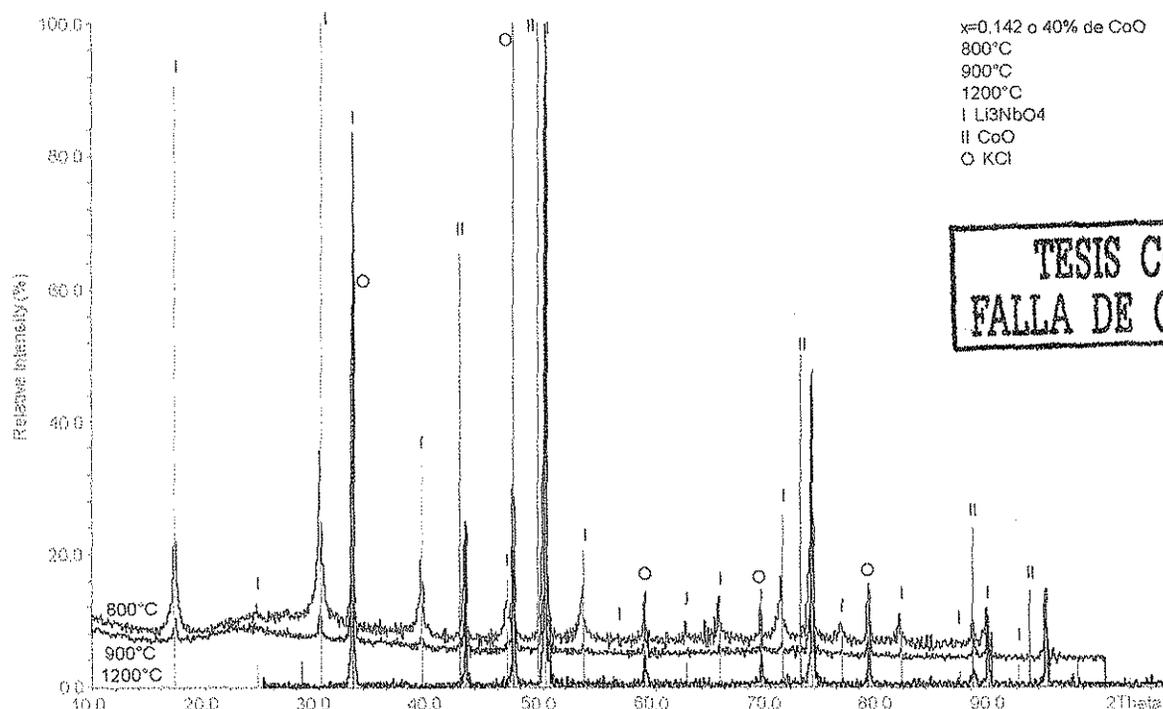


Figura IV.9 Transformación orden-desorden de la muestra con $x=0.143$ en atmósfera de N_2 .

En atmósfera de aire esta transición no se había determinado con exactitud, al parecer no se ve afectada por el cambio de la atmósfera, lo que puede deberse a la baja concentración de cobalto presente en las muestras.

En la primera etapa del trabajo se realizaron experimentos a mayores temperaturas en atmósfera de aire, se alcanzaron los 1280°C. La composición más rica en litio, $x=0.027$ exhibió un patrón de difracción diferente al esperado. No se observó la transición a la fase desordenada ni se conservó la fase cúbica del Li_3NbO_4 . Era posible que una nueva fase se hubiera formado o que se estuviera perdiendo litio debido a la alta temperatura, sin embargo, la muestra no registró una pérdida significativa de peso por lo que no se pudo afirmar la segunda posibilidad. El análisis de este resultado se presenta en la sección V.1.

IV.4.4 NUEVA FASE $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M, SINTETIZADA EN ATMÓSFERA DE N_2

La búsqueda de la fase M se llevó a cabo también bajo una atmósfera no oxidante, en nitrógeno. Los experimentos realizados revelaron que ésta favorece la formación de la fase M (Zona 3), compárese el diagrama de la figura IV.2 con el de la figura IV.4. El compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ obtenido presentó un color café y se identificó como isoestructural al $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, con el corrimiento hacia ángulos menores que ya había caracterizado a la fase sintetizada en aire (figura IV.10). Se observa que las intensidades del patrón experimental de la fase con cobalto y niobio son diferentes a las presentadas por el $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, lo que puede deberse a los diferentes átomos constituyentes de los compuestos.

Las condiciones óptimas de obtención de la fase M en corriente de nitrógeno permanente fueron de un día de reacción a 850°C las diferencias en las condiciones de síntesis de la familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ se pueden observar en la tabla IV.7. Se aprecia que en atmósfera de aire el tiempo requerido para la síntesis de la fase M es mucho mayor, además el color que presenta el producto es diferente al que presenta el sintetizado en atmósfera de N_2 . Es probable que en atmósfera de aire pequeñas cantidades de Co^{2+} se oxiden a Co^{3+} , lo que produzca el cambio de color en las muestras y que además este cambio en estado de oxidación haga más difícil que los cationes se ordenen parcialmente para dar la fase ortorrómbica.

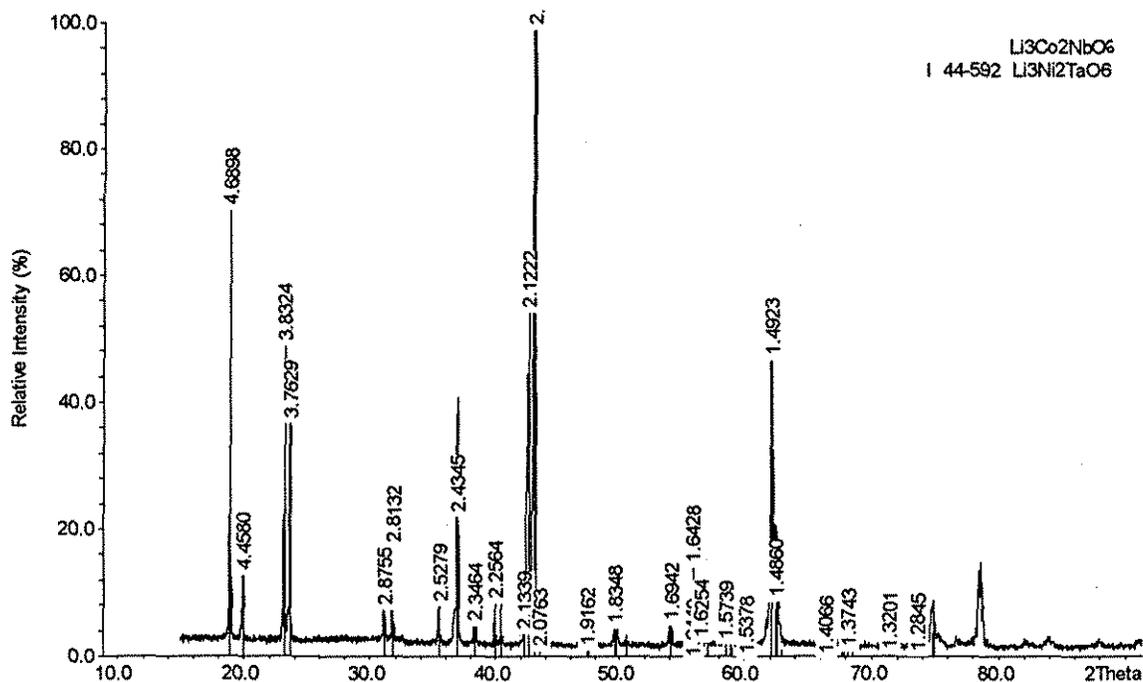


Figura IV.10. Difractograma de la nueva fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M, identificada con la fase isoestructural $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (JCPDS No. 44-592).

Muestra	Condiciones de síntesis	Color
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$	1100°C por 8 días	Verde olivo
$\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$	1000°C por 5 días	Verde olivo
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{TaO}_6$	1100°C por 3 días	Café oscuro
$\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ fase cúbica en aire	1050°C por 3 días	Negro
* $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ fase ortorrómbica en aire	850°C por 5 días	Gris oscuro
** $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ fase ortorrómbica en N_2	850°C por 1 día	Café oscuro

Tabla IV.7 Condiciones de síntesis de la familia $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ de sistema ortorrómbico (Mather et al, 1995).

*Fase ordenada obtenida en el presente trabajo en atmósfera de aire.

**Fase ordenada obtenida en el presente trabajo en atmósfera de N_2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El compuesto permanece estable hasta los 1200°C en su composición ideal en donde $x=0.33$. Experimentos a bajas temperaturas revelaron que la fase es estable hasta los 650°C y a temperatura ambiente también.

Los patrones de difracción de rayos X de las composiciones preparadas en el intervalo $0.27 \leq x \leq 0.50$ indican en primera instancia la formación de una solución sólida con estructura de la fase M en un amplio intervalo de temperatura y composición. Sabiendo que a mayores concentraciones de óxido de cobalto se obtiene una fase cúbica desordenada tipo sal de roca (sección IV.4.6), surge la inquietud de saber si se trata en verdad de una solución sólida pura o de una mezcla de fases pues los picos de difracción de ambas encuentran muy cerca, a simple vista se traslapan.

El análisis detallado de los difractogramas de las muestras sintetizadas a 950°C, en los ángulos en los que se localizan las reflexiones características del CoO nos lleva a discernir que en el extremo superior a la composición ideal se tiene una mezcla de la fase M y la fase α . En la figura IV.11 se aprecia que el pico correspondiente a la reflexión (1 1 1) de la fase α del CoO está presente sólo en las composiciones más ricas en cobalto (curvas c y d), además a mayor fracción mol de éste, mayor es el tamaño del pico (la reflexión (1 1 1) de la curva d es mayor al de la curva c). La reflexión (0 2 6) de la fase M se presenta en todas las composiciones y se mantiene prácticamente constante, es decir, el CoO que es soluble en la fase M hasta $x=0.33$ deja de serlo a composiciones mayores a $x=0.43$. Se puede concluir, por tanto, que la fase M presenta una pequeña región de solución sólida pura en el intervalo $0.27 \leq x \leq 0.33$, mientras en el intervalo $0.33 < x < 0.826$ existe una mezcla de la solución sólida M y la solución sólida con estructura cúbica desordenada, lo que conforma otra región del diagrama binario (Zona 6).

En la figura IV.11 es posible apreciar también que los picos correspondientes a la reflexión (0 2 6) de la fase ortorrómbica ordenada a las diferentes composiciones se encuentran desplazados hacia ángulos menores conforme la cantidad de cobalto aumenta, esto confirma la existencia de una solución sólida e indica que los parámetros de red de la solución se incrementan con el incremento de la cantidad del metal que se introduce. Los picos que corresponden a la reflexión (1 1 1) de la fase cúbica desordenada muestran el mismo comportamiento, lo cual indica la existencia de otra

solución sólida así como el incremento en el tamaño de la celda unitaria conforme la composición de la muestra se enriquece con CoO.

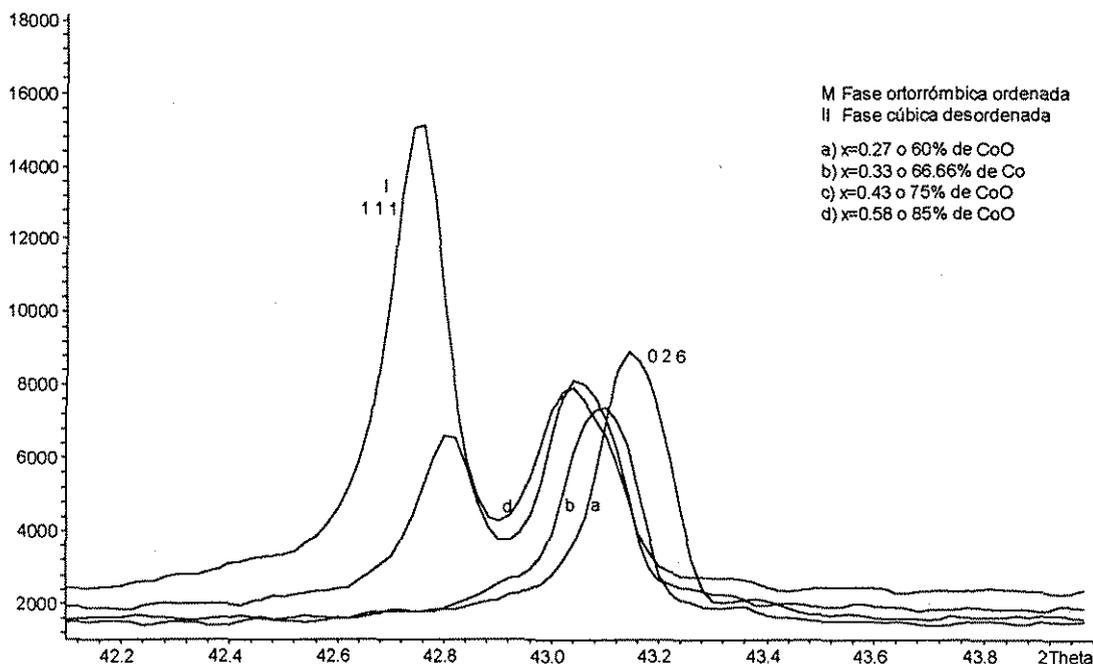


Figura IV.11. Difractogramas en el intervalo $0.27 \leq x \leq 0.50$ a 950°C .

Se observan las reflexiones (1 1 1) que corresponde a la fase cúbica desordenada (II) en las dos composiciones más ricas en cobalto. Las composiciones con menor cantidad del metal no lo exhiben.

IV.4.4.1 REFINAMIENTO RIETVELD DE LA ESTRUCTURA DEL ÓXIDO $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M.

Se llevó a cabo un refinamiento Rietveld de la estructura del óxido $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ con el fin de determinar los parámetros cristalográficos de la nueva fase. Para ello se corrió el patrón de difracción por el método de polvos en un difractómetro STOE STADI P con radiación $\text{K}\alpha$ de cobre en el intervalo de $15 \leq 2\theta \leq 110$ con etapas de 0.02° .

El primer paso para llevar a cabo el refinamiento consistió en indexar la fase para obtener los parámetros de red aproximados y confirmar el sistema cristalino. El refinamiento se inició tomando las posiciones atómicas obtenidas del refinamiento del $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (Mather et al, 1995), substituyendo los iones Co^{2+} en los lugares del Ni^{2+} y el Nb^{5+} en el lugar del Ta^{5+} en las proporciones adecuadas de acuerdo con la estequiometría del compuesto y la información cristalográfica del grupo espacial *Fddd*. La relación Li/Co es inicialmente de 0.6/0.4.

Los resultados obtenidos (tabla IV.8) revelan que los átomos de niobio se ordenan en un solo sitio catiónico, lo que da lugar a la formación de una superestructura. Los otros tres sitios octaédricos están ocupados por litio y cobalto de forma no aleatoria. Se observa que los átomos de cobalto tienen una fuerte preferencia por ocupar los sitios Li/Co(2) mientras que su preferencia por los Li/Co(3) es ligera. La ocupación de los sitios Li/Co(1) se encuentra muy cercana a la relación estática 0.60:0.40. Se trata por lo tanto de una estructura que exhibe un orden parcial de sitios catiónicos. La representación de una celda unitaria del compuesto se aprecia en la figura IV.12. En el Anexo D se presentan los datos cristalográficos para este nuevo óxido.

Tabla IV.8 Parámetros del refinamiento de la estructura del compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$.

Grupo Espacial *Fddd*, Z=8

Atomo	Sitio	x/a	y/b	z/c	U_{iso}	Ocupación (n)
Nb	8(a)	1/8	1/8	1/8	0.0000	1.00
Li(1)/Co(1)	16(g)	1/8	1/8	0.2925(3)	0.4453	0.58282/0.41718
Li(2)/Co(2)	16(g)	1/8	5/8	0.2859(2)	0.12111	0.4442/0.5558
Li(3)/Co(3)	8(b)	1/8	5/8	1/8	0.56938	0.56816/0.43184
O(1)	16(f)	1/8	0.3652(1)	1/8	0.00000	1.00
O(2)	32(h)	0.126(1)	0.3766(1)	0.2925(4)	0.70308	1.00

$$a = 5.9364(1) \text{ \AA}; b = 8.5016(1) \text{ \AA}; c = 17.8509(2) \text{ \AA}; \alpha = \beta = \gamma = 90.$$

$$R_p = 0.1163, R_{wp} = 0.1336 R_f = 8.45$$

El valor del parámetro R_{wp} resulta alto (un R_{wp} mayor de 0.20 indica que muy probablemente la estructura propuesta no corresponde a la experimental) lo que puede deberse al gran ruido de fondo

que el patrón de difracción presenta a causa del fenómeno de fluorescencia que el cobalto experimenta al ser sometido a la difracción de los rayos X del cobre. El factor R_f resulta ser menor lo que indica un buen modelado de la estructura cristalina. La figura IV.12 muestra la gráfica obtenida del refinamiento.

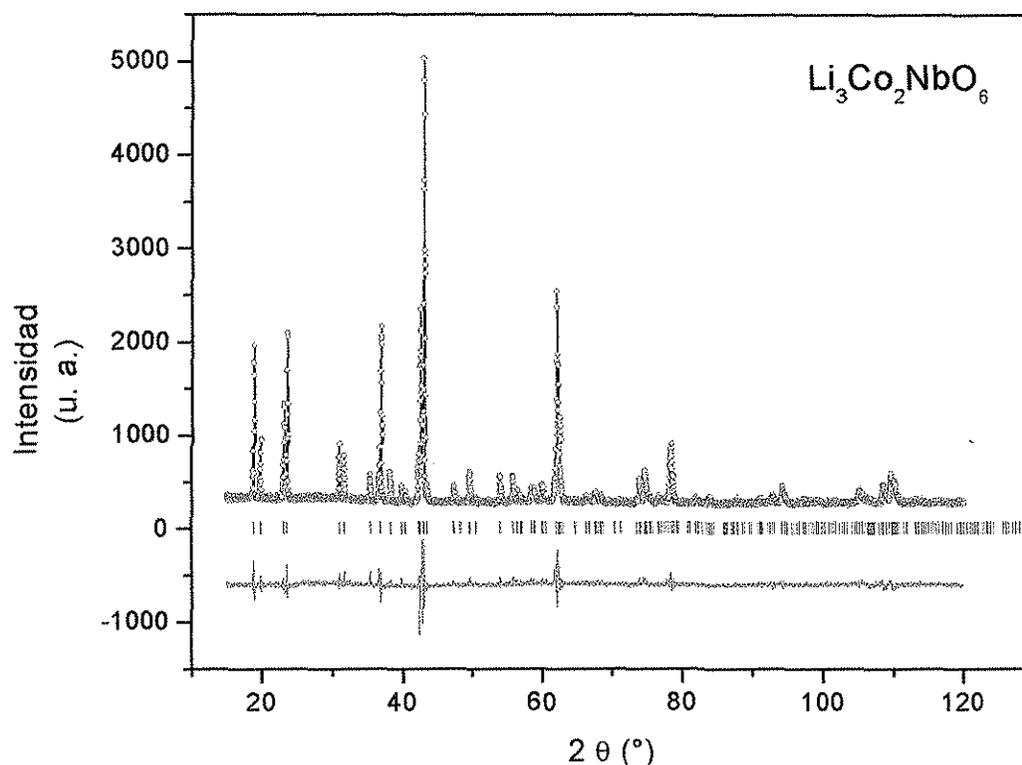


Figura IV.12 Refinamiento Rietveld del compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$.

Con los datos obtenidos para la nueva fase es posible introducir una línea en la tabla I.2 (Antecedentes) para el compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ en el que sólo se reportó la existencia de su fase desordenada. Si se comparan los volúmenes de las fases en las que X es niobio, $\text{Li}_3\text{M}_2\text{NbO}_6$, se observa que la celda de mayor volumen es la fase con cobalto, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, lo que es de esperarse si se toman en cuenta exclusivamente los radios iónicos de los metales M^{2+} (tabla IV.9). La figura IV.14 muestra que el comportamiento del volumen de la celda unitaria en función de los radios iónicos es lineal.

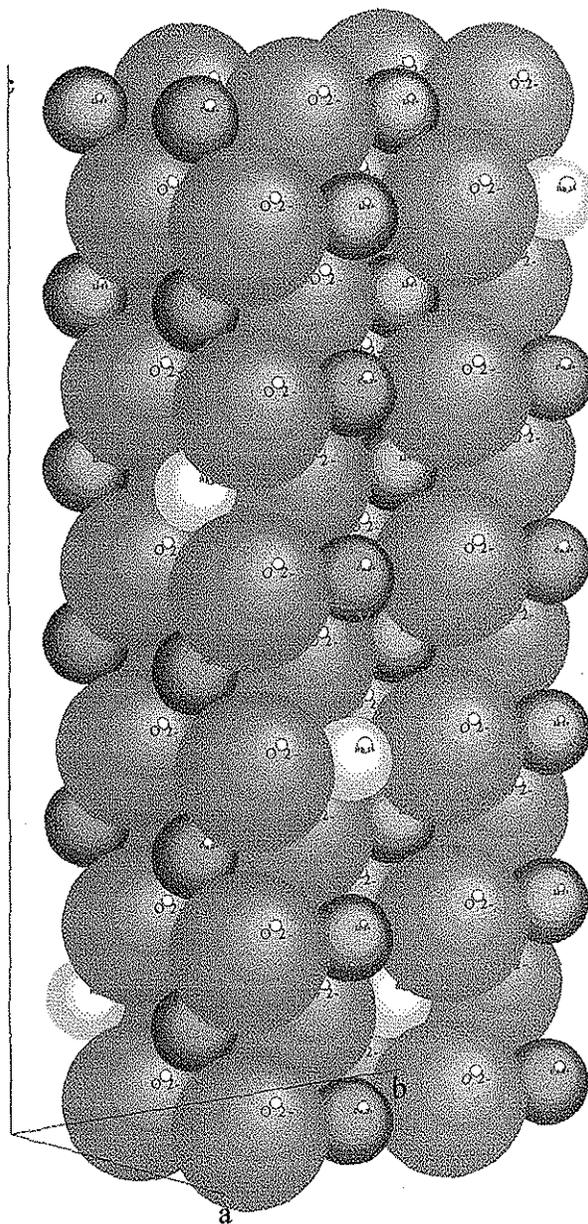


Figura IV.13 Celda unitaria ortorrómbica del $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$. Las esferas de mayor tamaño representan a los átomos de oxígeno mientras que las pequeñas de color blanco representan a los átomos de niobio, las de color azul son los átomos de cobalto y las rojas son los átomos de litio.

Ión	Radio (Å)	Volumen
	No. de coordinación 6	(Å ³)
Ni ²⁺	0.69	880.8446
Mg ²⁺	0.72	893.9715
Co ²⁺	0.74	900.9046

Tabla IV.9 Radios iónicos y volumen de las fases $\text{Li}_3\text{M}_2\text{NbO}_6$.

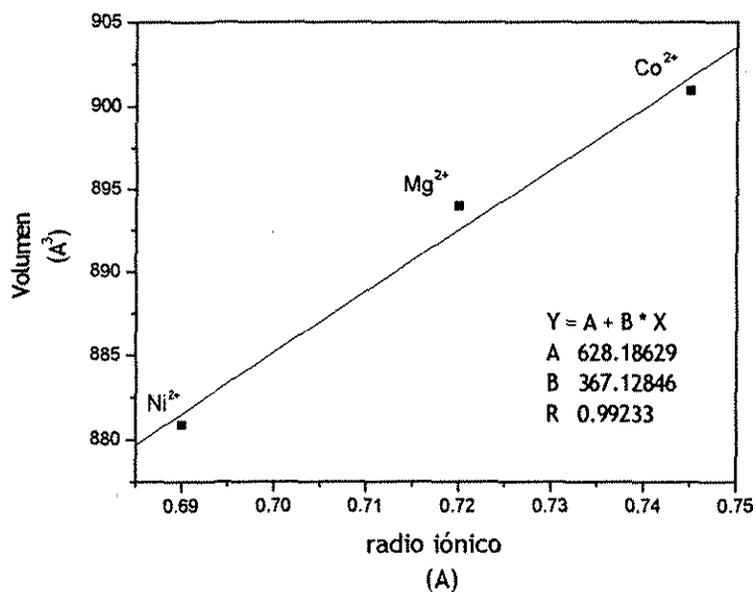


Figura IV.14 Incremento del volumen de la celda unitaria de las fases $\text{Li}_3\text{M}_2\text{NbO}_6$ en función del radio iónico de M^{2+} .

IV.4.5 ZONA DE MEZCLA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA α CON LA FASE M, $0.201 \leq x \leq 0.272$.

Dentro del diagrama binario se localiza una pequeña región (Zona 4) en la que se determinó la presencia de la fase α y una cantidad menor de la fase M. Esta región se localiza a $x=0.2$ y a temperaturas menores de los 900°C .

Esta zona se extiende hasta $x=0.27$ a temperaturas menores de los 800°C . Se observa entonces cómo, a bajas temperaturas, ambas fases coexisten predominando la fase α , conforme la temperatura va en aumento, la fase M sufre una transición orden-desorden para dar la fase α a $x=0.2$, mientras que para $x=0.27$ la fase α es la que se ordena transformándose a la fase M a los 900°C .

La fase M obtenida a $x=0.27$ es estable entre los 900 y los 1000°C y constituye una pequeña región de solución sólida en el intervalo de $0.27 \leq x \leq 0.33$. A los 1200°C la fase M ortorrómbica de composición $x=0.27$ se desordena a la fase cúbica α . Con este resultado

IV.4.6 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.826 \leq x < 1.0$ EN ATMÓSFERA DE N_2

En el extremo más rico en óxido de cobalto, se encuentra a temperaturas mayores de los 1100°C una pequeña región (Zona 5) de solución sólida con estructura cúbica desordenada de tipo sal de roca, la solución sólida α , ya observada a composiciones menos ricas en cobalto y a altas temperaturas.

Al bajar la temperatura la fase desordenada se disgrega en una mezcla con la fase M. Esto indica que la transición de fase orden-desorden de la solución sólida de la fase M es reversible.

IV.4.7 ZONA DE MEZCLA DE LA FASE M CON LA FASE α , $0.33 < x < 0.826$.

En el intervalo de $0.33 < x \leq 1$ se presenta una amplia región de mezcla (Zona 6) en la que se identificó, de forma cualitativa, a la fase M de manera predominante y la fase α en menor proporción a temperaturas menores de los 1100°C . El patrón de difracción de la composición en la que $x=0.58$ presenta un decremento en la intensidad de los picos de difracción correspondientes a la fase M, mientras que los que pertenecen a la fase α crecen a una temperatura de 1200°C . En la figura IV.15 es posible apreciar cómo se va dando este fenómeno, la reflexión $(0\ 2\ 6)$ característica de la fase M que se distingue bien en la muestra tratada a 950°C , se va disolviendo en la reflexión $(1\ 1\ 1)$ propia de la fase cúbica desordenada a 1200°C . Lo anterior es indicio de que la fase M se

desordena a altas temperaturas, fenómeno que se había notado para la composición en la que $x=0.27$ para la cual a 1200°C , la transición orden-desorden se concreta.

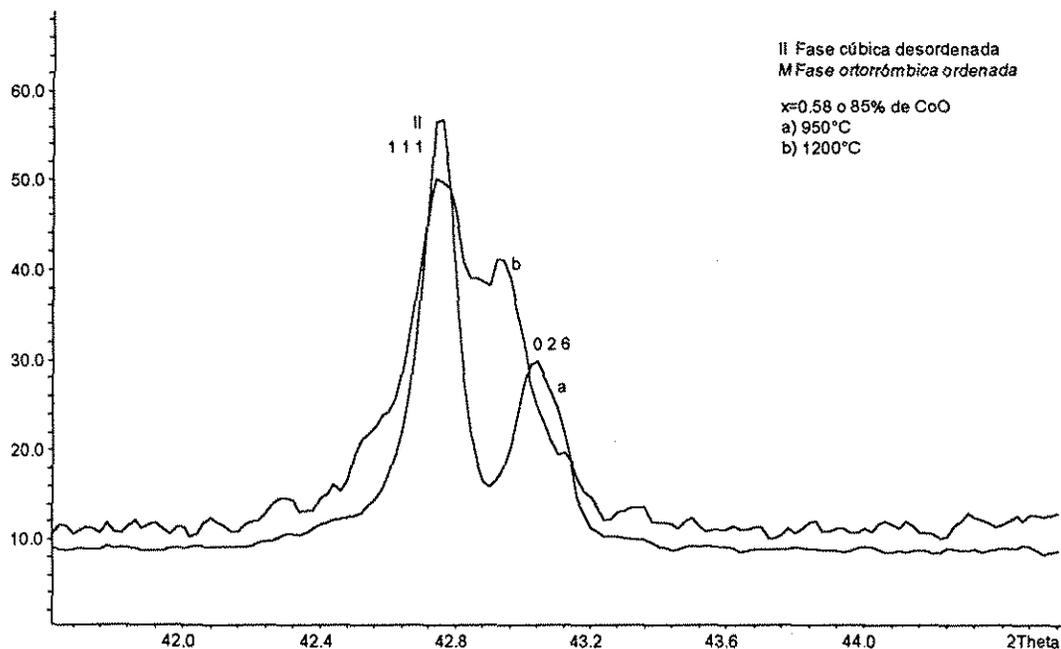


Figura IV.15 Transición orden-desorden de la fase M a la composición de $x=0.58$ en atmósfera de N_2 .

Se puede esperar por lo tanto, que la fase M en su composición ideal, $x=0.33$, sufra una transición orden-desorden a temperaturas mayores a los 1200°C , con lo cual la solución sólida α sería completa en todo el diagrama binario. Tal fenómeno no se pudo investigar en el presente trabajo debido a que no se contó con las condiciones idóneas, la mufla utilizada para atmósfera de nitrógeno sólo alcanza los 1200°C .

A composiciones más ricas en cobalto, $x=0.826$, la transición orden-desorden de la fase M se presenta a 1100°C dando lugar a la fase desordenada α (Zona 5).

En conclusión, se observa que los diagramas de fase son diferentes de acuerdo con la atmósfera en la que se elaboraron. Una atmósfera no oxidante inhibe la oxidación del Co^{2+} a Co^{3+} y favorece la formación de la fase parcialmente ordenada, fase M. Cabe destacar que todas las fases del sistema binario tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno exhiben una gran estabilidad a temperatura ambiente.

V RESULTADOS Y ANÁLISIS

SISTEMA TERNARIO $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$

Dentro del sistema ternario, y fuera del binario, se encontró una nueva fase deficiente de litio, de fórmula $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, la cual forma una pequeña región de solución sólida. El compuesto Li_3NbO_4 forma una solución sólida por un mecanismo diferente al descrito para el sistema binario. El compuesto CoNb_2O_6 se obtuvo en forma de monocristal y su estructura se determinó por difracción de rayos X, método de monocristal. Con estos resultados y con los obtenidos en el sistema binario fue posible contribuir en el conocimiento del diagrama de fases ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$.

V.1 COMPUESTO $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$

Del análisis del diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ construido en atmósfera de nitrógeno, se esperaba que los miembros de bajo contenido de óxido de cobalto de la solución sólida con estructura ordenada del Li_3NbO_4 experimentaran una transición orden-desorden a la fase cúbica desordenada α , tal como pasó con los miembros más ricos en óxido cobaltoso. Los experimentos llevados a cabo en atmósfera de nitrógeno solo alcanzaron los 1200°C , temperatura a la que la composición $x=0.027$ aún se presenta en su fase ordenada. Los resultados preliminares obtenidos en la construcción del diagrama binario en atmósfera de aire, en donde fue posible alcanzar casi los 1300°C , presentaron para esta composición un patrón de difracción de rayos X en el que no se identificó ni la fase ordenada ni la desordenada a 1280°C . Se pensó, en primera instancia, que se trataba de una nueva fase pues no se registró una pérdida considerable en el peso de la muestra después de la reacción.

Un estudio realizado por el mismo grupo de trabajo encontró la existencia de una nueva fase deficiente en litio denominada fase P (Poisot, 2001) en el sistema $\text{LiO}_2 - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{NiO}$ al someter una solución sólida con estructura ordenada correspondiente al Li_3NbO_4 a altas temperaturas. Una comparación del patrón de difracción obtenido para esta fase y el obtenido para la composición a $x=0.027$ de CoO a 1280°C mostró una gran similitud entre ambos.

Se procedió entonces a verificar que la fase se obtiene de manera directa al preparar una muestra con menor cantidad de litio según el siguiente mecanismo:



Tal mecanismo da origen a la fórmula general de sustitución $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en donde x es la fracción de óxido de cobalto que sustituye al litio y, a la vez genera vacancias del mismo ión monovalente para que la carga quede compensada. Se observa que el niobio permanece constante. Este mecanismo es el mismo por medio del cual se forma la solución sólida entre el LiNbO_3 y el CoO en la línea $\text{LiNbO}_3 - \text{B}$ (sección I.2).

La síntesis en busca de la nueva fase P se llevó a cabo en el punto $x=0.167$ para el cual la fórmula resultante es $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$. Se observa que la relación catión:anión de la fase no es 1:1 sino 0.96:1 ya que se trata de una fase deficiente en litio.

La fase $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ se obtuvo a 1000°C después de 5 días de reacción (figura V.1), sin pérdida de peso importante. Su patrón de difracción es muy similar al de la fase con níquel, $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$ (figura V.2) pero su análisis detallado muestra la presencia de algunas reflexiones extra, lo que indica que no son isoestructurales aunque sus estructuras están estrechamente relacionadas. Las intensidades de las reflexiones también son diferentes lo que puede deberse a la diferencia en el comportamiento químico entre el níquel y el cobalto ante los rayos X. Por lo anterior se denominará al nuevo compuesto como fase P'.

En ambas fases se observa que las reflexiones correspondientes al Li_3NbO_4 están presentes, lo que indica que se trata de fases derivadas del óxido ternario con una estructura relacionada al tipo sal gema.

Al aumentar x se observó que la nueva fase $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ forma una solución sólida en un intervalo de $0.167 \leq x \leq 0.24$ a 1060°C , figura V.3. Los patrones de difracción de la solución sólida muestran un corrimiento hacia menores ángulos, figura V.4, lo que indica que la celda va aumentando su tamaño con la introducción de una mayor cantidad de cobalto.

A composiciones de cobalto menores $0 < x \leq 0.167$ se detectó la formación de una solución sólida con la estructura del Li_3NbO_4 a una temperatura de 1000°C .

La nueva fase y las soluciones sólidas encontradas se pueden localizar sobre la línea imaginaria entre el Li_3NbO_4 y el $\text{Co}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ o unión de "niobio constante" por el mecanismo de reacción propuesto (ec. V.2).

El compuesto Li_3NbO_4 , por tanto, presenta un comportamiento similar al del LiNbO_3 , forma dos tipos de soluciones sólidas de acuerdo a dos mecanismos de sustitución, uno de ellos deficiente de litio con niobio constante mientras que en el otro (diagrama binario sección IV.2) participa el niobio siendo sustituido por el cobalto y no se forman vacancias de litio (sección I.2). En V.5 se comparan ambos comportamientos.

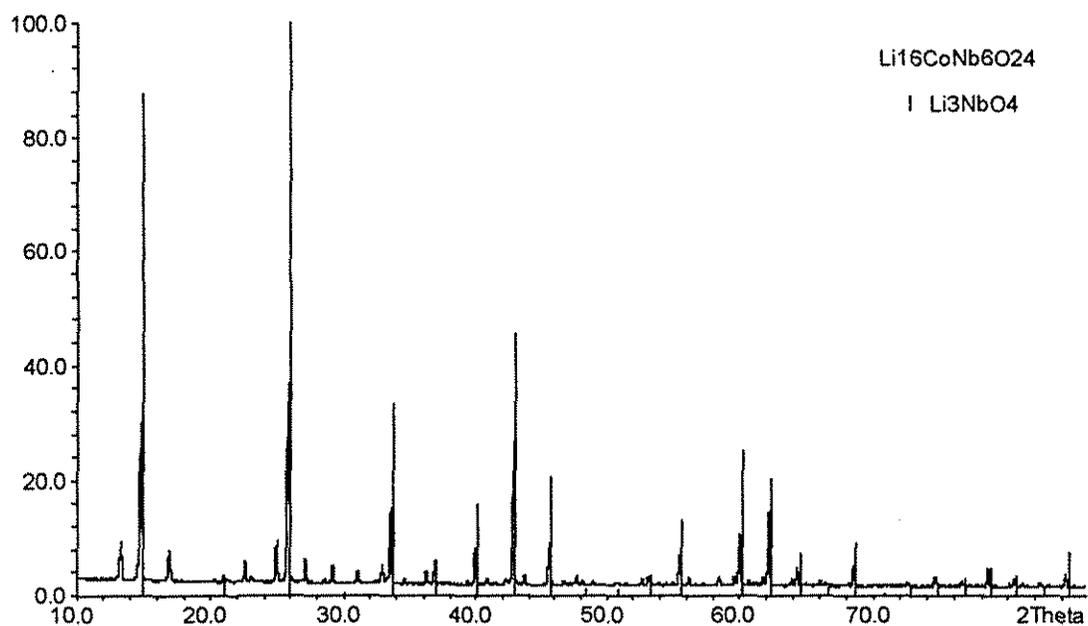


Figura V.1 Patrón de difracción del nuevo compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, fase P'.

Se observa que todas las líneas del Li_3NbO_4 están presentes.

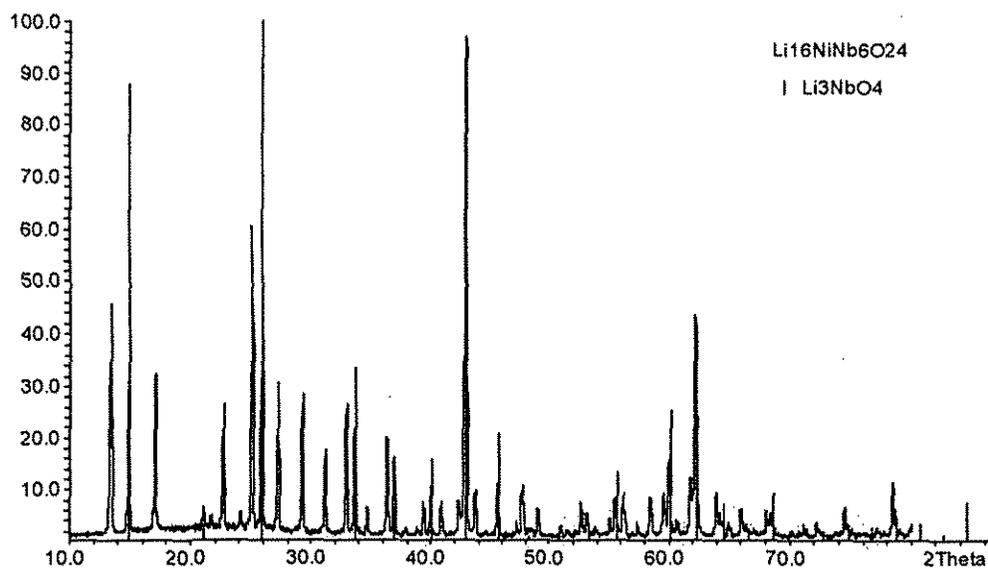


Figura V.2 Patrón de difracción del compuesto $\text{Li}_{16}\text{NiNb}_6\text{O}_{24}$, fase P.

Se observa que todas las líneas del Li_3NbO_4 están presentes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

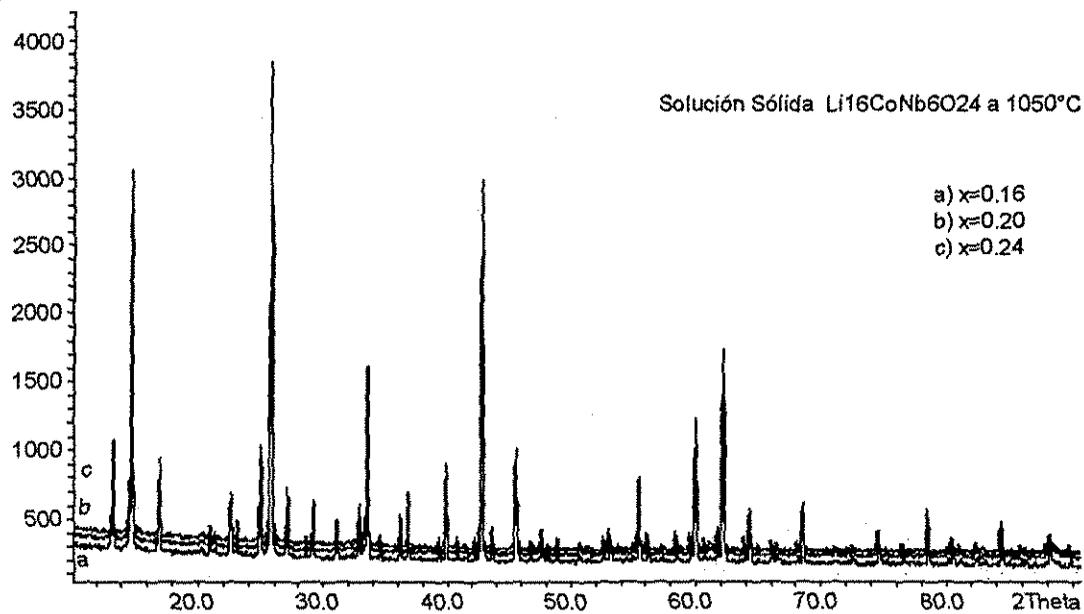


Figura V. 3 Solución sólida $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en el intervalo $0.167 \leq x \leq 0.24$ a 1060°C .

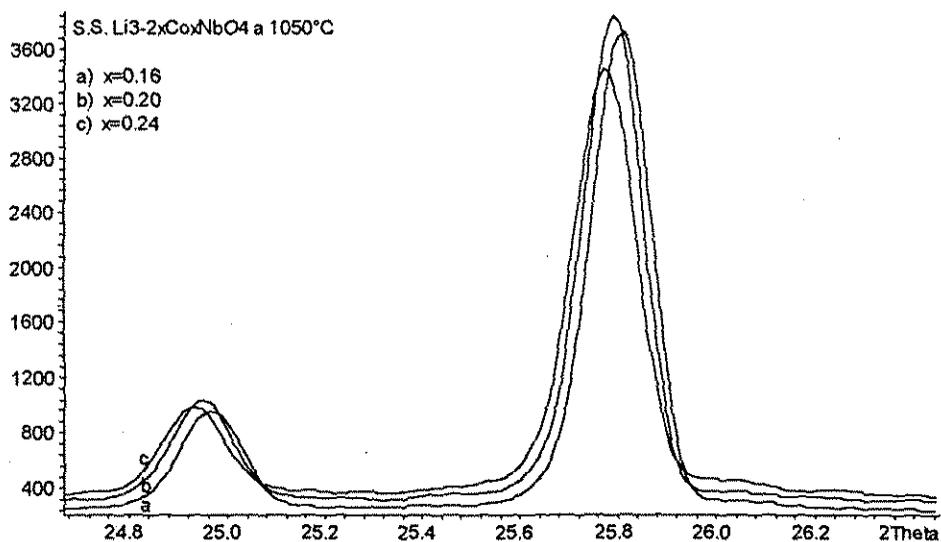


Figura V.4 Solución sólida $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en el intervalo $0.167 \leq x \leq 0.24$ de CoO , las reflexiones se corren hacia menores ángulos cuando x aumenta, lo que indica que la celda crece.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

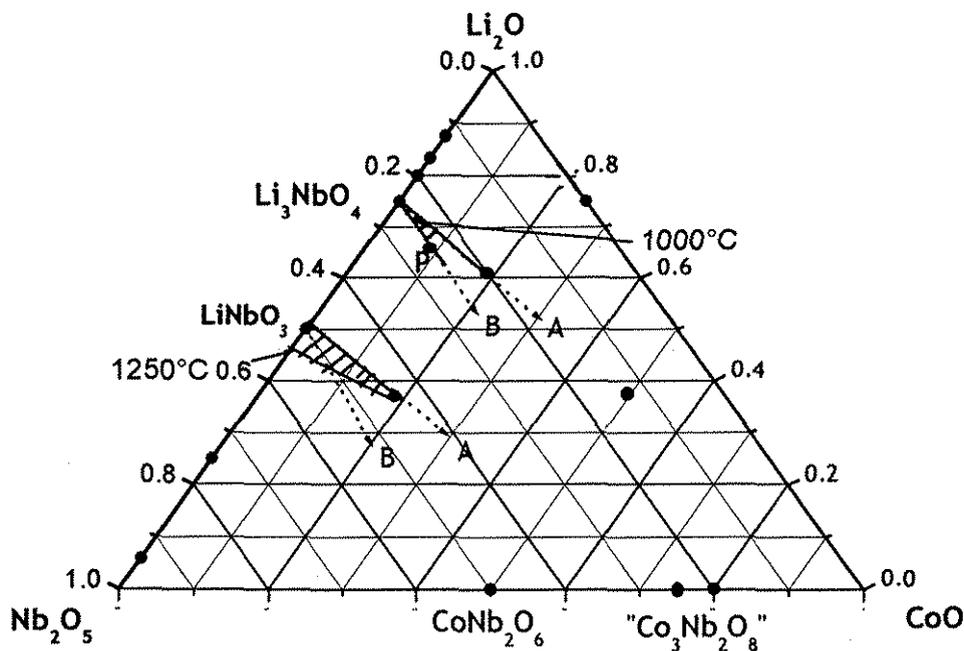


Figura V. 5 Mecanismos A y B de formación de las soluciones sólidas del Li_3NbO_4 y del LiNbO_3 .

La fase P se indexó en un sistema monoclinico (Poisot, 2001), pero estudios posteriores por difracción de neutrones dieron indicios de que se trata de una fase tetragonal. Con estos antecedentes la fase $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, al igual que su solución sólida, se logró indexar en un sistema tetragonal primitivo después de varios intentos, los datos cristalográficos obtenidos se presentan en el anexo E. Los parámetros de red se muestran en la tabla V.1, como se observó en los patrones de difracción, los parámetros de la celda crecen con la cantidad de cobalto.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

x	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0.16	30.809(1)	7.58(1)	7194.4(2)
0.2	30.837 (1)	7.585(1)	7212.7 (1)
0.24	30.846 (1)	7.588 (1)	7219.1 (2)

Tabla V. 1 Parámetros de red de la solución sólida $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en el intervalo $0.167 \leq x \leq 0.24$ a 1060°C .

Una gráfica del volumen de la celda en función de la fracción mol de cobalto introducida se muestra en la figura V.6. Se observa que la relación no es completamente lineal, se presenta una ligera desviación positiva de la ley de Vegard, lo que puede deberse a que la solubilidad del ión Co^{2+} es incipiente.

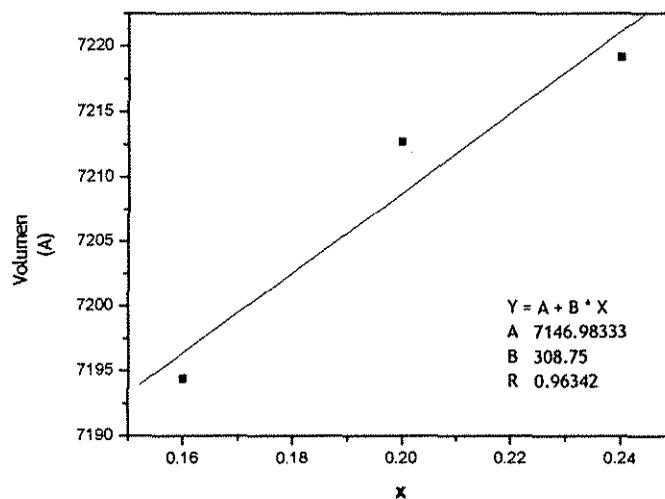


Figura V.6 Gráfica del volumen de la celda de la solución sólida $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ en función de la fracción mol de cobalto

V.2 EL COMPUESTO CoNb_2O_6

La obtención de monocristales del compuesto CoNb_2O_6 se ha llevado a cabo en distintas ocasiones por diferentes grupos de trabajo, sin embargo, ninguno de ellos ha determinado su estructura por difracción de rayos X por el método de monocristal.

En el presente trabajo se obtuvo un monocristal del compuesto a través de la pérdida total del litio de una muestra de $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, fase M. Una vez sintetizada la fase M, de color café, se dejó un poco de su polvo en una lámina de platino a 1100°C por varias semanas para observar si un monocristal crecía. Esta técnica para obtener cristales se conoce como crecimiento de grano por sinterizado.

Al analizar la muestra, se observaron algunos cristales azules de hábito irregular, un análisis por rayos X, por el método de polvos, determinó que no se trataba de la fase esperada por lo que se procedió a identificarla encontrándose que correspondía al compuesto CoNb_2O_6 , es decir, todo el litio se había perdido. Se escogió un cristal de dimensiones $0.06 \times 0.03 \times 0.02$ mm para realizar experimentos de difracción de rayos X y determinar la estructura del compuesto.

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla V.2. La estructura del CoNb_2O_6 está constituida por capas de octaedros ligeramente distorsionados conformados por oxígeno. Los octaedros son de dos tipos, en uno de ellos el átomo central es un niobio, en el otro el cobalto es el que ocupa este sitio. Una capa formada por octaedros de cobalto, figura V.7, se alterna con dos capas de octaedros de niobio, figura V.8, de tal forma que la secuencia que sigue el átomo central es Co-Nb-Nb-Co-Nb-Nb-Co, figura V.9. La celda unitaria, ortorrómbica primitiva, se puede observar en la figura V.10.

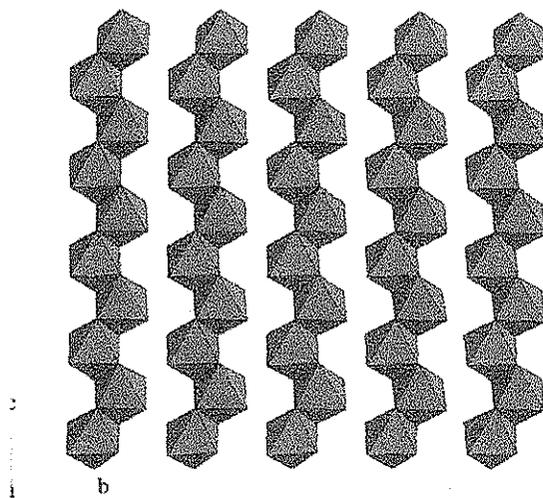
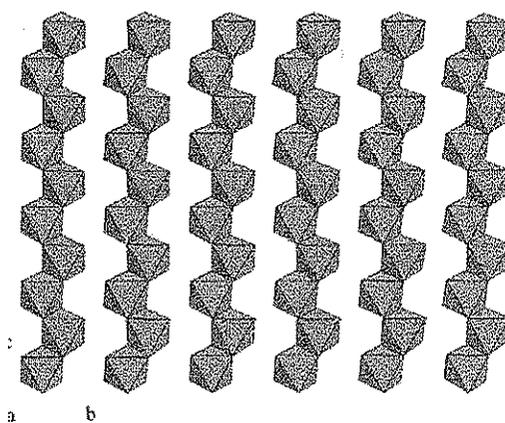


Figura V.7 Octaedros $[\text{CoO}_6]$. Vista normal al eje de apilamiento $[100]$.



Octaedros $[\text{NbO}_6]$. Vista normal al eje de apilamiento $[100]$

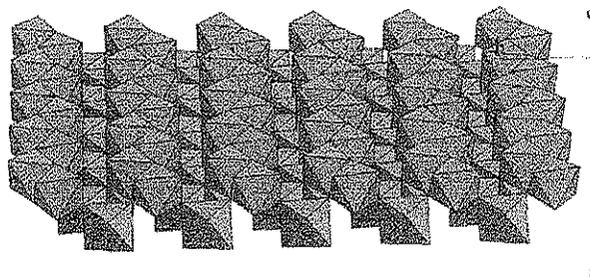


Figura V.8 Octaedros $[\text{NbO}_6]$ y capas.
Dos capas de octaedros $[\text{NbO}_6]$ a lo largo de $[100]$.

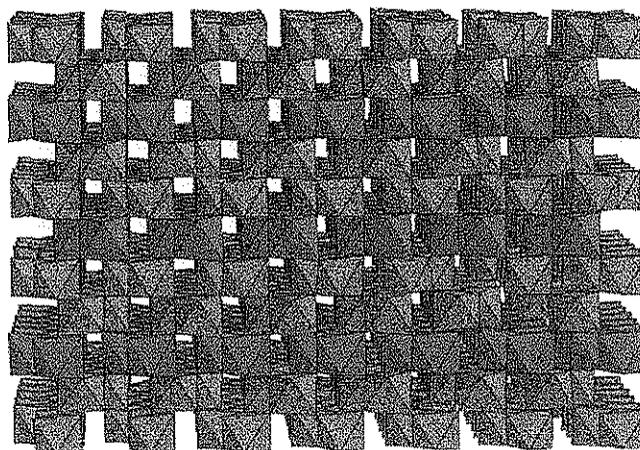
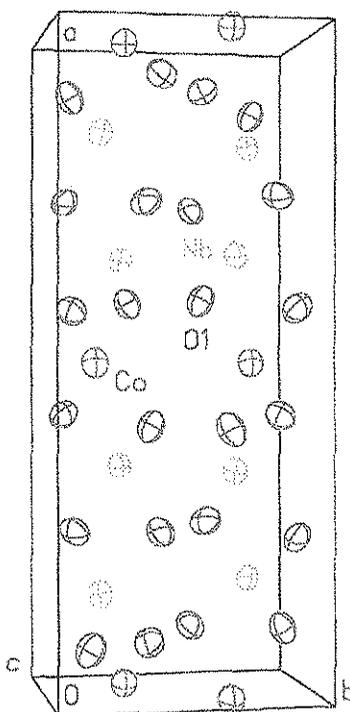


Figura V.9 Secuencia de las capas de octaedros $[CoO_6]$ y de $[NbO_6]$



*Figura V.10 Celda unitaria del compuesto $CoNb_2O_6$.
Elipsoides térmicos a 99% de probabilidad.*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

G.E.=*Pbcn*, Z=4, a=14.1641(7)Å, b=5.7147(2)Å, c=5.0488(2)Å
 $\alpha=\beta=\gamma=90$, V=408.67(3)Å³, D_{exp}=5.2053 g·cm⁻³, D_x=5.538 g·cm⁻³,
 R₁=5.22%, wR₂=6.42%

Átomo	X/a	Y/b	Z/c	U(eq)
Co	0.5	0.1647(2)	0.2500	0.008(1)
Nb	0.6604(1)	-0.3192(1)	0.2502(2)	0.006(1)
O1	0.5952(2)	-0.3936(7)	0.5727(8)	0.008(1)
O2	0.7560(2)	-0.1241(6)	0.4202(7)	0.008(1)
O3	0.5802(2)	-0.1171(7)	0.0952(8)	0.009(1)

Tabla V.2 Datos cristalográficos obtenidos para el CoNb₂O₆ a partir de DRX monocristal.

El compuesto CoNb₂O₆ se preparó también directamente por reacción en estado sólido a partir de Nb₂O₅ y CoO Aldrich 99.9% de pureza a 950°C por 5 días. El patrón de difracción se muestra en la figura V.11 y se identificó con la tarjeta del JCPDS-ICDD No. 31-426 coincide con el determinado teóricamente de los datos obtenidos por monocristal.

Una vez obtenido el compuesto en forma de polvo se procedió a determinar su densidad por el método del picnómetro. El resultado obtenido (D_{exp} en tabla V.2) presentó un error del 6% con respecto al calculado por monocristal, con lo que se confirma que Z=4 para la estructura compuesto.

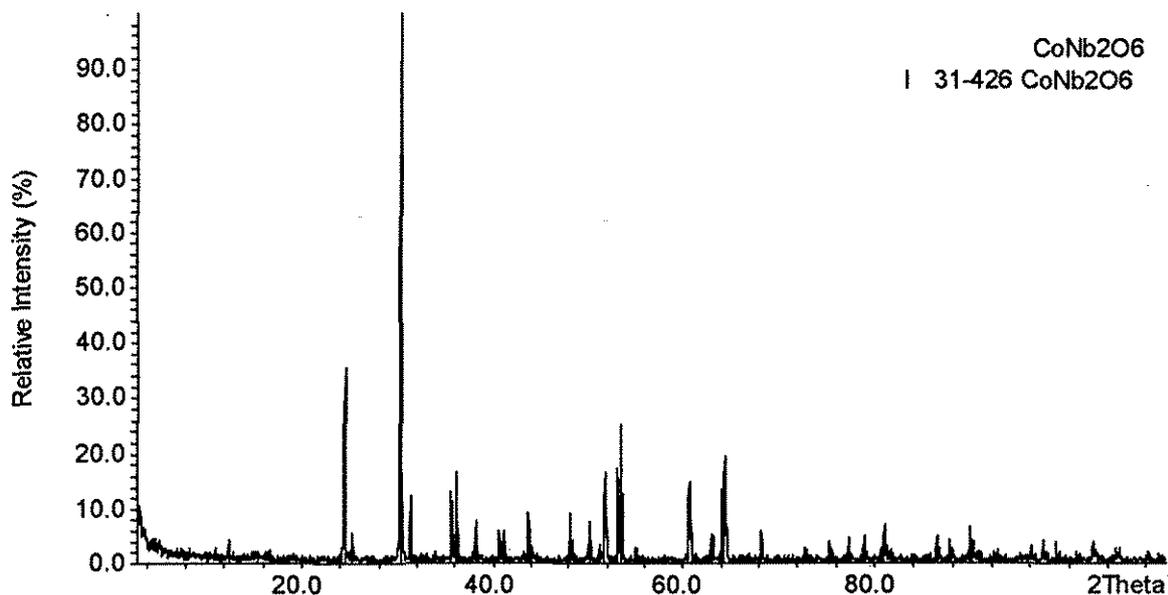


Figura V.11 Patrón de difracción de rayos X para el CoNb_2O_6 sintetizado en forma policristalina.

El patrón se identifica con el JCPDS-ICDD No. 31-426

V.3 DIAGRAMA TERNARIO DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$

Todos los productos obtenidos en el presente trabajo así como los encontrados en la etapa de búsqueda bibliográfica se resumen en el diagrama de fases ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ que se presenta en la figura V.12. La línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ se ha estudiado completamente, parte de la línea $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{Co}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ se determinó y la estructura del CoNb_2O_6 se determinó por difracción de rayos X método de monocristal.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

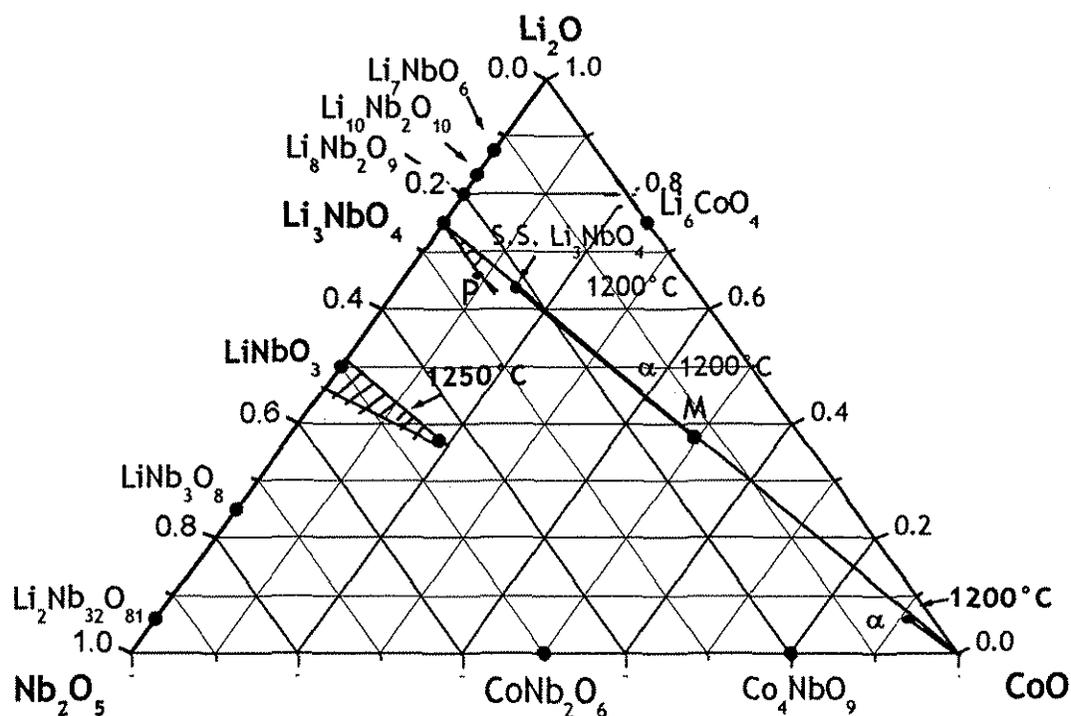


Figura V.12 Diagrama de fases determinado del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{CoO}$.

A continuación, se llevaron a cabo algunos experimentos para caracterizar los productos obtenidos por otras técnicas tales como espectroscopía electrónica, mediciones de susceptibilidad magnética, microscopía electrónica de barrido y de transmisión así como espectroscopía de impedancias todas ellas proporcionaron información importante sobre los compuestos sintetizados.

VI RESULTADOS Y ANÁLISIS

OTRAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

VI.1 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Se realizaron experimentos de espectroscopía electrónica en los compuestos del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ para conocer el ambiente de coordinación de los cationes.

Analizando cada uno de los cationes que conforman el sistema se observa que el Li^+ no contribuye con la respuesta que las fases puedan presentar pues tiene una configuración de capa llena muy estable así como niveles energéticos muy bajos de los orbitales *s*. El Nb^{5+} posee también una configuración de capa llena, igual a la del Kriptón, por lo que se espera que tampoco contribuya, tabla VI.1.

El Co^{2+} tiene en su configuración electrónica siete electrones en los orbitales *d*, tres de ellos desapareados. El desdoblamiento típico de los orbitales *d* en un campo cristalino octaédrico se observa en la figura VI.1.

Ión	Configuración electrónica
Li^+	$1s^2$
Nb^{5+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$
Co^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$

Tabla VI. 1 Configuración electrónica de los iones del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ (Cotton).

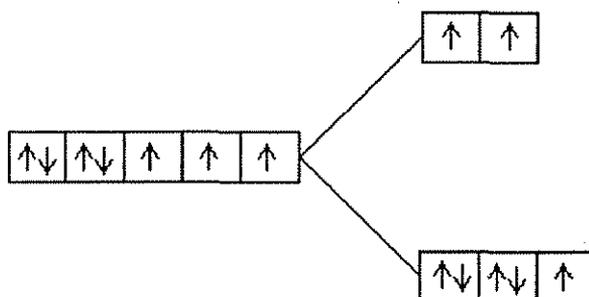


Figura VI.1 Desdoblamiento de los orbitales *d* en un campo octaédrico para la configuración electrónica *d*⁷ del ión *Co*²⁺.

El ión cobalto divalente en un campo cristalino octaédrico tiene tres transiciones *d-d* permitidas por el espín y su espectro electrónico consiste usualmente de una banda en el infrarrojo cercano y otra en el visible que frecuentemente presenta un hombro en el lado de menor energía, la asignación para cada transición es la siguiente (Greenwood, 1998, Nakamoto, 1986):

$$\begin{aligned} \nu_1 &= {}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \\ \nu_2(\text{débil}) &= {}^4A_{2g}(F) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \\ \nu_3 &= {}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4T_{1g}(F) \end{aligned}$$

En algunos casos ν_2 no se observa.

Las muestras que se sometieron al análisis por espectroscopia electrónica dentro del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ fueron los compuestos puros Li_3NbO_4 , CoO , M, así como las soluciones sólidas cúbica ordenada (S.S._{Li3NbO4}) y cúbica desordenada α , todas sintetizadas en atmósfera de nitrógeno. Las fases P y CoNb_2O_6 del sistema ternario también fueron analizadas.

Li₃NbO₄ y CoO.

El espectro electrónico obtenido para el Li₃NbO₄, tal y como se esperaba, no mostró ninguna banda de absorción característica, lo que confirma que ni el Li⁺ ni el Nb⁵⁺ contribuyen a la respuesta que los miembros del sistema presenten.

El espectro electrónico del CoO (figura VI.2) exhibe dos bandas de absorción en los números de onda 14870 y 7389cm⁻¹ que se asignan a las transiciones *d-d* permitidas propias del cobalto II en un ambiente octaédrico. La transición observada a mayor número de onda es muy ancha, lo que puede indicar que el metal se encuentra en un ambiente distorsionado. La señal débil en forma de hombro que correspondería a ν_2 no se observa.

Solución Sólida α .

Los espectros de la solución sólida α que se sintetizó en atmósfera de nitrógeno se muestran en las figuras VI.2 y VI.3. En la primer figura se presentan los espectros de las composiciones $x=0.826$ y $x=0.27$ de CoO de acuerdo con la fórmula Li_{3-3x}Co_{4x}Nb_{1-x}O₄, ambos espectros se pueden distinguir dos señales que corresponden a las transiciones *d-d* características del Co²⁺ en un ambiente de coordinación octaédrico, lo ancho y poco definido de la banda de mayor energía indica una distorsión del octaedro. Se observa que entre el espectro de la composición más rica en cobalto y el óxido puro existe una gran similitud, lo que revela que en ambas fases, el ambiente que rodea al ión divalente es muy similar. El espectro de la composición menos rica en cobalto exhibe algunas diferencias con respecto al del óxido puro, la señal a menor número de onda crece de manera notable, lo que probablemente señala una diferencia en el ambiente de coordinación del Co²⁺.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

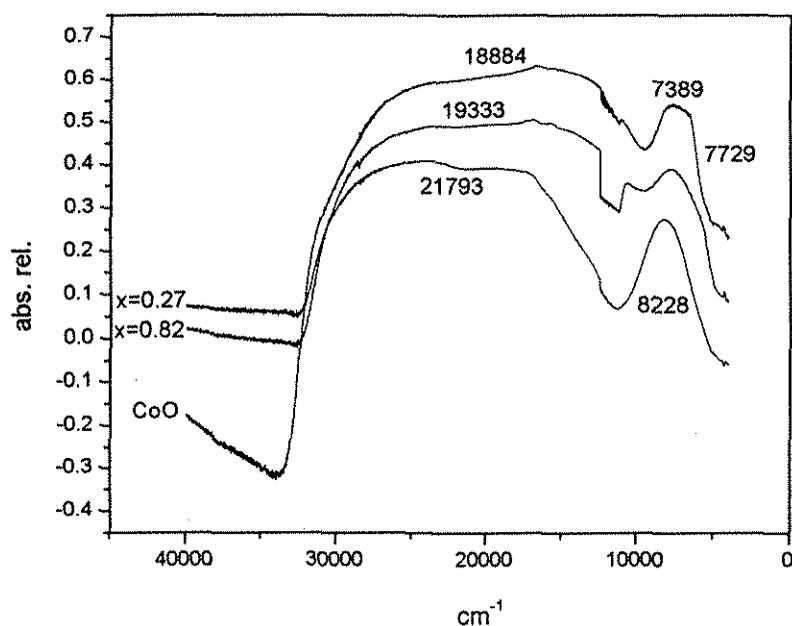


Figura VI.2 Espectros electrónicos del CoO, S.S.α con $x=0.826$ y $x=0.27$.

En los espectros electrónicos de las composiciones a la fracción mol de cobalto $x=0.2$, $x=0.142$ y $x=0.096$ se distinguen tres bandas de absorción principales (figura VI.3). La banda de mayor energía de cada espectro se atribuye a transferencias de carga o excitación de los electrones del orbital de un átomo vecino; las otras dos bandas se atribuyen a las transiciones del Co^{2+} en coordinación octaédrica, se distingue también el hombro característico del Co^{2+} en el lado de menor energía de la segunda banda. Se observa que las bandas a menor energía están mejor definidas que en los espectros de las composiciones de la figura VI.2, lo que es indicativo de un ambiente de coordinación más regular, menos distorsionado.

Los resultados anteriores indican que los iones divalentes de la solución sólida tienen diferentes ambientes de coordinación, lo que es comprensible pues a medida que la concentración de óxido de cobalto disminuye aumenta la posibilidad de que los vecinos más cercanos del ión no sean siempre los mismos debido a su ordenamiento aleatorio. A medida que la concentración de cobalto es mayor, los iones de Nb^{5+} y Li^+ son escasos y estadísticamente tienen una menor ocupación en los sitios octaédricos del Co^{2+} , lo que hace que los espectros sean más similares al del CoO puro.

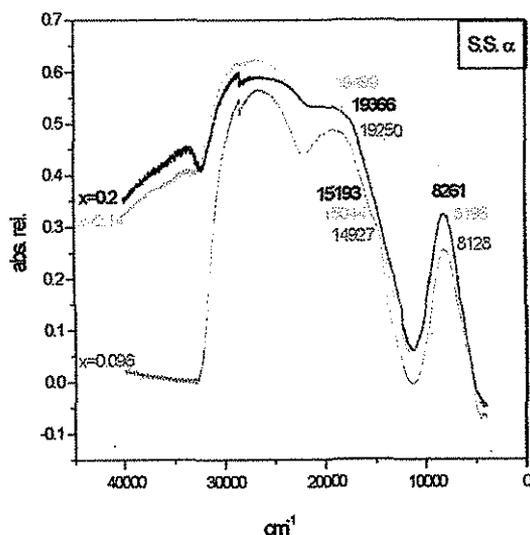


Figura VI.3 Espectros electrónicos de la S.S.α a $x=0.096$, $x=0.14$ y $x=0.20$.

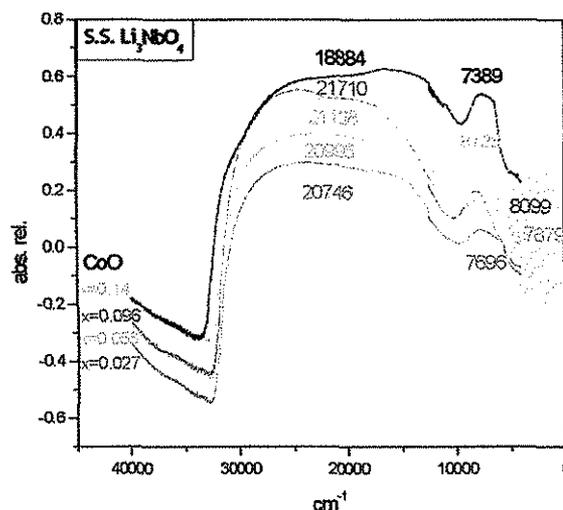


Figura VI.4 Espectros electrónicos de la S.S. Li_3NbO_4 a $x=0.027$, $x=0.058$, $x=0.096$ y $x=0.14$.

Solución Sólida Li_3NbO_4

Los espectros electrónicos de la solución sólida ordenada con la estructura del Li_3NbO_4 se muestran en la figura VI.4. Se puede observar que son parecidos al espectro del CoO puro, lo que indica que el ión Co^{2+} se encuentra en un ambiente octaédrico similar en ambos tipos de compuestos. Esto se entiende sabiendo que se trata de una solución sólida ordenada, el sitio que el ión divalente va ocupando es siempre el mismo, por lo que los espectros de la solución sólida son muy semejantes entre sí.

Fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M

El compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, en su forma parcialmente ordenada o fase M sintetizada en atmósfera de nitrógeno se analizó por espectroscopía electrónica con el fin de corroborar el ambiente de coordinación del Co^{2+} .

En la figura VI.5 se aprecia el espectro electrónico de la fase M en donde fue posible asignar dos bandas principales y un hombro característico de las transiciones permitidas $d-d$ del Co^{2+} en un ambiente octaédrico, aunque probablemente éste se encuentre distorsionado. El espectro luce

similar al de CoO puro, lo que puede indicar que el ambiente que rodea al ión divalente es similar en ambos casos.

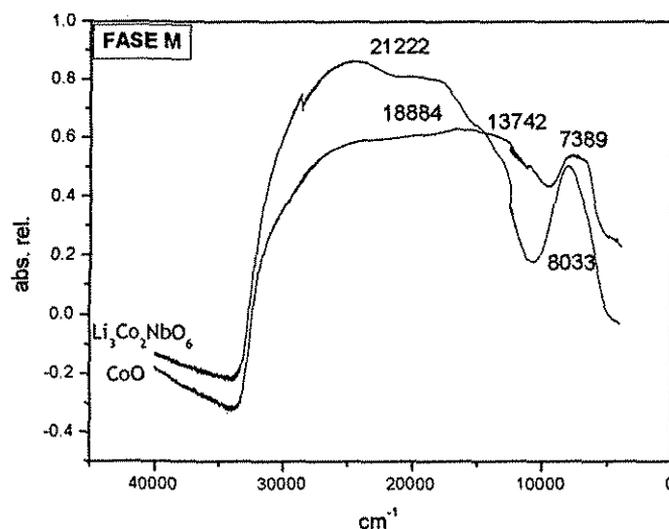


Figura VI.5 Espectro electrónico de la fase M sintetizada en atmósfera de N_2 .

Fase $Li_{16}CoNb_6O_{24}$, P'

El compuesto $Li_{16}CoNb_6O_{24}$ o fase P' presenta un espectro electrónico con tres bandas características que muy probablemente correspondan al ión Co^{2+} en un ambiente octaédrico irregular figura (VI.6).

El compuesto $CoNb_2O_6$

El compuesto $CoNb_2O_6$ presenta un espectro electrónico en el que se aprecian tres señales principales y un hombro (figura VI.7). La señal de mayor energía se puede asignar a una transferencia de carga debido a su gran energía y a que la se encuentra muy bien definida. La segunda y la tercer señal de mayor energía así como el hombro son características de un ión en un ambiente octaédrico, corresponden por tanto al ión Co^{2+} .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

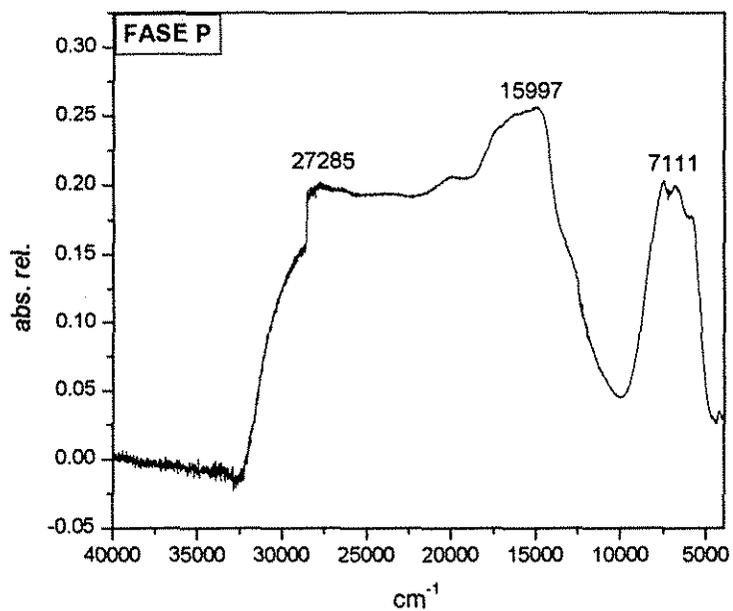


Figura VI.6 Espectro electrónico de la fase P.

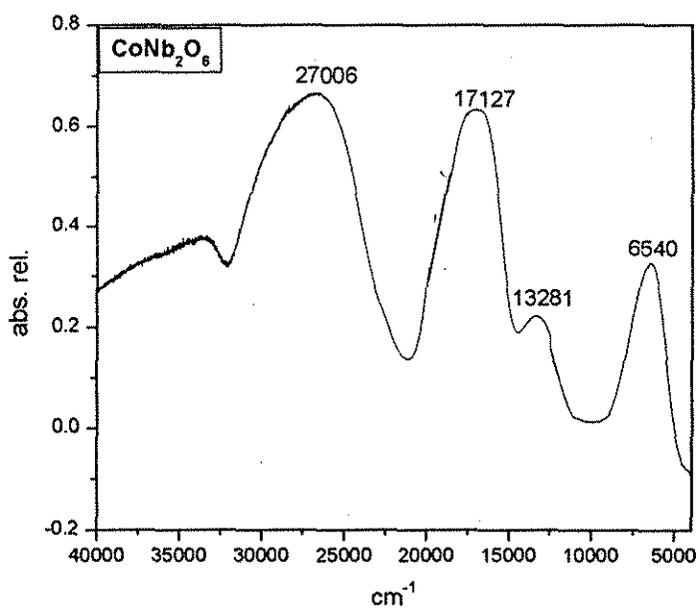


Figura VI.7 Espectro electrónico del compuesto CoNb₂O₆.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI.2 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Para corroborar el estado de oxidación del Co^{2+} se realizaron mediciones de susceptibilidad magnética a temperatura ambiente en algunas muestras del sistema binario así como de la fase P'.

El momento magnético de las fases se calculó a través de la susceptibilidad magnética en peso que se determina directamente de la balanza de Gouy utilizada. Los iones Li^+ , Nb^{5+} , y O^{2-} tienen una contribución diamagnética, dada en susceptibilidad magnética molar, de $X_{\text{mLi}^+} = -1 \times 10^{-6}$, $X_{\text{mNb}^{5+}} = -9 \times 10^{-6}$ y $X_{\text{mO}^{2-}} = -12 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$ (Carlin 1983, Earnshaw 1968). Esta contribución diamagnética se toma en cuenta para determinar la contribución paramagnética total de las fases, la cual es debida únicamente al ión Co^{2+} . En la tabla VI.2 se resumen los resultados obtenidos

Fase	$\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_4\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$ x	$\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$	Valores reportados de Co^{2+} $\mu_{\text{eff}}/\text{MB}$
CoO	1.0	4.05	3.87 espín* 4.1-5.2 *
S.S. Li_3NbO_4	0.027	3.47	-
	0.058	3.88	-
	0.096	4.21	-
	0.142	4.07	-
S.S. α	0.096	4.63	-
	0.142	4.71	-
	0.2	4.59	-
	0.27	4.56	-
Fase M, $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$	0.33	4.88	-
Fase P' $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$	-	4.04	-

Tabla VI.2 Momentos magnéticos de las fases estudiadas en Magnetones de Bohr.

***Contribución sólo del espín del ión Co^{2+} (Cotton 1975).**

****Intervalo de momentos magnéticos para complejos de Co^{2+} con diversos ligantes (Cotton 1975).**

El momento magnético presentado por el CoO corresponde al ión divalente Co^{2+} . La solución sólida ordenada con estructura del Li_3NbO_4 muestra un incremento en el momento magnético a medida que la cantidad del ión divalente aumenta (tabla VI.2). Los valores presentados por la solución sólida se encuentran en el intervalo entre 3.87MB (que caracteriza a la contribución solamente de espín del ión divalente) y 5.2MB (que se ha encontrado reportado para complejos del ión Co^{2+} con diversos ligantes). La composición de menor concentración en cobalto presentó un momento magnético menor a la contribución de espín, lo que puede deberse precisamente al poco contenido del ión y a algún tipo de acoplamiento magnético entre el cobalto divalente y los demás cationes presentes.

La solución sólida desordenada α , presentó momentos magnéticos en el intervalo característico del ión Co^{2+} y cuyos valores se incrementan con la concentración del ión en la muestra (tabla VI.2). Los valores de momento magnético para las muestras más ricas en cobalto son un poco mayores al límite superior del intervalo mencionado, lo que puede deberse a algún tipo de acoplamiento magnético de los cationes constituyentes de la muestra, tal vez incluso un acoplamiento Co^{2+} - Co^{2+} esté teniendo lugar ya que la concentración del ión es alta.

La fase M exhibió un momento magnético característico del ión cobalto en estado de oxidación II. La fase P' posee un momento magnético muy cercano al del CoO, lo que indica que en la nueva fase el cobalto se encuentra como cobalto II. La atmósfera de aire utilizada en la síntesis de la fase no favoreció un cambio en el estado de oxidación del cobalto, lo que se atribuye a que la concentración de éste es pequeña. El hecho de que el valor de momento magnético de la fase P' esté tan cercano al del CoO, puede ser indicio de que el ambiente de coordinación del Co^{2+} en la nueva fase sea octaédrico, hecho que no se pudo constatar directamente del espectro electrónico obtenido para la fase.

Con los resultados anteriores aunados a los obtenidos por espectroscopia electrónica se comprueba que el ión Co^{2+} se logró controlar el estado de oxidación divalente llevando a cabo las síntesis en atmósfera de nitrógeno.

VI. 3 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

Muestras representativas de las fases obtenidas fueron estudiadas por microscopía electrónica de barrido con el fin de conocer su microestructura y morfología así como los cambios que puedan presentarse a medida que la composición y el tratamiento térmico varían.

VI.3.1 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_4\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.143$

Los productos resultantes directamente de la síntesis a 850°C de la solución sólida con la estructura cúbica centrada en el cuerpo del Li_3NbO_4 fueron estudiados por microscopía electrónica de barrido en las composiciones $x=0.027$ y $x=0.096$.

Las muestras forman cúmulos de granos finos semiesféricos, con una distribución de tamaño entre los $1\ \mu\text{m}$ y $3\ \mu\text{m}$ para la composición con menor contenido de cobalto, $x=0.027$ (figura VI.8). Con el aumento en la concentración de cobalto, los granos se definen mejor y presentan un tamaño más pequeño y uniforme, entre $0.8\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$, es decir (figura VI.9).

El contraste uniforme de la estructura de granos que se observa en las micrografías indica que la pureza de estas fases es confiable, lo que refuerza los resultados producidos por la técnica de difracción de rayos X.

VI.3.2 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_4\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.077 < x \leq 0.272$

Para la solución sólida con estructura cúbica desordenada, fase α , del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ las muestras sometidas a microscopía electrónica de barrido fueron las sintetizadas a 1200°C a una concentración de cobalto de $x=0.096$ (VI.10) y $x=0.201$ (VI.11).

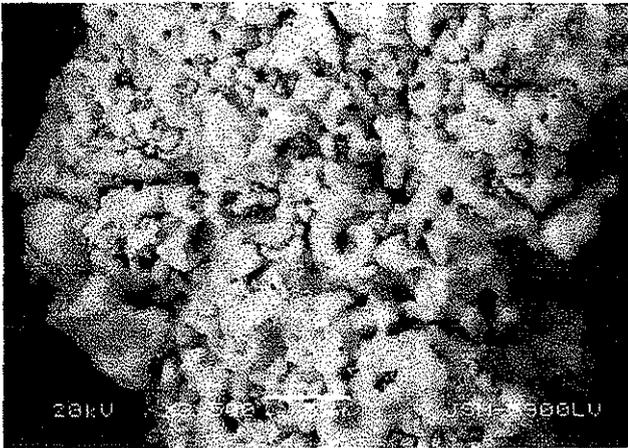


Figura VI.8 Micrografía de la S. S. Li_3NbO_4 a $x=0.027$.

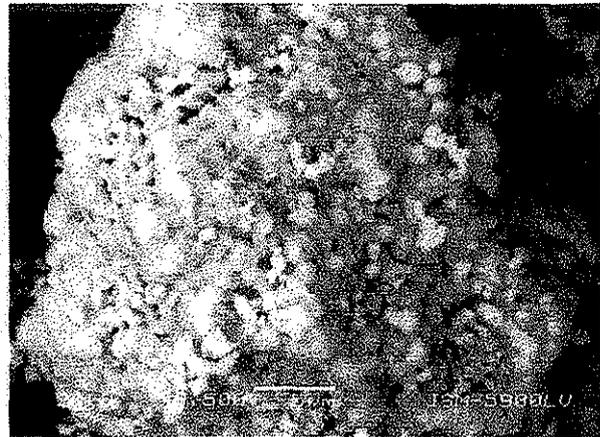


Figura VI.9 Micrografía de la S. S. Li_3NbO_4 a $x=0.096$.

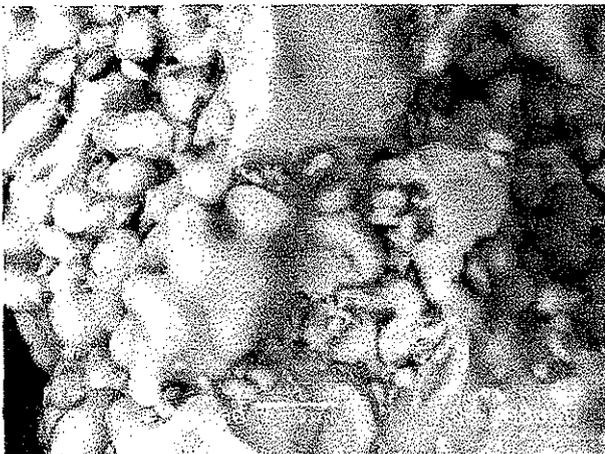


Figura VI.10 Micrografía de la S. S. α a $x=0.096$ a 1200°C .



Figura VI.11 Micrografía de la S. S. α a $x=0.201$ a 1200°C .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La muestra con $x=0.096$ a 1200°C presenta un tamaño de partícula promedio de $3\ \mu\text{m}$ lo que equivale a tres veces el tamaño de partícula promedio de la misma composición pero sintetizada a 850°C , es decir, la muestra en su fase desordenada tiene un tamaño de partícula mucho mayor que la fase ordenada (VI.10). Se observa en la misma micrografía la presencia de partículas que presentan paredes lisas y pocas formas esféricas.

A una mayor concentración de cobalto, $x=0.20$ (figura VI.11), la morfología esférica de las partículas desaparece dando lugar a granos de aristas finas y paredes lisas.

Mediante la microscopía electrónica de barrido fue posible constatar que las muestras se encuentran en forma pura, sin ninguna otra fase en mezcla.

VI.3.3 FASE $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M.

El compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, en su fase ortorrómbica parcialmente ordenada denominada fase M, sintetizada en atmósfera de aire y en atmósfera de nitrógeno se sometió a microscopía electrónica de barrido para observar la influencia que las diferentes atmósferas puedan tener sobre su morfología.

La figura VI.12 muestra la micrografía correspondiente a la fase M sintetizada en aire, en ella se observa un conglomerado de partículas esféricas y una distribución de tamaño de grano que va desde los de $4\ \mu\text{m}$ hasta los casi $10\ \mu\text{m}$.

La micrografía de la fase M sintetizada en atmósfera de nitrógeno se presenta en la figura VI.13. En ella es posible apreciar un conglomerado de partículas esféricas con una distribución de tamaño de grano más estrecha que en el caso anterior. Su tamaño promedio se encuentra entre los $1\ \mu\text{m}$ y los $3\ \mu\text{m}$. Se puede entonces afirmar que la atmósfera de síntesis tiene una gran influencia en el tamaño de partícula de la fase obtenida, la atmósfera de nitrógeno favorece la formación de granos más finos y de tamaño más estrecho en comparación con la atmósfera aire.



Figura VI.12. Micrografía de la fase M sintetizada en aire.

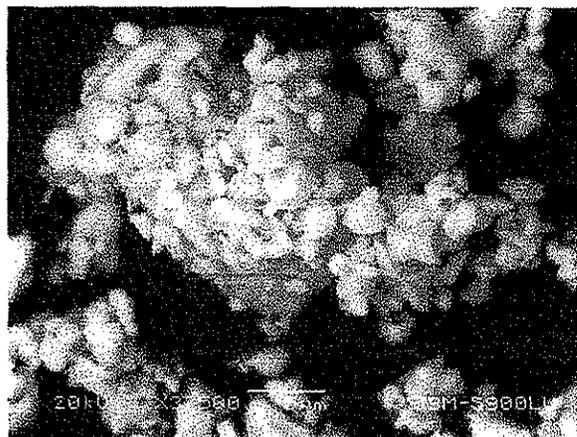


Figura VI.13. Micrografía de la fase M sintetizada en nitrógeno.



Figura VI.14. Micrografía de la fase P'.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI.3.4 FASE $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, P'.

El compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ o fase P', deficiente de litio se observó bajo el microscopio electrónico de barrido con el fin de determinar, de manera cualitativa, si se trataba de una fase pura. La figura VI.14 exhibe a la fase P' conformada por partículas alargadas de caras planas y aristas finas; la distribución de tamaño de grano se encuentra entre unos de gran tamaño ($\geq 10 \mu\text{m}$) y otros pequeños ($< 2 \mu\text{m}$).

La homogeneidad del contraste que la muestra presenta indica que se trata de una sola fase, es decir, la muestra está en forma pura.

VI.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Estudios realizados en compuestos que poseen una estructura tipo sal de roca como aleaciones de Au-Cu (Cowley, 1950), Au-Pd (Lin et al, 1970), óxidos ternarios de W-Nb (R. de Ridder et al, 1977), Cu_xNbS_2 y Cu_xTaS_2 (R. de Ridder et al, 1977) y algunos compuestos del sistema $\text{Li}_2\text{SnO}_3\text{-CoO}$ (Castellanos 2002) reportan la presencia del fenómeno denominado difracción difusa en la red recíproca al ser sometidos a un análisis de difracción de electrones por medio de microscopía electrónica de transmisión. Este fenómeno es causado por la presencia de orden de corto alcance en regiones microscópicas del espacio real de la red cristalina. Compuestos no estequiométricos como el $\text{VC}_{0.75}$ (Sauvage et al, 1972) deben la presencia de difracción difusa al orden de corto alcance de los sitios vacantes de carbono.

Un estudio preliminar por microscopía electrónica de transmisión se llevó a cabo en muestras representativas del sistema $\text{Li}_2\text{O} - \text{Nb}_2\text{O}_5 - \text{CoO}$ con el fin de determinar si presentaban el fenómeno de difracción difusa.

Las muestras seleccionadas dentro del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ para su estudio de difracción de electrones se presentan en la tabla VI.3. Éstas correspondieron a los límites de las soluciones sólidas Li_3NbO_4 y α . Se analizaron también la fase M así como los compuestos puros Li_3NbO_4 y CoO .

Muestra	Estructura Cristalina	Grupo Espacial
Li_3NbO_4	cúbica ordenada	$I-43m$
CoO	cúbica desordenada	$Fm-3m$
$x=0.027$	cúbica ordenada	$I-43m$
$x=0.096$	cúbica ordenada	$I-43m$
$x=0.096$	cúbica desordenada	$Fm-3m$
$x=0.2$	cúbica desordenada	$Fm-3m$
$x=0.33$	ortorrómbica con orden parcial	$Fddd$

Tabla VI.31. Muestras del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ ($\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$) estudiadas por microscopía electrónica de transmisión.

VI.4.1 ÓXIDOS PUROS

Con el fin de determinar si los precursores exhiben dispersión difusa en sus patrones de difracción se comenzó el estudio de microscopía electrónica de transmisión con el análisis de los óxidos Li_3NbO_4 y CoO. Los patrones de difracción de electrones de estos compuestos no exhibieron ninguna característica particular, están formados por un arreglo de puntos bien definidos.

VI.4.2 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.143$

La mayor parte de la muestra a la composición de $x=0.027$ sintetizada a 850°C , con estructura cúbica ordenada mostró patrones de difracción muy similares a los del óxido Li_3NbO_4 . Un escaso número de microcristales presentó difracción difusa, lo que es indicativo de que en la muestra predomina un orden de largo alcance en los granos cristalinos.

Al incrementarse el contenido de CoO, $x=0.096$, a 850°C , también fue posible distinguir dos tipos de patrones de difracción. Uno de ellos se compone de puntos de difracción bien definidos. El otro tipo de patrones de difracción proviene de una fase en la que se aprecia una distribución

tridimensional de dispersión difusa. Ésta se observa en forma de halos alrededor de los puntos finos o fuertes de difracción de la red recíproca. Estos halos adquieren diversas formas geométricas que varían con la orientación cristalográfica de la muestra, exhibiendo la periodicidad de la red, como se observa en la figura VI.15.

De lo anterior se puede decir que ambas muestras contienen cristalitas cuyos patrones de difracción presentan el fenómeno característico de orden de corto alcance, la difracción difusa, pero también contienen cristalitas que no presentan el fenómeno. Los primeros se localizan de manera muy escasa en la composición $x=0.027$, mientras que en $x=0.096$ se localizan con mayor facilidad. Se observa entonces, de manera interesante, que a medida que la concentración de Co^{2+} aumenta en los compuestos el número de granos que presenta la ocurrencia de dispersión difusa se incrementa. El aumento en la concentración del ión divalente también parece aumentar la intensidad de los halos de dispersión.

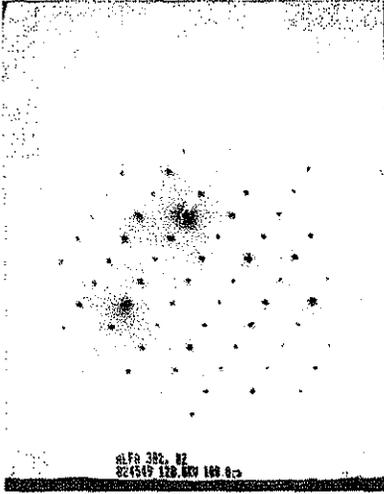
VI.4.3 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.077 < x \leq 0.272$

Esta solución sólida se estudió a la composición de $x=0.096$ de 1200°C , se localizaron patrones de difracción difusa en una mayor proporción que la determinada para la muestra ordenada (figura VI.15).

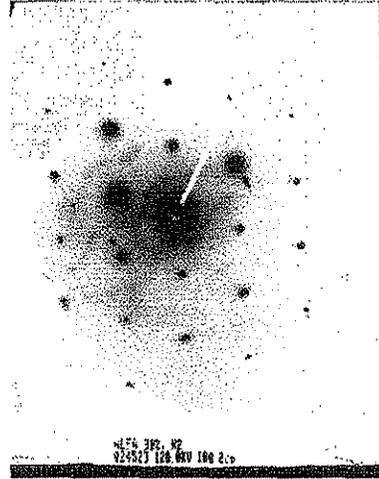
Los experimentos de difracción de electrones indicaron que, para la muestra con la misma estructura cúbica desordenada pero a mayor concentración de cobalto, $x=0.2$, la presencia de cristalitas con difracción difusa se da en mayor proporción que en la muestra de menor concentración de cobalto.

Resumiendo, el fenómeno de difracción difusa se presenta en las muestras cúbicas ordenadas debido a la introducción del cobalto en la celda del Li_3NbO_4 . Los iones Co^{2+} , en general, tienen preferencia por un tipo o tipos de sitios atómicos, se acomodan en la estructura de manera ordenada. Sin embargo, existen dominios en los que una distribución particular de los cationes se extiende de forma local constituyendo cristalitas con orden de corto alcance. El fenómeno se presenta con más frecuencia a medida que la concentración del ión introducido aumenta.

a). Orientación (112)



b). Orientación (112)



c). Orientación (411)

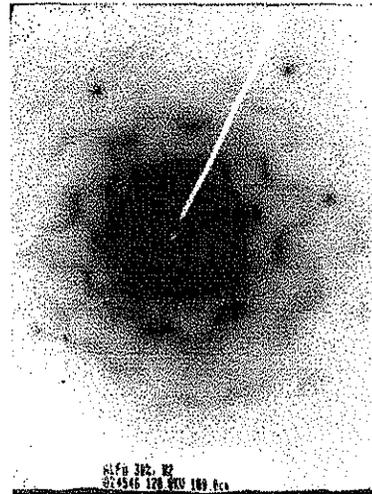


Figura VI.15 Patrones de difracción de la muestra se la solución sólida α $x=0.2$. En la foto a es posible observar un patrón de difracción normal, compuesto por puntos bien definidos.

Las fotografías b y c muestran patrones de difracción difusa que cambian con la orientación de la muestra.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La transición de la fase ordenada a la desordenada implica que los cationes Li^+ , Nb^{5+} y Co^{2+} se localizan de manera aleatoria en la celda cúbica. Las posibles combinaciones son muchas y entre ellas, es probable encontrar alguna en la que el arreglo catiónico genere un orden de corto alcance, lo que produce el efecto de difracción difusa observado en los patrones de difracción de electrones obtenidos para estas muestras. Como se mencionó anteriormente, el efecto es más claramente observado con el incremento del ión Co^{2+} .

VI.4.4 FASE $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M

La fase M fue observada a través del microscopio electrónico de transmisión revelando la presencia de algunos cristalitas que exhibieron patrones de difracción difusa. Al igual que en las muestras anteriores, la intensidad de la misma así como su forma, fue variable en función de la orientación cristalográfica de la muestra y, la mayoría de los cristalitas componentes de la fase, no presentan el fenómeno.

Una primera explicación de la presencia de orden de corto alcance en el sistema binario puede ser la siguiente: puesto que, experimentalmente, se ha encontrado en este trabajo que el incremento del ión Co^{2+} favorece que el porcentaje de granos microcristalinos que poseen orden de corto alcance aumente, se puede concluir que es el ión divalente el responsable de este hecho. En principio, el ordenamiento de los iones Li^+ , Nb^{5+} y Co^{2+} en los sitios catiónicos de la estructura debe ser aleatorio, sin embargo, interacciones predominantemente electrostáticas, ión-ión pueden favorecer la ocurrencia de arreglos atómicos particulares.

VI.4.5 NUEVA FASE $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$

El compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ o fase P' está compuesta de cristalitas, fácilmente localizables, que exhibieron patrones de difracción difusa (Figura VI.16) así como de otros que presentan difracción electrónica convencional. La forma de los halos de difracción y su intensidad varían con la orientación cristalográfica de la muestra. La estructura del compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ aún no está determinada por lo que no se sabe si presenta orden catiónico total o parcial, sin embargo, se sabe

que es una fase deficiente en litio, por lo que es probable que el orden de corto alcance que exhibe, se deba a un cierto arreglo de los sitios catiónicos vacantes en la red debidas a la presencia del Co^{2+} , así como al propio arreglo atómico que este ión favorezca.

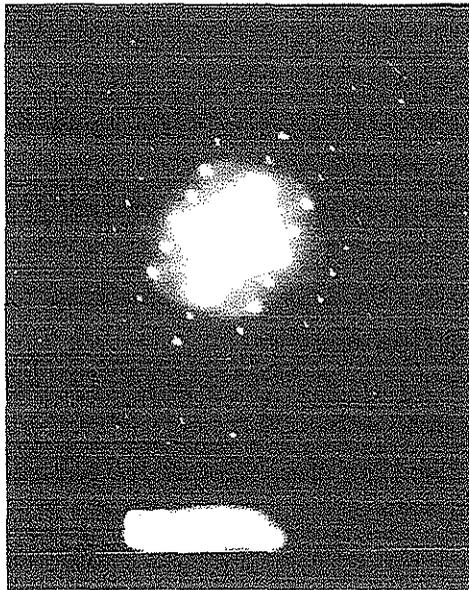


Figura VI.20 Difracción difusa exhibida por la nueva fase P' en la orientación (100).

Cabe destacar que en los granos individuales de cada fase solamente se producen patrones de difracción de un solo tipo: con dispersión difusa o sin ella pero no ambas simultáneamente. Esto implica que cuando el Co^{2+} se incorpora a la estructura induce la ocurrencia de microregiones que tienen orden de corto alcance y que están distribuidas en todo el grano cristalino.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

VI.5 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS

Actualmente, los óxidos complejos con estructuras relacionadas al tipo sal gema que contienen litio y un metal de transición constituyen un campo de investigación muy activo debido a que pueden funcionar como cátodos para baterías avanzadas de litio. El óxido complejo de fórmula Li_xCoO_2 es el más importante de estos materiales ya que presenta una gran conductividad iónica debida a que su contenido de litio varía por (de)intercalación. Este fenómeno tiene lugar cuando la estructura cristalina se caracteriza por sitios iónicos móviles (Li^+) parcialmente ocupados. Si los iones móviles se desplazan a través de esos sitios, se produce la conductividad iónica. Sabiendo que los iones Li^+ están ordenados sólo parcialmente en algunos de los sitios octaédricos de la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, M, se decidió llevar a cabo medidas de conductividad en la muestra así como en el componente menos rico en cobalto de su solución sólida para determinar si exhiben conductividad iónica. Una muestra de la solución sólida Li_3NbO_4 , que presenta orden catiónico total, y de la solución sólida α , cuyo orden catiónico prácticamente no existe, fueron probadas también con el fin de comparar la respuesta en los diferentes casos. Se utilizó atmósfera de N_2 para evitar que el Co^{2+} se oxidara.

El compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, o fase P', cuya formación se da por un mecanismo en donde las vacancias de litio se favorecen, representaba un buen candidato para exhibir conducción de tipo iónico, por lo que sus propiedades conductoras se determinaron.

La caracterización eléctrica de las fases mencionadas se llevó a cabo por medio de la técnica de espectroscopia de impedancia a.c. según el procedimiento descrito en la sección III.8. De los resultados se determinó la conductividad de las muestras y se graficaron en función del inverso de la temperatura, es decir, se obtuvieron las curvas de Arrhenius cuya pendiente proporciona la energía de activación de los compuestos analizados. Los resultados obtenidos a 300°C se resumen en la tabla VI.4 y se detallan a continuación.

Muestra	C (Fcm ⁻¹)	Respuesta	E _a (eV)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Material
Li ₃ Co ₂ NbO ₆ , M	5.97 x 10 ⁻¹²	Grano	1.21	8.06 x 10 ⁻⁵	Semiconductor
S.S. M x=0.27	5.71 x 10 ⁻¹² 8.98 x 10 ⁻¹¹	Grano Frontera de Grano	1.13	2.44 x 10 ⁻⁵	Semiconductor
S.S. Li ₃ NbO ₄ , x=0.058	5.01 x 10 ⁻¹² 4.3 x 10 ⁻¹⁰	Grano Frontera de Grano	0.58	9.55 x 10 ⁻⁶	Semiconductor
S.S. α, x=0.2	5.8 x 10 ⁻¹² 1.88 x 10 ⁻¹¹	Grano Frontera de Grano	0.98	2.3 x 10 ⁻⁵	Semiconductor
Li ₁₆ CoNb ₆ O ₂₄ , P'	1.66 x 10 ⁻¹¹ 1.10 x 10 ⁻⁷	Frontera de Grano Capa Superficial	0.48	2.54 x 10 ⁻⁴	Semiconductor

Tabla VI.4 Propiedades conductoras de las muestras del sistema

Li₂O – Nb₂O₅ – CoO estudiadas por espectroscopía de impedancia a.c. a 300°C.

V.5.1 COMPUESTO Li₃Co₂NbO₆, FASE M

El compuesto Li₃Co₂NbO₆ presentó una respuesta conductora representada aparentemente, por un solo semicírculo (no perfecto, distorsionado) (figura VI.17a) que se atribuye esencialmente al grano, como lo indica la capacitancia correspondiente, tabla VI.4. No se observa la señal atribuida a la polarización del electrodo que se espera para un conductor iónico a bajas frecuencias. Aún cuando la estructura cristalina de la fase contiene un desorden considerable en la posición de los iones Li⁺ no presenta niveles significativos de conductividad iónica, lo que quiere decir que ese desorden es estático, los sitios no son móviles.

Los datos de impedancias fueron determinados entre los 200 y los 300°C pues a mayores temperaturas la respuesta se distorsionaba. De la curva de Arrhenius (figura VI.17b) se calcula una energía de activación de 1.21 eV, que resulta muy superior a la reportada para su isoestructural Li₃Ni₂NbO₆ que es de 0.77eV y cuya conducción, 4x10⁻⁶ohm⁻¹cm⁻¹, es de origen electrónico (Mather

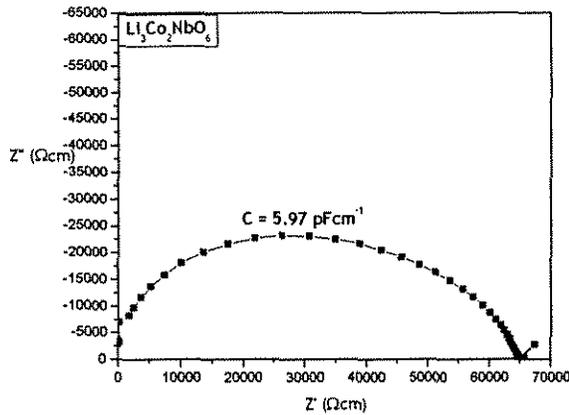


Figura VI.17a Curva de impedancia a.c. para la fase M a 300°C.

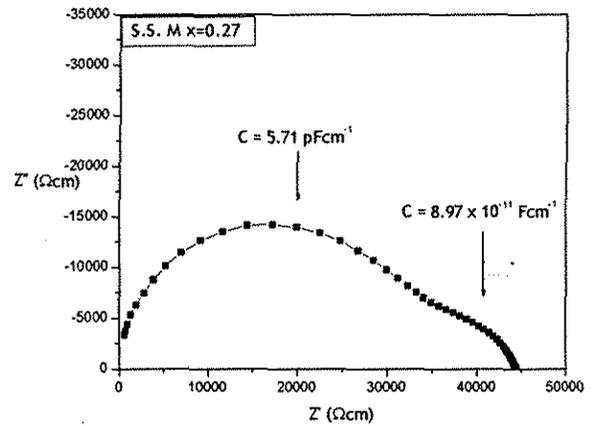


Figura VI.17c Curva de impedancia a.c. para la solución sólida M, $x=0.27$, a 300°C.

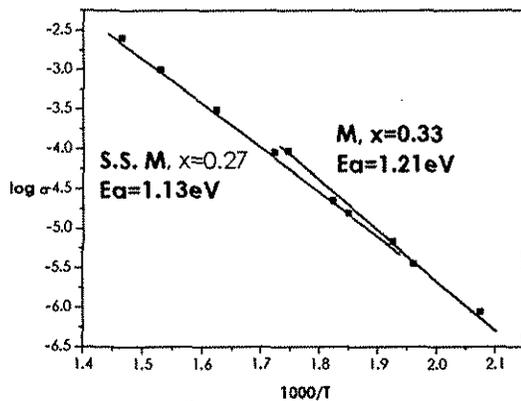


Figura VI.17b Curva de Arrhenius la fase $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ y su solución sólida a $x=0.27$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1995). De todo lo anterior se aprecia que el óxido $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ exhibe un nivel muy bajo de conductividad de tipo electrónico que lo ubica en el límite inferior de la categoría de semiconductor.

La respuesta conductora del componente de la solución sólida de la fase M a menor contenido de cobalto, $x=0.27$, se observa en forma de un semicírculo distorsionado, figura VI.17c. La parte final de éste puede representar un segundo semicírculo que se traslapa con el primero. Así los valores de capacitancia indican que la respuesta de uno corresponde al grano y mientras que la del otro a la frontera de grano, tabla VI.4. La señal esperada para la polarización del electrodo no se presenta.

Las mediciones de impedancia se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de 200-400°C. De la curva de Arrhenius, figura VI.17b, se obtiene una energía de activación ligeramente menor a la de la fase anterior mientras que la conductividad se mantiene en el mismo orden, tabla VI.4.

V.5.2 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.143$

Los datos de la muestra de la solución sólida del Li_3NbO_4 con $x=0.058$, en cuya estructura cristalina los cationes se encuentran completamente ordenados, revelaron una respuesta conductora en donde se aprecian claramente dos semicírculos (figura VI.18a). El mayor de ellos se atribuye al grano mientras que el pequeño a la frontera de grano, tabla VI.4. La señal de la polarización del electrodo no existe. Se trabajó en un intervalo de temperatura de 200-500°C obteniéndose de la curva de Arrhenius (figura VI.18b) una energía de activación mucho menor a la obtenida para la fase M, sin embargo su conductividad es menor.

V.5.3 SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.077 < x \leq 0.272$

La composición $x=0.2$ de la solución sólida α con estructura desordenada exhibe dos semicírculos que describen su comportamiento conductor (figura VI.19a). El mayor es asignado a una respuesta debida al grano y el menor corresponde a la respuesta de la frontera de grano tabla VI.4. No se presentó la señal característica de la polarización del electrodo. El intervalo de temperatura en el que se trabajó fue de 200-400°C. El análisis de la curva de Arrhenius (figura VI.19b), determinó una

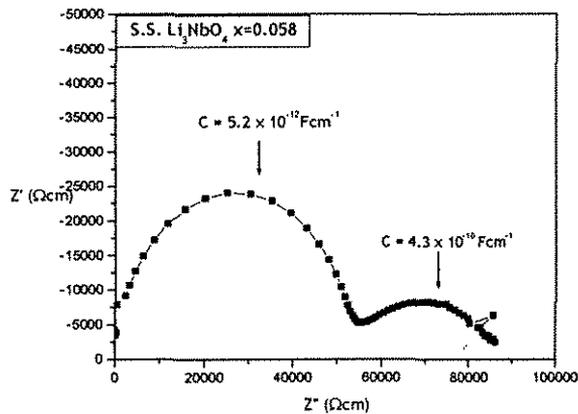


Figura VI.18a Curva de impedancia a.c. para la solución sólida Li_3NbO_4 , $x=0.058$ a 300°C .

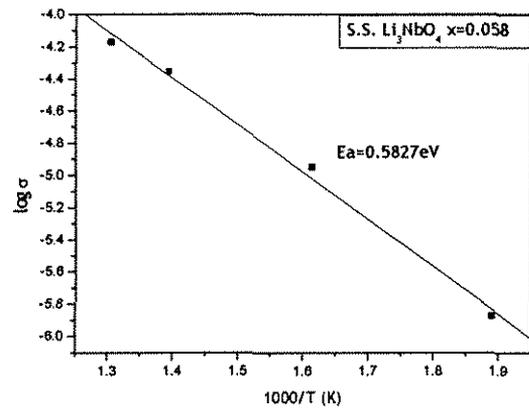


Figura VI.18b Curva de Arrhenius de la solución sólida Li_3NbO_4 , $x=0.058$.

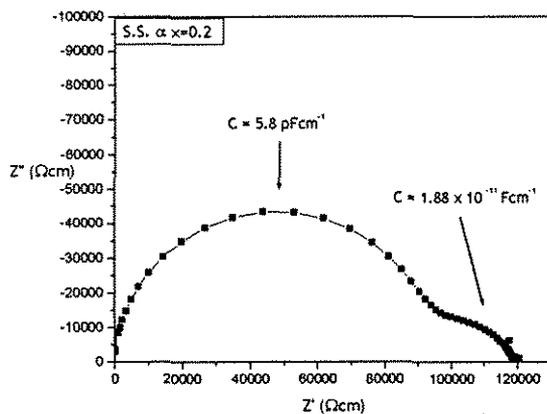


Figura VI.19a Curva de impedancia a.c. para la solución sólida α , $x=0.2$, a 300°C .

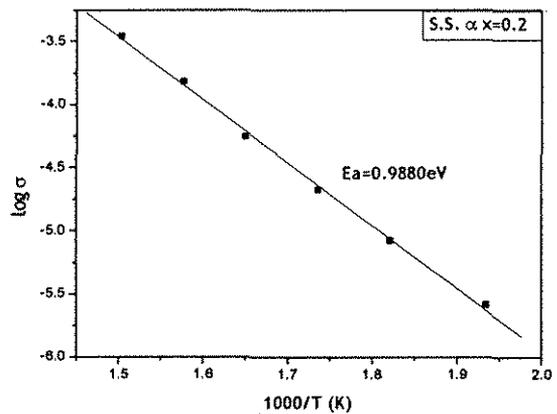


Figura VI.19b Curva de Arrhenius de la solución sólida α , $x=0.2$.

energía de activación que se encuentra entre el de la fase M y el de la fase completamente ordenada.

Por todo lo anterior se puede inferir que el semicírculo de la fase M corresponde en realidad a dos semicírculos traslapados que no se alcanzan a definir (uno caracteriza al grano mientras que el otro a la frontera de grano), por lo que el comportamiento de todas estas fases es similar, así como su conductividad. Las fases son semiconductores débiles.

V.5.4 COMPUESTO $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$, P'

Los resultados de la fase P', determinados hasta 400°C, exhiben un semicírculo que caracteriza una respuesta debida a la frontera de grano (figura VI.25a). En la parte final se observa una señal pequeña que en primera instancia se pensó que podría corresponder a la polarización del electrodo, lo que indicaría que la conducción de la muestra es de naturaleza iónica. Experimentos a mayores temperaturas definen mucho mejor esta señal (figura VI.20b) cuyo comportamiento es no lineal ascendente como se esperaba observar. El valor de su capacitancia se encuentra en el intervalo de lo que puede representar una respuesta conductora debida a la polarización del electrodo por la presencia de portadores iónicos, es decir, si existe el movimiento de iones.

Determinaciones a frecuencias bajas no revelaron la presencia de la señal del electrodo, lo implica que el movimiento iónico es menor y que la conducción del compuesto es predominantemente electrónico y se le puede clasificar como un modesto semiconductor. Sin embargo, no se puede descartar la posibilidad de que a temperaturas mayores a las estudiadas en el presente trabajo, se presente conducción de origen predominantemente iónico.

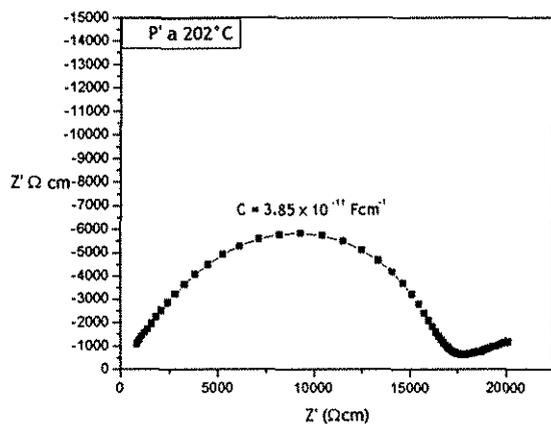


Figura VI.24a Curva de impedancia a.c. para la fase P a 200°C.

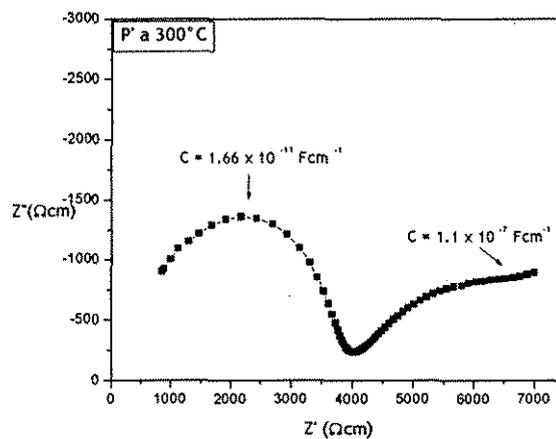


Figura VI.24b Curva de impedancia a.c. para la fase P a 300°C.

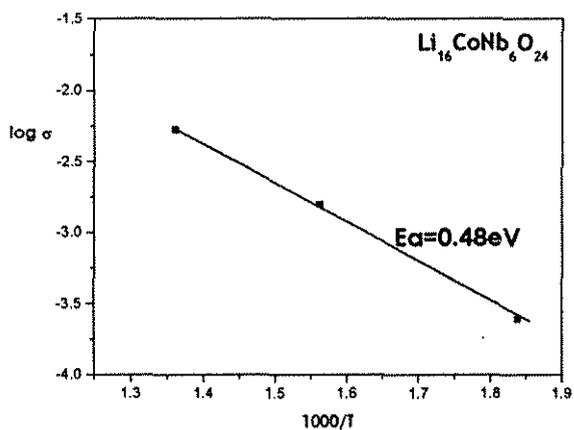


Figura VI.24c Curva de Arrhenius de la fase $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ y su solución sólida a $x=0.24$.

VII CONCLUSIONES

Se elaboró el diagrama de fases del sistema binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ en atmósfera de aire y de nitrógeno encontrándose diferencias importantes. La más significativa es que la obtención del compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$, o fase M, en su fase ortorrómbica se favorece en una atmósfera no oxidante. Esta nueva fase perteneciente a la familia de fórmula $\text{Li}_3\text{M}_2\text{XO}_6$ no se había obtenido en estudios anteriores. Un refinamiento de la estructura por el método Rietveld corroboró que se trata de una superestructura derivada del tipo sal de roca que presenta un orden catiónico parcial en tres diferentes sitios cristalográficos, lo que caracteriza a los miembros de la familia.

En el diagrama de fases binario se localizan tres regiones de solución sólida que se forman a través de un mecanismo sustitucional descrito por la fórmula $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$.

La fase M forma una pequeña región de solución sólida en el intervalo de solubilidad $0.272 \leq x \leq 0.333$. Estudios preliminares por espectroscopía de impedancias ac indicaron que el compuesto es un semiconductor pobre.

En el intervalo $0.00 < x \leq 0.143$ y a 850°C se encontró una región de solución sólida con estructura tipo sal de roca característica del óxido Li_3NbO_4 que posee un orden catiónico prácticamente total. La solución sólida se indexó en el grupo espacial $I-43m$ y se obtuvieron sus datos cristalográficos. Esta solución sólida sufre una transformación orden – desorden reversible a temperaturas mayores de 1000°C . Según estudios preliminares por espectroscopía de impedancias ac la fase no presenta propiedades conductoras relevantes.

Una tercera solución sólida con estructura tipo sal gema en la que los cationes se encuentran prácticamente desordenados se localizó en los intervalos $0.077 < x \leq 0.272$ y $0.826 \leq x < 1$ a 1100°C , lo que hace suponer que a altas temperaturas se forme una solución sólida total en el diagrama

binario. Las fases se indexaron en el grupo espacial $Fm-3m$. Estudios preliminares por espectroscopía de impedancias ac revelaron que las fases son conductores electrónicos débiles.

Los límites de solubilidad de todas las soluciones sólidas se determinaron a través de los resultados obtenidos por difracción de rayos X, método de polvos.

En todas las fases se pudo constatar, a través de la determinación del momento magnético, que el cobalto se encuentra en un estado de oxidación divalente. Por medio de la espectroscopía electrónica se corroboró que el ión Co^{2+} está en un ambiente de coordinación octaédrico propio de una estructura NaCl aunque distorsionado. Se comprobó que la atmósfera de nitrógeno mantiene al ión Co^{2+} en este estado de oxidación.

Los resultados obtenidos por MEB indican que todas las nuevas fases se encuentran de manera pura, es decir, no existen mezclas de fases. La concentración del cobalto así como la atmósfera influyen en su microestructura. Una atmósfera no oxidante favorece la conformación de partículas finas.

El fenómeno de difracción difusa se observó en composiciones de todas las soluciones sólidas, lo que revela la existencia de orden de corto alcance en ciertos cristalitas de las muestras. Este hecho se atribuye a ciertos arreglos atómicos favorecidos por el cobalto, es decir, ni el orden catiónico total ni el desorden catiónico total se alcanzan.

Dentro del sistema ternario $Li_2O-Nb_2O_5-CoO$ se encontró una nueva solución sólida deficiente de litio descrita por la fórmula $Li_{3-2x}Co_xNbO_4$ en el intervalo de $0.167 \leq x \leq 0.240$. Estas fases poseen una estructura derivada del Li_3NbO_4 , es decir, una estructura tipo sal de roca en donde los iones de Co^{2+} se encuentran en una coordinación octaédrica. Se propone que su sistema cristalino es tetragonal.

El compuesto en donde $x=0.167$ tiene la fórmula $Li_{16}CoNb_6O_{24}$ y presenta el fenómeno de difracción difusa en algunos cristalitas de la muestra. El orden de corto alcance que explica lo observado podría deberse a la presencia de vacancias iónicas de Li^+ y al Co^{2+} presente.

El compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ exhibe una menor conductividad predominantemente de origen electrónico a temperaturas relativamente bajas (entre temperatura ambiente y los 400°C). Es posible que a mayores temperaturas la fase presente conducción predominantemente de tipo iónico.

En el intervalo de solubilidad de $0.0 < x \leq 0.167$ de acuerdo a la fórmula $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$, se encontró una nueva región de solución sólida con estructura del Li_3NbO_4 . Este óxido presenta un comportamiento similar al LiNbO_3 , es decir, forma una amplia región de solución sólida por medio de dos mecanismos sustitucionales diferentes uno de ellos deficiente de litio con niobio constante mientras que en el otro participa el niobio y no se favorece la formación de vacancias de litio.

La estructura cristalina del compuesto CoNb_2O_6 se determinó por difracción de rayos X método de monocristal corroborándose lo que se había determinado por el método de polvos. El compuesto cristaliza en un sistema ortorrómbico primitivo de grupo espacial *Pbcn*. Los átomos de cobalto así como los de niobio se encuentran en los sitios octaédricos formados por los iones de oxígeno. El método de obtención del monocristal fue de crecimiento de grano por sinterizado, el cual constituye una nueva vía para la obtención de monocristales.

Todas las fases obtenidas en este trabajo se encuentran bajo el estudio de otras de sus propiedades.

VIII REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acta Cryst. (1994). C50, 655-656.

Barrio, R. A. (1982). Formación de Imágenes en el Microscopio Electrónico; Cuadernos del Instituto de Investigaciones en materiales, UNAM.

Bergeron C. G., et al. (1984). Introduction to Phase Equilibria in Ceramics. The American Ceramic Society, U.S.A.

Blasse G. Z. (1963). *Anorg. Allg. Chem.* **326**, 44.

Blasse G. (1988). *J. Solid State Chem.* **72**, 77.

Bokhimi. (1999). Una ventana hacia la investigación en Física. Esbaide Adem, coordinadora. Universidad Texto Científico Universitario. México, 209.

Carlin R.L. (1983). *Magnetochemistry*. Springer-Verlag. U.S.A.

Castellanos M. A., West A.R. (1980). *J. C. S. Faraday.* **76**, 2159.

Castellanos M. A., West A.R.(1982). *J. Appl. Cryst.* **15**, 116.

Castellanos M. A. (1990). Cuadernos de Posgrado No. 29. Facultad de Química, UNAM.

Chemical Database Services (CDS). Website: cads3.dl.ac.uk/cds/cds.html

Cotton et al. (1975). *Química Inorgánica Avanzada*. Limusa. México.

Cowley, J.M. (1950). *J. Apply. Phys.* **21**, 24.

Crystal Data Identification File (CDIF).

Cullity B.D. (1979). *Elements of X ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company. U.S.A.

Earnshaw A. (1968). *Introduction to Magnetochemistry*. Academic Press. London.

Fletcher J.G., Mather G.C., West A.R., Castellanos M., Gutiérrez M.P. (1994). *J. Mater. Chem.* **4**(8), 1303.

Grenier J.C., Martin C., Durif A. (1964). *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* **87**, 316.

- Grenier J.C., Bassi G. (1965). *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* **88**, 345.
- Greenwood et al. (1998). *Chemistry of the Elements*, Second Edition. Pergamon Press, U.K.
- Gutiérrez Amador María del Pilar. (1995). Facultad de Química, UNAM Tesis de Maestría.
- Hauck (1969). *Naturforsch Z. Anorg. Chem. Org. Chem.* **24**, 1667.
- Heid C., Weitzel H., Bulet P., Bonnet M., Gonschorek W., Vogt T., Norwig J., Fuess H. (1995). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **151**, 123.
- Huanosta A. (1992). *Rev. Mex. Fis.* **38**, 677.
- Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L. (1993). *Inorganic Chemistry*. Harper Collins College Publishers, U.S.A.
- Hummel A. F. (1984). *Introduction to Phase Equilibria in Ceramic Systems*. Marcel Duker, U.S.A.
- Husson E., Repelin Y., Nguyen Quy Dao, Brusset H. (1977). *Mat. Res. Bull.* **12**, 1199.
- Inorganic Crystal Structure Database (ICSD).
- Irvine J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. (1990). *Adv. Mat.* **2**, 132.
- Klug. (1974). *X-Ray Diffraction Procedures*. 2a. ed. Wiley-Interscience Publication, U.S.A.
- Lapitskii A. V., Simanov P.; *Vestnik. Moskov. Univ.* (1954) **9**, SER. Fiz. Mat. I. Estestven, Nauk, (I), 69.
- Lide David R. (Editor in Chief); (2000-2001). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 81st edition; CRC Press LLC.
- Lin, W., Spruiell, J.E. & Williams R.O. (1970). *J. Apply Cryst.* **3**, 297.
- Mcdonald J.R. (1987). *Impedance Spectroscopy; emphasizing solid materials and synthesis*. Wiley-Interscience, U.S.A.
- Magnan (1961) *C. Traite de microscopie electronique*. Hermann, Paris.
- Mather G. C., Smith R., Fletcher J., Castellanos M. A., Gutiérrez M. P. y West A.R. (1995) *J. Mater. Chem.* **5**(8), 1177.
- Mather G. C., Dussarrat C., Etourneau J. y West A. R. (2000). *J. Mater. Chem.* **10**, 2219.
- Nakamoto K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 4ta ed. John Wiley & Sons, U.S.A.

- Nuffield E. (1966) W. X ray Diffraction Methods. John Wiley & Sons.
- Paul M., Tabuchi M., West A.R. (1997). *Chem. Mater.* **9**, 3206.
- Poisot Vazquez Martha Emilia. (2001) Facultad de Química, UNAM. Tesis de Maestría.
- Powder Diffraction Files (JCPDS), sets 1-51.
- R. de Ridder, R., Van Dyck, D., Van Tendeloo, G., Van Landuyt, J., and Amelinckx S. (1977). *Phys. Stat. Sol. (a)* **39**, 383.
- R. de Ridder, G. van Tendeloo, D. van Dyck and S. Amelinckx S. (1977). *Phys. Stat. Sol. (a)* **41**, 555.
- Ragone. (1995). Thermodynamics of Materials. Vol II. John Wiley & Sons, Canadá.
- Rao. (1975). Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, Chemical Applications. Third edition. Butterworths. England.
- Reisman A., Holtzberg F. (1958). *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6503.
- Rietveld (1969). *J. Appl. Crystallographic.* **2**, 65-71.
- Sauvage M., Parthe E. (1972). *Acta Cryst. A* **28**, 607.
- Shanon R. D. (1976). *Acta Cryst., A* **32**, 751.
- Smart y Moore. (1995). Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. U.S.A.
- Sturdivant J. H. (1930). *Krist. Miner. Petrog.*, **75**, 88.
- Wanklyn B. M., Garrard B. J., Garton G. (1976). *Mat. Res. Bull.* **11**, 1497.
- West A. R. (1993). *J. Mater. Chem.* **3**(5), 433.
- West A. R. (1984). Solid State Chemistry and its applications. John Wiley & Sons, British.
- Wyckoff R. W. (1982). Crystal Structures, Vol. 1. Robert E. Krieger Publishing Company.
- Ukei K., Suzuki H., Shishido T., Fukuda T. (1994). *Acta Crystallogr. Sect. C*, **50**, 655.
- Ukei K., Suzuki H., Shishido T., Fukuda T., Hibiya T. (1996) *J. Alloys Comp.* **234**, 256.
- Yet-Ming Chiang. (1997). Physical Ceramics. *Principles for Ceramic. Science and Engineering*, Wiley Mit. U.S.A.

ANEXO A

Tratamientos térmicos llevados a cabo para la determinación del diagrama binario $\text{Li}_3\text{NbO}_4 - \text{CoO}$ en atmósfera de aire y de nitrógeno.

Fracción mol (x) $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$	Intervalo de Temperatura	DRX Aire	DRX Nitrógeno
0.027	900-1200	S.S. Li_3NbO_4	S.S. Li_3NbO_4
	1280	P'	-
0.058	650-900	-	S.S. Li_3NbO_4
	900-1100	S.S. Li_3NbO_4	S.S. Li_3NbO_4
	1200	-	S.S. Li_3NbO_4
0.077	650-900	-	S.S. Li_3NbO_4
	900-1100	S.S. Li_3NbO_4	S.S. Li_3NbO_4
	1200	-	S.S. α
0.096	650-1000	-	S.S. Li_3NbO_4
	1100	S.S. α	S.S. α
	1200	-	S.S. α
0.142	650-900	-	S.S. Li_3NbO_4
	1000-1100	S.S. α	S.S. α
	1200	-	S.S. α
0.200	650-900	-	$\alpha + \text{M}$
	1000-1100	S.S. α	S.S. α
	1200	-	S.S. α
0.270	650-800	-	$\alpha + \text{S.S. M}$
	900	-	S.S. M
	1000-1100	S.S. α	S.S. M
	1200	-	S.S. α
0.330	650-800	-	M
	850	M	M
	900-1200	-	M
0.370	650-800	-	M + S.S. CoO
	850	M	M + S.S. CoO
	900-1100	S.S. α	M + S.S. CoO
	1200	-	M + S.S. CoO
0.430	650-1200	-	M + S.S. CoO
0.500	1000-1100	S.S. α	-
0.580	650-1200	-	M + S.S. CoO
0.690	1000-11000	S.S. CoO + Co_3O_4	-
0.826	650-1000	-	M + S.S. CoO
	1100-1200	-	S.S. CoO

ANEXO B

Información cristalográfica obtenida para la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.00 < x \leq 0.143$.

x=0.027

x=0.058

2θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	h k l
14.860	5.9569	80.6	1 1 0
21.076	4.2119	4.2	2 0 0
25.885	3.4393	100.0	2 1 1
33.611	2.6643	38.1	3 1 0
36.944	2.4312	9.4	2 2 2
40.007	2.2518	19.0	3 2 1
42.914	2.1058	77.1	4 0 0
45.645	1.9860	25.1	3 3 0
53.215	1.7199	4.9	4 2 2
55.572	1.6524	17.9	5 1 0
60.100	1.5383	33.6	5 2 1
62.298	1.4892	38.0	4 4 0
64.428	1.4450	10.3	5 3 0
66.534	1.4043	2.0	6 0 0
68.606	1.3668	12.6	6 1 1
72.667	1.3001	2.4	5 4 1
74.674	1.2701	4.3	6 2 2
76.641	1.2423	3.7	6 3 1
78.611	1.2160	9.4	4 4 4
80.549	1.1916	5.2	7 1 0
82.484	1.1685	2.1	6 4 0
84.415	1.1466	10.4	7 2 1
86.335	1.1259	1.6	6 4 2
88.254	1.1064	5.1	7 3 0
92.085	1.0701	6.8	6 5 1
94.008	1.0532	3.3	8 0 0
95.923	1.0372	5.5	8 1 1
97.850	1.0218	1.3	8 2 0
99.791	1.0071	2.0	6 5 3
101.738	0.9930	2.7	6 6 0
103.701	0.9795	7.9	7 5 0
105.692	0.9665	1.2	6 6 2
109.705	0.9421	7.4	8 4 0
115.929	0.9087	9.6	9 2 1

2θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	h k l
14.844	5.9630	34.3	1 1 0
21.072	4.2127	2.9	2 0 0
25.880	3.4399	44.3	2 1 1
33.613	2.6641	17.2	3 1 0
36.921	2.4327	12.7	2 2 2
40.016	2.2514	8.0	3 2 1
42.897	2.1066	100.0	4 0 0
45.654	1.9856	11.1	3 3 0
53.225	1.7196	2.8	4 2 2
55.583	1.6521	8.7	5 1 0
60.111	1.5380	17.3	5 2 1
62.275	1.4897	58.1	4 4 0
64.435	1.4449	4.9	5 3 0
66.553	1.4039	1.0	6 0 0
68.620	1.3666	5.7	6 1 1
72.697	1.2997	0.4	5 4 1
74.641	1.2706	7.4	6 2 2
76.645	1.2422	0.9	6 3 1
78.581	1.2164	13.0	4 4 4
80.559	1.1915	1.9	7 1 0
82.507	1.1682	0.8	6 4 0
84.427	1.1465	4.1	7 2 1
86.360	1.1257	0.5	6 4 2
88.264	1.1062	2.0	7 3 0
92.085	1.0701	2.5	6 5 1
93.965	1.0535	4.0	8 0 0
95.934	1.0371	2.1	8 1 1
97.851	1.0218	0.6	8 2 0
99.789	1.0071	0.9	6 5 3
101.738	0.9930	1.3	6 6 0
103.698	0.9795	3.1	7 5 0
105.630	0.9669	2.0	6 6 2
109.646	0.9424	7.9	8 4 0
115.919	0.9087	3.3	9 2 1

X=0.096

2 θ (obs)	d (obs)	l/lo	h k l
14.808	5.9777	51.6	1 1 0
21.027	4.2216	20.8	2 0 0
25.831	3.4462	52.1	2 1 1
33.557	2.6684	29.1	3 1 0
36.885	2.4349	29.1	2 2 2
39.953	2.2548	20.9	3 2 1
42.858	2.1084	100.0	4 0 0
45.591	1.9881	22.5	3 3 0
53.142	1.7221	16.8	4 2 2
55.518	1.6539	20.1	5 1 0
60.038	1.5397	25.6	5 2 1
62.235	1.4905	54.4	4 4 0
64.357	1.4464	17.8	5 3 0
66.450	1.4058	15.6	6 0 0
68.535	1.3681	18.5	6 1 1
72.643	1.3005	15.2	5 4 1
74.612	1.2710	19.6	6 2 2
76.537	1.2437	15.5	6 3 1
78.545	1.2169	24.1	4 4 4
80.485	1.1924	16.3	7 1 0
82.405	1.1694	15.6	6 4 0
84.339	1.1474	17.4	7 2 1
86.306	1.1263	15.2	6 4 2
88.214	1.1067	16.0	7 3 0
92.001	1.0708	16.3	6 5 1
93.939	1.0538	17.1	8 0 0
95.845	1.0378	15.8	8 1 1
97.726	1.0228	14.8	8 2 0
99.692	1.0078	1.7	6 5 3
101.676	0.9935	15.1	6 6 0
103.610	0.9801	16.2	7 5 0
105.640	0.9668	15.4	6 6 2
109.627	0.9425	20.8	8 4 0
115.837	0.9091	16.0	9 2 1

ANEXO C

Información cristalográfica obtenida para la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Co}_{4x}\text{Nb}_{1-x}\text{O}_4$, $0.077 < x \leq 0.272$ (α).

x=0.077

2 θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	hkl
43.228	2.4283	13.5	1 1 1
50.327	2.1037	100.0	2 0 0
73.840	1.4884	41.6	2 2 0
89.577	1.2697	7.5	3 1 1

x=0.20

2 θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	hkl
43.141	2.4330	29.3	1 1 1
50.238	2.1072	100.0	2 0 0
73.778	1.4901	52.3	2 2 0
89.471	1.2709	13.8	3 1 1
94.632	1.2168	16.2	2 2 2

x=0.142

2 θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	hkl
43.167	2.4316	24.8	1 1 1
50.278	2.1056	100.0	2 0 0
73.840	1.4891	44.8	2 2 0
89.515	1.2704	8.5	3 1 1
94.652	1.2166	11.4	2 2 2

x=0.27

2 θ (obs)	d (obs)	I/I ₀	hkl
43.103	2.4350	37.4	1 1 1
50.211	2.1082	100.0	2 0 0
73.743	1.4907	44.2	2 2 0
89.384	1.2718	13.8	3 1 1
94.512	1.2180	17.4	2 2 2

ANEXO D

Datos de Difracción de Rayos-X del compuesto $\text{Li}_3\text{Co}_2\text{NbO}_6$ y sus índices asignados.

2 θ (obs)	d (obs)	l/lo	h k l
18.883	4.6957	23.865	1 1 1
19.878	4.4628	9.73	0 0 4
23.157	3.8377	16.22	0 2 2
23.596	3.7674	27.38	1 1 3
31.040	2.8787	13.12	1 1 5
31.744	2.8164	9.22	2 0 2
35.429	2.5315	4.74	1 3 1
36.844	2.4374	20.86	0 2 6
36.906	2.4335	21.51	2 2 0
38.275	2.3495	4.96	1 3 3
39.876	2.2588	2.18	1 1 7
40.388	2.2314	1.33	0 0 8
42.265	2.1365	4.41	2 2 4
42.498	2.1254	45.12	0 4 0
43.009	2.1012	100	2 0 6
43.493	2.0790	2.26	1 3 5
47.334	1.9188	1.38	0 4 4
47.407	1.9161	1.55	3 1 1
49.588	1.8368	3.76	1 1 9
49.685	1.8334	4.14	3 1 3
50.499	1.8058	0.81	1 3 7
54.005	1.6965	3.34	2 4 2
54.027	1.6959	2.43	3 1 5
55.810	1.6458	0.88	0 2 10
55.854	1.6446	5.95	2 2 8
56.486	1.6277	2.7	1 5 1
56.946	1.6154	1.23	3 3 1
58.510	1.5762	4.89	1 5 3
58.874	1.5673	2.22	1 3 9
58.960	1.5652	2.31	3 3 3
60.045	1.5395	3.01	1 1 11
60.068	1.5389	2.01	0 4 8
60.130	1.5375	1.15	3 1 7

60.468	1.5297	1.73	2 0 10
62.060	1.4942	59.65	2 4 6
62.370	1.4876	16.51	0 0 12
62.434	1.4862	2.01	1 5 5
62.536	1.4840	14.79	4 0 0
62.867	1.4770	1.46	3 3 5
66.321	1.4082	1.79	4 0 4
66.794	1.3994	1.58	0 6 2
67.627	1.3941	2.37	4 2 2
67.736	1.3822	1.89	3 1 9
68.409	1.3702	1.69	1 3 11
74.075	1.2792	4.05	0 6 6
74.729	1.2692	7.57	2 2 12
74.843	1.2675	7.02	4 2 6
78.400	1.2187	12.26	0 4 12
78.551	1.2167	12.16	4 4 0
92.911	1.0627	3.63	0 8 0
94.303	1.0506	8.23	4 0 12
105.189	0.9697	3.76	2 6 12
105.303	0.9689	3.67	4 6 6
108.635	0.9483	11.95	2 8 6
109.739	0.9418	12.93	4 4 12
109.951	0.9406	5.77	2 0 48
110.265	0.9388	5.76	6 0 6

ANEXO E

Datos de Difracción de Rayos-X del compuesto $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$ y su solución sólida. $\text{Li}_{16}\text{CoNb}_6\text{O}_{24}$

2 θ (obs)	d (obs)	l/o	hkl
13.310	6.6469	25	2 1 1
14.777	5.9899	80.8	3 1 1
16.954	5.2256	20.8	3 3 1
20.973	4.2323	9.7	7 2 0
22.606	3.9302	15.7	6 5 0 6 3 1
23.096	3.8479	9.1	8 0 0
24.965	3.5638	25.5	7 3 1 3 0 2
25.807	3.4495	100.0	8 4 0
27.129	3.2843	17.2	6 6 1
29.155	3.0605	13.1	10 1 0 9 2 1
31.075	2.8757	11.6	7 7 1 7 0 2
32.897	2.7205	13.9	8 8 0
33.529	2.6706	40.7	10 4 1 9 6 1
34.598	2.5905	7.8	11 2 1
36.242	2.4767	10.8	8 5 2
36.848	2.4373	16.2	12 4 0 12 0 1
39.380	2.2863	7.1	10 9 0 10 4 2
39.926	2.2562	22.2	6 1 3
40.841	2.2078	7.6	13 5 0 8 8 2
42.290	2.1354	7.9	12 8 0
42.823	2.1100	71.6	14 0 1 8 0 3
43.674	2.0709	9.5	6 6 3 14 5 0
45.558	1.9895	25.1	13 2 2
47.708	1.9047	9.4	15 6 0 14 7 1
52.680	1.7361	8.4	17 5 0 7 1 4
53.118	1.7228	8.8	16 8 0
55.490	1.6547	18.4	14 1 3 15 1 0
56.212	1.6351	8.3	12 12 2

2 θ (obs)	d (obs)	l/o	hkl
			9 3 4
			9 6 4
59.652	1.5487	8.3	-
60.006	1.5405	29.4	18 3 2 20 0 0
60.724	1.5240	7.1	12 0 4 14 14 1 16 2 3
61.771	1.5006	9.0	20 2 1 16 4 3
62.199	1.4913	39.3	16 9 3 3 2 5
63.927	1.4551	7.6	20 7 0 6 0 5
64.341	1.4467	12.2	20 6 1 6 2 5
66.042	1.4135	6.6	6 5 5 17 13 1
68.504	1.3686	14.1	11 11 4 21 7 1
74.571	1.2716	8.5	19 15 0 13 2 5
76.548	1.2436	7.0	20 8 3 3 3 6
78.510	1.2173	12.8	6 3 6 24 8 0
80.461	1.1927	7.8	25 5 1 6 6 6
84.313	1.1477	10.3	11 2 6 24 12 0
88.160	1.1073	7.5	22 17 0 18 6 5
91.994	1.0709	8.1	27 9 1 4 1 7
95.811	1.0381	6.9	25 16 0 18 12 5

$\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ $x=0.20$

2θ (obs)	d (obs)	l/lo	hkl
13.313	6.6454	27.3	2 1 1
14.780	5.9890	79.0	3 1 1
16.959	5.2238	24.0	3 3 1
20.993	4.2284	10.4	7 2 0 6 1 1
21.264	4.1751	8.4	-
22.594	3.9322	17.4	6 3 1
23.107	3.8461	11.2	8 0 0
24.950	3.5659	26.6	7 3 1 3 0 2
25.789	3.4518	100.0	8 4 0
27.118	3.2856	18.6	6 6 1
29.148	3.0612	15.6	10 1 0 9 2 1
31.040	2.8789	12.5	7 7 1 7 0 2 8 8 0
32.864	2.7230	15.4	10 4 1
33.502	2.6726	40.8	9 6 1
34.656	2.5862	8.0	-
36.220	2.4781	12.7	8 5 2
36.822	2.4390	17.6	12 4 0 12 0 1
39.362	2.2872	8.6	10 4 2
39.893	2.2580	23.0	13 1 1 11 0 2
40.810	2.2094	9.5	8 8 2 13 3 1
42.257	2.1370	8.4	12 8 0
42.784	2.1119	77.3	14 0 1 14 1 1
43.657	2.0717	11.3	14 5 0 14 3 1
45.525	1.9909	25.9	-
46.782	1.9403	8.1	10 2 3
47.656	1.9067	10.5	15 6 0 14 7 1 8 7 2
48.139	1.8887	7.6	9 6 3 14 2 2 1 1 4
48.863	1.8624	7.1	3 0 4 16 1 1

			11 2 3
52.573	1.7394	7.6	7 0 4 7 1 4
53.084	1.7238	10.7	16 8 0
55.446	1.6559	21.0	15 11 0 9 1 4
56.193	1.6356	9.3	17 0 2 16 10 0
58.425	1.5783	10.3	9 6 4 19 2 1
59.631	1.5492	9.6	19 6 0
59.957	1.5416	31.6	20 0 0 10 6 4
61.732	1.5015	12.2	15 14 0 2 2 5 11 6 4
62.153	1.4923	44.9	18 6 2 3 2 5 9 9 4
63.884	1.4560	9.5	20 7 0 6 0 5
64.290	1.4478	14.6	6 2 5 17 4 3 18 8 2
65.965	1.4150	7.7	6 5 5 17 13 1
68.473	1.3692	15.8	11 11 4 21 7 1 21 0 2
74.525	1.2722	9.9	20 11 2 21 9 2
78.459	1.2180	14.2	24 8 0 6 3 6 25 4 0
80.444	1.1929	8.3	8 3 6 20 2 4 22 6 3
84.252	1.1483	12.2	11 2 6 21 4 4
88.136	1.1075	9.6	19 0 5 25 1 3
91.924	1.0715	10.2	20 19 2 3 3 7
93.927	1.0539	7.2	21 1 2 15 6 6
95.737	1.0387	8.1	25 16 0 18 12 5

$\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{NbO}_4$ $x=0.24$

2 θ (obs)	d (obs)	l/o	hkl
13.304	6.6499	28.2	2 1 1
14.770	5.9929	80.8	3 1 1
16.948	5.2273	24.4	3 3 1
20.955	4.2358	13.3	7 2 0
22.575	3.9355	18.9	6 5 0 6 3 1
23.091	3.8486	13.7	8 0 0
24.931	3.5687	28.3	7 3 1 3 0 2
25.773	3.4540	100.0	8 4 0
27.099	3.2879	20.0	6 6 1
29.130	3.0631	17.6	10 1 0 9 2 1
31.021	2.8805	13.5	7 7 1 7 0 2
32.839	2.7251	16.2	8 8 0
33.482	2.6742	41.3	10 4 1 9 6 1
34.552	2.5938	10.8	11 2 1
36.191	2.4800	14.9	8 5 2
36.797	2.4406	19.2	12 4 0
39.345	2.2882	10.2	10 9 0 10 4 2
39.866	2.2595	23.6	6 1 3 13 1 1
40.803	2.2097	10.8	8 8 2 13 3 1
42.210	2.1393	11.5	12 8 0
42.763	2.1129	79.8	14 0 1 8 0 3 14 1 1
43.627	2.0730	12.2	6 6 3 14 5 0
45.493	1.9922	26.3	13 2 2
47.627	1.9078	12.4	12 10 1 15 6 0 14 7 1
48.930	1.8600	9.1	12 8 2 3 1 4
52.628	1.7377	9.8	7 1 4 17 3 1
53.097	1.7234	10.9	16 8 0
55.409	1.6569	19.8	14 1 3

			15 11 0
56.119	1.6376	11.2	12 12 2 9 3 4
58.387	1.5793	11.6	10 4 4 14 6 3
59.533	1.5516	11.8	11 3 4
59.925	1.5424	29.0	18 3 2 20 0 0 10 6 4
60.626	1.5262	10.0	12 0 4 14 14 1 16 2 3
61.668	1.5029	11.6	20 2 1 16 4 3 15 14 0
62.114	1.4931	42.2	14 9 3 18 6 2 3 2 5
63.856	1.4565	9.9	20 7 0 6 0 5 13 4 4
64.248	1.4486	15.1	20 6 1 6 2 5 17 4 3
68.424	1.3700	15.1	11 11 4 21 7 1
74.431	1.2736	12.5	20 13 1 19 15 0
78.397	1.2188	15.1	6 3 6 24 8 0 25 4 0
84.203	1.1489	12.8	11 2 6 24 12 0
91.863	1.0721	10.9	4 1 7 14 6 6 20 19 2
93.739	1.0555	8.8	23 18 0 28 2 2 21 0 5
95.666	1.0393	9.3	25 16 0 18 22 5 19 16 4