

UN/M
POSGRADO

00550
17
UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO
EN CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIOS EN EL SISTEMA
ÓXIDO DE LITIO (I) - ÓXIDO DE NÍQUEL(II)
- ÓXIDO DE TÁNTALO (V)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS

P R E S E N T A
Q. GREYS VEGA FLORES

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

México, D.F.

Noviembre 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 | Dr. Raúl Valenzuela Monjaras |
| Vocal | Dr. José Guadalupe Pérez Ramírez |
| Secretario | Dr. Alfonso Huanosta Tera |
| Primer suplente | Dr. Lauro Bucio Galindo |
| Segundo Suplente | Dr. Alfredo Toscano |

SUSTENTANTE:

Q. Greys Vega Flores

TUTORA:

M en C. María A. Castellanos Román

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Greys Vega Flores

FECHA: 18 Nov 02

FIRMA: 

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Este trabajo fue realizado en el Laboratorio de Rayos X de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la dirección de la M. en C. María Asunción Castellanos Román y en una estancia de investigación en la Universidad de Sheffield, Sheffield UK, bajo la supervisión del Profesor Anthony R. West.

Partes de este trabajo han sido presentadas en los congresos:

*International conference on Advanced Materials IXAM 2001; Cancún, Q.R., México; 26- 30/08/2001.

*Congreso de Química; Ixtapa, Gro., México; 9-13/09/2001.

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por la educación que me brindó desde el bachillerato hasta la maestría, así como por las oportunidades y los apoyos recibidos durante este tiempo.

A la M. en C. María Asunción Castellanos por mostrarme el camino hacia la fascinante Química del Estado Sólido y por su guía durante este proyecto.

A los miembros del jurado por sus comentarios realizados sobre esta tesis.

A todo el grupo del lab. de Rayos x: Sonia, Marina, Martha, Citlali, Francisco Cesar y Tania por los comentarios hechos a este trabajo.

Q. I. Cecilia Salcedo Luna por su entusiasta participación en el corrimiento de las muestras por DRX, USAI, UNAM

Q.F.B. Horacio López por su ayuda con las mediciones de susceptibilidad magnética y reflectancia difusa, Fac. Química, UNAM.

I.Q. Manuel Aguilar por su apoyo en el corrimiento de las muestras por DRX, IFUNAM.

Al técnico Carlos Flores Morales, técnico del Microscopio Electrónico del IIM, UNAM.

Al I. Q. Iván Puente, técnico del Microscopio Electrónico de la USAI, Fac. Química, UNAM.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACYT, a la Dirección General de Estudios de Posgrado, DGEP de la Universidad Nacional Autónoma de México por los apoyos económicos otorgados durante la realización de este estudio.

A los proyecto Institucionales 2000, PAEP-108007, DGAPA-110800, por los apoyos recibidos para la compra de reactivos y equipo.

MORE ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank also to the following people that make my time in England very fruitful and enjoyable.

To Professor Tony West for his expert guidance and support and

To all his group for their assistance in the Lab especially to Caroline, Piers and Nik.

To Alison Coats for the support with the Alfa procedures.

To all the international students that I met, specially to Harry, William, Chris, Gabo, Elmina, Rodolfo, Gaby, Marta, Adriana y Victor.

To the support received from the European Union through the Alfa programme ALR/B7-3011/94.04-4.0034.6. Project Science and Engineering of Inorganic Materials, Especially Ceramics, Cements and Pigments network Inorgmats. Cordinator A. R. West , Cordinator in Mexico, M en C. María A. Castellanos Román.

DEDICATORIA

Este trabajo lo dedico con mucho cariño a mi familia: Lupita y Manuel por darme el ser y enseñarme a ser. A Leonardo, Laura, Manolito Vega; Conchita y Carlos junto con sus latitas de conserva, Eduardo y Carlos Manuel.

A todos mis amigos: Anel, Alberto, Rulox, Jorge Luis, Acely, Alejandra, Maricela, Rina, Alex, Andrés, Citlalli, Siul, Pepe Luis, Enrique, Laura, Toño, Germán, Águeda, Carolina, Olivia y todos los que me faltaron.

INDICE

| | PAG. |
|--------------|------|
| RESUMEN | vii |
| ABSTRACT | vii |
| ÍNDICE | iv |
| INTRODUCCIÓN | ix |

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

| | |
|--|-----------|
| 1.1 COMPONENTES DEL SISTEMA TERNARIO | 2 |
| 1.1.1 Óxido de litio (I), Li_2O | |
| 1.1.2 Óxido de níquel (II), NiO | |
| 1.1.3 Pentóxido de tantalio (V), Ta_2O_5 | |
| 1.2 SISTEMAS BINARIOS LIMITANTES | 6 |
| 1.2.1 Sistema Binario $\text{Li}_2\text{O} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ | |
| 1.2.1.1 Octaóxido de tritántalo y litio, LiTa_3O_8 | |
| 1.2.1.2 Trióxido de litio y tántalo, LiTaO_3 | |
| 1.2.1.3 Tetraóxido de tántalo y trilitio, Li_3TaO_4 | |
| 1.2.1.4 Nonaóxido de dilítio y ditántalo, $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| 1.2.1.5 Decaóxido de decalítio y ditántalo, $\text{Li}_{10}\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ | |
| 1.2.1.6 Hexaóxido de heptalítio y tántalo, Li_7TaO_6 | |
| 1.2.2 Sistema Binario $\text{NiO} - \text{Ta}_2\text{O}_5$ | 15 |
| 1.2.2.1 Óxido de níquel y ditántalo, NiTa_2O_6 | |
| 1.2.3 Sistema Binario $\text{Li}_2\text{O} - \text{NiO}$ | 16 |
| 1.2.3.1 Dióxido de dilítio y níquel, Li_2NiO_2 | |
| 1.3 REGIONES INTERNAS | 17 |
| 1.3.1 Línea de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$ | |
| 1.3.1.1 Hexaóxido de trilitio diníquel y tántalo, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) | |
| 1.3.2 Solución sólida $\text{Li}_{1-5x-3y}\text{Ta}_{1+x-y}\text{Ni}_4\text{O}_3$ $0 < y < 0.060$ | |
| 1.4 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 21 |

CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

| | | |
|------|---|----|
| 2.1 | DIAGRAMAS DE FASES | 23 |
| 2.2 | SOLUCIÓN SÓLIDA | 25 |
| 2.3 | REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO | 26 |
| 2.4 | DISEÑO DE EXPERIMENTOS | 27 |
| 2.5 | METODOLOGÍA | 28 |
| 2.6 | DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS | 29 |
| 2.7 | ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS AC | 30 |
| 2.8 | ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA | 33 |
| 2.9 | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 34 |
| 2.10 | SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA | 35 |
| 2.11 | TERMOCROMISMO | 36 |
| 2.12 | DENSIDAD | 36 |
| 2.13 | ASIGNACIÓN DE ÍNDICES DE MILLER | 38 |

CAPITULO 3. RESULTADOS

| | | |
|-----|---|-------|
| 3.1 | SISTEMA BINARIO LIMITANTE $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$ | 40 |
| | 3.1.1 Óxido de litio y tántalo, Li_3TaO_4 | |
| | 3.1.2 Intervalo $\text{Li}_3\text{TaO}_4-\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| 3.2 | SISTEMA BINARIO LIMITANTE $\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{NiO}$ | 50 |
| | 3.2.1 Óxido de níquel y tántalo, NiTa_2O_6 | |
| | 3.2.2 Óxido de níquel y tántalo, $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| 3.3 | SISTEMA BINARIO LIMITANTE $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}$ | 54 |
| 3.4 | LÍNEA DE UNIÓN $\text{Li}_3\text{TaO}_4-\text{NiO}$ | 54 |
| | 3.4.1 Solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.03$) | |
| | 3.4.2 Nonaóxido de ditántalo(V), níquel (II) y hexalicio(I), $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) | |
| | 3.4.3 Hexaóxido de trilitio diníquel y tántalo, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) | |
| 3.5 | LÍNEA DE UNIÓN $\text{Li}_8\text{TaO}_9-\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | 65 |
| | 3.5.1 Solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x < 0.3$) | |
| 3.6 | TRIÁNGULOS DE COMPATIBILIDAD | 70 vi |

| | | |
|-------|--|----|
| 3.6.1 | Triángulo de compatibilidad (I) LiTa_3O_8 - NiTa_2O_6 - Ta_2O_5 | |
| 3.6.2 | Triángulo de compatibilidad (II) LiTaO_3 - LiTa_3O_8 - NiTa_2O_6 | |
| 3.6.3 | Triángulo de compatibilidad (III) LiTaO_3 - NiTa_2O_6 - NiO | |
| 3.7 | LÍNEA DE UNIÓN Li_3TaO_4 - " $\text{Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ " | 74 |
| 3.7.1 | Triángulo de compatibilidad (IV) $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ - LiTaO_3 - NiO | |
| 3.7.2 | Triángulo de compatibilidad (V) $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ - LiTaO_3 - $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ | |
| 3.7.3 | Triángulo de compatibilidad (VI) Li_3TaO_4 - LiTaO_3 - $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ | |
| 3.7.4 | Triángulo de compatibilidad (VII) Li_3TaO_4 - LiTaO_3 - $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{s.s}$ | |
| 3.8 | COMPOSICIONES EN LA ZONA RICA DE Li_2O | 78 |
| 3.8.1 | Composiciones aisladas | |
| 3.8.2 | Línea de unión Li_7TaO_6 -" $\text{Ni}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ " | |
| 3.9 | SISTEMA TERNARIO Li_2O - NiO - Ta_2O_5 | 79 |

CAPITULO 4. CARACTERIZACION DE NUEVAS FASES

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.1 | MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO | 81 |
| 4.1.1 | Estudio del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G). | |
| 4.1.2 | Estudio de los reactivos de carbonato de litio, Li_2CO_3 | |
| 4.2 | ESTUDIO PRELIMINAR DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS, A.C. | |
| 89 | | |
| 4.2.1 | Estudio del nonaóxido de hexalicio, níquel y ditántalo $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, (G) | |
| 4.2.2 | Estudio de las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ($x=0.015$) y ($x=0.025$) | |
| 4.2.3 | Estudio de las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$) y ($x=0.3$) | |
| 4.3 | ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA | 98 |
| 4.4 | SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA | 101 |
| 4.5 | TERMOCROMISMO | 96 |
| 4.6 | DENSIDAD | 103 |

| | |
|--|------------|
| CAPITULO 5. CONCLUSIONES | 100 |
| APENDICE 1. NOTAS DE NOMENCLATURA DE “INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, IUPAC, (1990)” | 102 |
| APENDICE 2. TABLAS DE TRATAMIENTOS TÉRMICOS | 104 |
| BIBLIOGRAFÍA | 108 |

RESUMEN

En la búsqueda de nuevos compuestos con una estructura relacionada al tipo sal gema se hicieron estudios en el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$. Se estudió por primera vez el sistema completo de 700°C a 1100°C , siguiendo el método cerámico de síntesis por reacción química directa en estado sólido y la caracterización de productos por difracción de rayos x por el método de polvos. Se encontró: un compuesto nuevo $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), dos soluciones sólidas nuevas de litio, níquel y tántalo: $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$); dos soluciones sólidas nuevas de litio y tántalo $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) y $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) y varios triángulos de compatibilidad. Algunas muestras representativas se caracterizaron por espectroscopía de impedancias AC, encontrando resultados que muestran conducción iónica en todas las muestras analizadas:

$\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.15$), $E_a=0.55\text{eV}$, $\sigma=2.18 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C ;

$\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.1$), $E_a=0.77\text{eV}$, $\sigma=2.51 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C ;

$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, (G) $E_a=0.87\text{eV}$, $\sigma=4.24 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C .

ABSTRACT

Looking for new compounds related with a rock salt structure, phase equilibria studies have been carried out in the $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ system. For the first time, was studied the complete system from 700°C to 1100°C , through the solid state reaction and the characterization of the products by powder x-ray diffraction. In this work was found the new compound $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), two new solid solutions of lithium, níquel and tantalum: $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x < 0.3$), $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.03$); two new solid solutions of lithium and tantalum $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) y $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) and some compatibility triangles. The conductivity properties of some samples were determined by ac impedance spectroscopy, the samples which were tested in this work showed ionic conductivity:

$\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.15$), $E_a=0.55\text{eV}$, $\sigma=2.18 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C ;

$\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.1$), $E_a=0.77\text{eV}$, $\sigma=2.51 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C ;

$\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, $E_a=0.87\text{eV}$, $\sigma=4.24 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ a 300°C .

INTRODUCCIÓN

Los óxido complejos que contienen litio y un metal de transición son interesantes académica y comercialmente para su estudio, ya que cada día se les encuentra más aplicaciones tecnológicas. Se pueden mencionar varios casos entre ellos el óxido $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m), que es un candidato para ser utilizado como fósforo de rayos x. Este tipo de compuestos inorgánicos en estado sólido son utilizados para reducir el tiempo de exposición de un paciente a los rayos x, mientras se preserven los rasgos característicos de la imagen (Miao, 1999). Otra de las aplicaciones de los óxidos litiados es su uso en las baterías para altas temperaturas, donde se busca que posean una alta conductividad a la temperatura de trabajo (400-600°C) y baja conductividad a las temperaturas de almacenaje. Este tipo de baterías tiene aplicaciones militares (West, 1997)

La línea de investigación de Cristalografía de Óxidos Complejos, se desarrolla en el Laboratorio de Rayos x del Departamento de Química Analítica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Dentro de esta línea, ya se han sintetizado más de 40 nuevos óxidos, con estructuras tipo sal gema o relacionadas, algunos exhiben propiedades tecnológicas interesantes ya sea eléctricas, magnéticas u ópticas.

Como parte de esa línea, en este trabajo, se estudió el sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, elaborando su respectivo diagrama de fases, mediante el método cerámico de reacciones químicas en estado sólido de 700°C a 1100°C, con la subsecuente caracterización de los productos por Difracción de Rayos X por el método de polvos. Estos estudios se realizaron con el objetivo de investigar las relaciones de fase dentro del diagrama, si se generan otros óxidos nuevos, sus regiones de estabilidad, soluciones sólidas, triángulos de compatibilidad.

En el capítulo 1 se resumen algunas de las características más importantes de las líneas de unión, compuestos y soluciones sólidas encontradas en estudios previos. En el capítulo 2, se describen brevemente las técnicas de caracterización de sólidos empleadas, entre otras, difracción de rayos x, espectroscopía de impedancia AC,

microscopía de barrido y reflectancia difusa. En el capítulo 3 se hace una descripción de los compuestos, soluciones sólidas y triángulos de compatibilidad encontradas experimentalmente en el diagrama de fases. En el capítulo 4 se presenta la caracterización de los productos por las técnicas antes citadas, encontrándose entre los resultados más importantes, que todos los productos obtenidos presentan conductividad iónica. Finalmente en el capítulo 5 se presentan las conclusiones de este estudio.

CAPITULO 1. ANTECEDENTES

Para determinar el equilibrio de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ fue necesario hacer una revisión bibliográfica exhaustiva sobre los sistemas binarios: $\text{Li}_2\text{O-NiO}$, $\text{NiO-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ y las regiones internas que constituyen el diagrama ternario, para obtener información de los compuestos ya conocidos así como de sus propiedades físicas como son puntos de fusión, polimorfismo, condiciones de formación y sistemas cristalinos.

Se revisaron diversas bases de datos hasta abril del 2002, únicamente se mencionan aquí las más importantes: Chemical Abstracts; "Powder Diffraction File," (PDF) - JCPDF, publicada por la institución International Centre for Diffraction Data (ICDD), hasta el archivo 51; Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) <http://www.fiz-karlsruhe.de>, The web of science ISI (Institute for Scientific Information) <http://www.dgbiblio.unam.mx/hela.html>; y la base de datos BIDS (Bath Information and Data Services) hasta diciembre de 1999 <http://www.bids.ac.uk>.

Durante la revisión bibliográfica realizada, se encontró que dentro del diagrama ternario, propiamente dicho, la única solución sólida y compuesto hasta ahora conocido de litio, níquel y tántalo son $\text{Li}_{1-5x-3y}\text{Ta}_{1+x-y}\text{Ni}_{4y}\text{O}_3$, $0 < x \leq 0.03$, $0 < y < 0.060$ (Paul, 1995) y $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) (Gutiérrez, 1995). Todos los demás compuestos encontrados son parte de los sistemas binarios $\text{Li}_2\text{O-NiO}$, $\text{NiO-Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$.

Además se observó que la mayoría de los óxidos reportados presentan más de una forma cristalina, es decir exhiben **polimorfismo**, término usado para indicar la existencia de la misma composición química en dos o más formas cristalinas. Por esta razón fue necesario investigar cada polimorfo, para identificar cual de ellos se utilizó como reactivo y que forma cristalina se generó experimentalmente.

Por otra parte se observó que no hay uniformidad en la nomenclatura de los óxidos, lo que ocasiona en muchos casos confusión como ocurre con los compuestos Ta_2O_5 y del que se han reportado dos fases β . Asimismo en el PDF no se hace distinción en la nomenclatura de las fases que tienen los mismos elementos, como es el caso de los óxidos $LiTa_3O_8$ y $Li_{10}Ta_2O_{10}$ que son nombrados de la misma manera: Lithium Tantalum Oxide. Es por ello que en este estudio se trató de emplear las recomendaciones de la IUPAC para la nomenclatura de la Química Inorgánica de 1990 (apéndice 1), tanto como fue posible, por lo menos la primera vez que se nombró el compuesto.

A continuación se presentan breves comentarios acerca de la cristalografía, propiedades físicas y químicas de los componentes del sistema ternario: Li_2O , NiO y Ta_2O_5 ; posteriormente se van explicando cada uno de los sistemas binarios Li_2O-NiO , $NiO-Ta_2O_5$, $Li_2O-Ta_2O_5$ y finalmente los estudios realizados dentro del diagrama ternario. Se destacan los polimorfos que presentan estabilidad térmica en el intervalo de $700^\circ C$ y $1100^\circ C$, que fueron las temperaturas de trabajo.

En los casos donde un mismo compuesto tiene más de una tarjeta PDF y/o código de ICSD, los parámetros cristalográficos descritos corresponden al número del código escrito en negritas.

1.1 COMPONENTES DEL SISTEMA TERNARIO

Los sistemas ternarios se representan gráficamente como un triángulo equilátero en el que los vértices representan las composiciones de los tres componentes: Li_2O , NiO y Ta_2O_5 . Variables como la temperatura se representan de manera perpendicular a la base del triángulo equilátero.

Las composiciones dentro del triángulo se determinan obteniendo longitudes perpendiculares al punto de interés. Por ejemplo en la Fig. 1.1, la composición **X** está compuesta de 20% Li_2O , 40% NiO y 40% Ta_2O_5 .

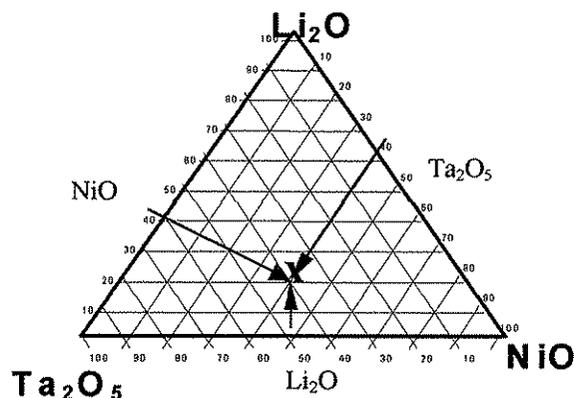


Fig. 1.1 Diagrama del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ donde se muestra que la composición del punto X es 20% Li_2O , 40% NiO , 40% Ta_2O_5 .

1.1.1 Óxido de litio (I), Li_2O

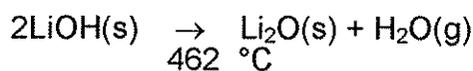
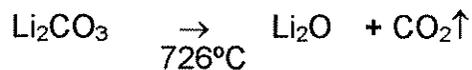
| Elemento | % elemento | Estado de oxidación | Configuración electrónica |
|----------|------------|---------------------|-------------------------------------|
| Li | 46.46 | 1 | [He] |
| O | 53.54 | -2 | [He]2s ² 2p ⁶ |

PDF: 12-254 F m 3 m (225) a= 4.6114 Å
 cristales color blanco sistema cúbico

p.f 1570°C
 M.M = 29.881
 Dx = 2.023 g/cm³

Los óxidos M_2O (M = Li, Na, K, Rb) tienen una estructura tipo antifluorita, como muchos de los correspondientes sulfuros, selenuros y telurios. Esta estructura tiene un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de oxígeno y todos los sitios tetraédricos ocupados con átomos de litio.

Debido a la inestabilidad del óxido de litio, Li_2O , se puede utilizar la descomposición del Li_2CO_3 , así como la fusión de LiOH para su obtención.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.1.2. Óxido de níquel (II), NiO

| Elemento | % elemento | Estado de oxidación | Configuración electrónica |
|----------|------------|---------------------|--------------------------------------|
| Ni | 78.58 | 2 | [Ar] 3d ⁸ |
| O | 21.42 | -2 | [He] 2s ² 2p ⁶ |

El óxido de níquel tiene diversas aplicaciones, se utiliza en la industria cerámica para la fabricación de ferritas y colorantes inorgánicos. Se conocen al menos 3 formas polimórficas: la **cúbica**, color verde oscuro; la **romboedra** verde claro (PDF 44-1159 e ICDS76959) y la **no-estequiométrica** (exceso de oxígeno), color negro (Kirk-Othmer 1997), que no está reportada en el PDF ni en el ICDS. A continuación solamente se describe la forma cúbica que fue con la que se trabajó en este estudio

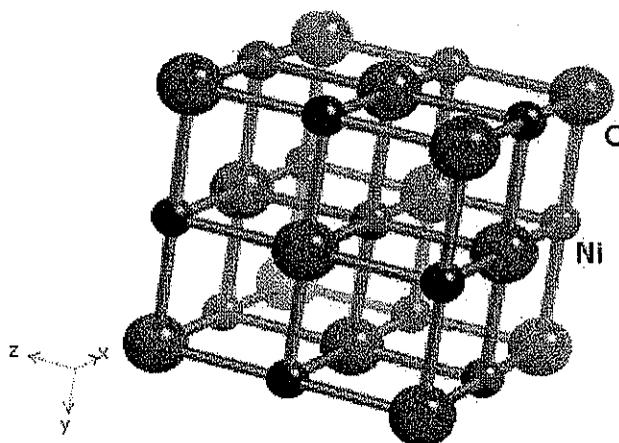
1.1.2.1 NiO (c)

PDF: 4-0835 Bunsenita
ICDS: 9866
Cristales verde oscuro

F m 3 m (225) a= 4.1769
cúbico

P.F. 1984°C
MM 74.699
Dx = 6.806g/cm³

El óxido de níquel es insoluble en H₂O, soluble en ácidos y soluciones amoniacales. Tiene una estructura tipo NaCl, como se observa en la Fig.1.1.2.1, con los iones óxido formando un empaquetamiento cúbico compacto con los huecos octaédricos ocupados por Ni²⁺ y todos los espacios tetraédricos vacíos.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.1.2.1 Estructura del óxido de níquel, NiO cúbico. Las esferas grandes representan los iones O²⁻ mientras que las esferas pequeñas son los iones Ni²⁺.

1.1.3. Pentóxido de tántalo (V), Ta₂O₅

Sólido cristalino color blanco

M.M.441.895

p.f: 1880°C

| Elemento | % elemento | Estado de oxidación | Configuración electrónica |
|----------|------------|---------------------|-------------------------------------|
| Ta | 81.10 | 5 | [Xe]4f ¹⁴ |
| O | 18.90 | -2 | [He]2s ² 2p ⁶ |

El óxido de tántalo es insoluble en agua, alcohol y ácidos minerales, mientras que es soluble en ácido fluorhídrico. El Ta₂O₅ es un compuesto química y térmicamente muy estable, con una alta constante dieléctrica y propiedades aislantes; lo que le permite ser utilizado como dieléctrico en capacitores.

En un estudio de Ta₂O₅ se menciona que la forma de baja temperatura β, se empieza a transformar a la fase de alta temperatura α cerca de 1360°C. Sin embargo en dicho estudio se habla de dos fases β, una ortorrómbica y otra monoclinica (Jooste, 1997). En la enciclopedia de Kirth Othmer se menciona esta misma transición y se especifica que la fase β es ortorrómbica y la fase α es tetragonal. Además, en el PDF se han reportado otras formas cristalinas, que se mencionan en la tabla 1.1.3, de las que no se pudo obtener más información.

| Núm. de tarjeta del PDF | Sistema cristalino | Parámetros de celda (Å) | | |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|-----------|----------|
| 18-1304 | hexagonal-δ | a=7.24, | c=11.61 | |
| 21-1198 | triclinico | a=3.801, | b=3.785, | c= 35,74 |
| | | α=90°54.5', β=90°1151, γ=89°59.9' | | |
| 21-1199 | tetragonal -α | a=3.81, | c=36.09 | |
| ♣ 25-922 | ortorrómbico-β | a=6.198, | b=40.29, | c=3.88 |
| 27-1447 | monoclinico | a=3.79, | b=3.81, | c=35.73 |
| | | β=90°.79° | | |
| 33-1390 | triclinico | a=5.385, | b=5.384, | c=35.947 |
| | | α=89.73° | β=90.88,° | γ=89.87° |
| 33-1391 | Monoclinico- β | a=5.375, | b=5.379, | c=35.984 |
| | | β=90.95° | | |

Tabla 1.1.3. Polimorfos de Ta₂O₅ registrados en el PDF.

El óxido Ta₂O₅ utilizado en este estudio se identificó por DRX y se concluyó que se trataba del polimorfo ortorrómbico -β.

1.1.3.1 Ta₂O₅-β (o)

PDF:25-922
ICDS: 9112

G.E: P2₁2₁2 (18)
ortorrómbico
Z=12

a= 6.198
b=40.29
c=3.888

Dx=9.069g/cm³

El pentóxido de tántalo Ta₂O₅ ortorrómbico -β, está disponible comercialmente. Se sabe que esta fase tiene propiedades piezoeléctricas (Jooster, 1998).

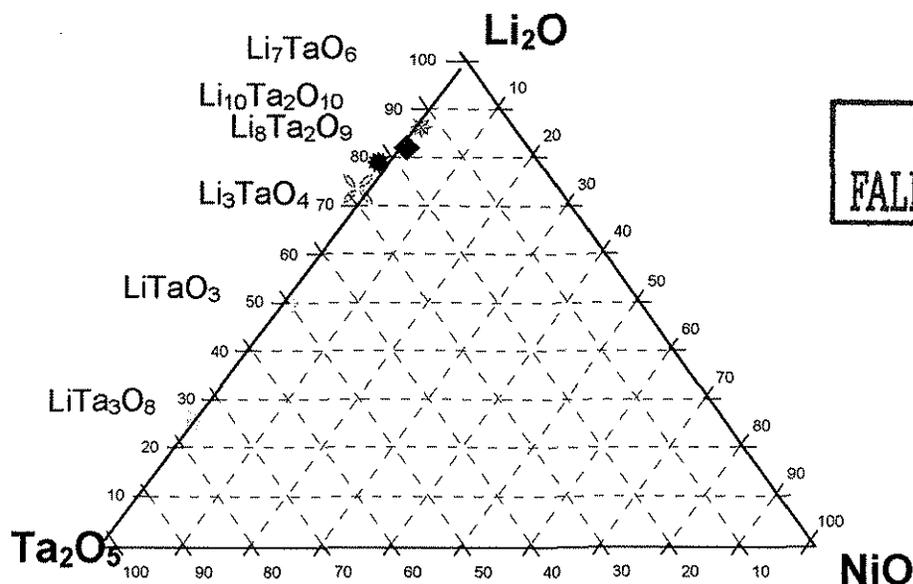
1.2 SISTEMAS BINARIOS LIMITANTES

En el sistema ternario Li₂O-NiO-Ta₂O₅ los sistemas limitantes, que forman el triángulo, son los sistemas binarios Li₂O-NiO, NiO-Ta₂O₅ y Ta₂O₅-Li₂O.

A continuación se describen cada uno de ellos, en relación a la información recabada.

1.2.1 SISTEMA BINARIO Li₂O - Ta₂O₅

De los tres sistemas binarios ubicados en las aristas del triángulo, Fig.1.2.1, éste es el que cuenta con un mayor número de compuestos, en total 6.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig.1.2.1 Ubicación del sistema binario Li₂O-Ta₂O₅, en el diagrama ternario mostrando los 6 compuestos intermedios conocidos que lo forman.

Algunos de ellos son industrialmente muy conocidos como es el caso del óxido LiTaO_3 , que tiene aplicaciones en dispositivos en las áreas de electrónica, óptica y acústica; ejemplo de esto son los transductores de alta fidelidad, utilizados para generar ondas de sonido en el intervalo de frecuencia de 10^7 a 10^{10} Hz.

A continuación se describen los distintos óxidos que conforman este sistema, en orden ascendente en función de su contenido de litio, ubicándolo en el diagrama ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$.

1.2.1.1 Octaóxido de litio y tritántalo LiTa_3O_8

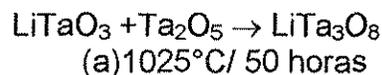
MM=677.7

En el sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, el óxido LiTa_3O_8 es el primero que aparece en la región rica de Ta_2O_5 , localizado en la composición 25% mol Li_2O , 75% mol Ta_2O_5 . Se conocen 3 polimorfos que se identifican con las letras L, M y H (del inglés lower, medium y high), que nos indican si se trata del polimorfo de baja, media o alta temperatura. Del polimorfo de baja temperatura $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-L}$, se sabe que tiene una estructura tipo $\alpha\text{-PbO}_2$ (Lopes, 2000). Esta fase no está reportada en el PDF ni en el ICDS. A continuación se describen los polimorfos $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-M}$, que fue el encontrado en este estudio; y el óxido $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-H}$ para comparar su energía de activación y conductividad con los valores de los compuestos sintetizados en este trabajo.

1.2.1.1.1 $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-M}$

| | | | | |
|-------------|-----------------|-------------------------|-------------------|-----------|
| PDF:36-1480 | G.E.:C 2/c (15) | $a=9.410(1)\text{Å}$, | | |
| ICDS: 493 | monoclínico | $b=11.521(1)\text{Å}$, | $\beta=91.108(5)$ | $V=601.3$ |
| 1318 | Z=4 | $c=5.051(5)\text{Å}$, | | |

El polimorfo del óxido $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-M}$ es estable entre 800 y 1100°C. La estructura de este óxido es una variante ordenada de una estructura tipo $\alpha\text{-PbO}_2$, con los iones litio y tántalo más equidistantes que en la estructura de LiNb_3O_8 . Su síntesis se realizó conforme a la siguiente reacción (Santoro, 1997):



1.2.1.1.2 LiTa₃O₈ - H

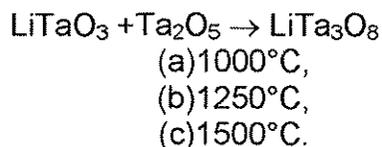
PDF:26-1190
ICDS CODE: 49513,
2452,10098

G.E.: P m m n
ortorrómbico
Z=8

a=16.718(2)Å,
b=7.696(1) Å,
c= 8.931(1)Å,

p.f =1600°C
V=1149.1

El polimorfo LiTa₃O₈-H, se forma a 1500°C y funde a 1600°C. La estructura está formada por una unidad básica de un anillo planar de cinco octaedros [TaO₆] que comparten los vértices. El espacio entre estos anillos está ocupado por una bipirámide pentagonal [TaO₇] que comparte aristas con los octaedros. Todos los átomos de litio están rodeados por 12 átomos de oxígeno, arreglados como un cubooctaedro. La conductividad de LiTa₃O₈-H se midió por la técnica de impedancias complejas, presentando un valor de conductividad de $6 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C y de energía de activación de **0.78eV**. Réau et al. (1976) atribuyeron el valor de la conductividad al movimiento de los iones litio. La reacción, por la cual Hodeau (1984) obtuvo esta fase, se anota a continuación:



1.2.1.2 Trióxido de tántalo y litio, LiTaO₃

PDF:29-836,71950
ICDS CODE:
9540,9537,9538,953

G.E.: R 3 c (161)
trigonal
Z=6

a= 5.1530 Å,
c= 13.755 Å

p.f = 1630°C

El óxido LiTaO₃ se localiza en la composición 50% mol Li₂O, 50% mol Ta₂O₅. Es un material ferroeléctrico (Paul, 1997), piezoeléctrico y piroeléctrico (Torri, 1983) muy importante, ya que exhibe un amplio intervalo de propiedades físicas de interés tecnológico. Tiene una estructura que pertenece al grupo espacial R3c, que consiste aproximadamente en un empaquetamiento hexagonal compacto de iones óxido, donde 2/3 de los sitios octaédricos están ocupados por cationes. Estos están apilados de tal manera que la secuencia de los cationes Li⁺, Ta⁵⁺ están desplazados hacia los octaedros vacíos adyacentes a lo largo de eje c. En un estudio realizado por espectroscopia de impedancias ac (Huanosta, 1987) se

encontró evidencia de que este compuesto presenta conductividad electrónica con energía de activación de 1.11 ± 0.05 , $A = 3.2$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$).

1.2.1.2.1 LiTaO₃ (deficiente en Li)

Al óxido de litio y tántalo, LiTaO₃ se le conoce como una fase no-estequiométrica y deficiente en Li que forma una solución sólida que se extiende desde la de 45 a 50% mol de Li₂O, a temperaturas elevadas 1270°C (Santoro, 1982) y es más estrecha a bajas temperaturas. La no estequiometría se representa con el mecanismo de sustitución



el cual crea vacancias en la estructura de LiTaO₃.

En un estudio de impedancia ac de varias composiciones de la solución sólida de LiTaO₃ con fórmula Li_{1-x}Ta_{1+x}O₃ de 400°C a 800°C, se obtuvieron los valores de energía de activación y el factor pre-exponencial A que se muestran en la tabla 1.2.1.2.1. Estos valores se atribuyeron a conducción de tipo iónico por parte del litio con un mecanismo de conducción por vacancias (Huanosta 1987).

| COMPOSICIÓN | E (eV) | A ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{K}$) |
|--|-----------|---|
| Li _{0.935} Ta _{1.013} O ₃ | 1.17±0.05 | 3.5 |
| Li _{0.875} Ta _{1.025} O ₃ | 1.19±0.05 | 4.4 |
| Li _{0.815} Ta _{1.037} O ₃ | 1.08±0.05 | 4.3 |

Tabla 1.2.1.2.1 Energías de activación de varias composiciones de la solución sólida de LiTaO₃

1.2.1.3 Tetraóxido de tántalo y trilitio, Li₃TaO₄ ❀

PM =265.7

Este compuesto se localiza en la composición 75% mol Li₂O, 25% mol Ta₂O₅. El óxido Li₃TaO₄ tiene por lo menos 3 polimorfos estables:

a) fase cúbica, b) monoclinica -β y c) monoclinica-α.

Con el fin de entender el polimorfismo que presenta el Li₃TaO₄, en la tabla 1.2.1.3 se hizo un resumen de los trabajos más importantes a este respecto, indicando

las rutas de síntesis, parámetros de red y el respectivo nombre que el autor dio a cada uno de los polimorfos.

1.2.1.3.1 Li_3TaO_4 (c)

| | | | |
|--------------|---------------|--------------------------|--------------------------|
| PDF: ----- | G.E.: F m 3 m | $a=4.214(5) \text{ \AA}$ | $V=74.8 \text{ \AA}^3$ |
| ICDS: ----- | Cúbico | | $Dx=5.89 \text{ g/cm}^3$ |
| Polvo blanco | Z=1 | | |

Como se indica en la tabla 1.2.1.3 el óxido Li_3TaO_4 cúbico fue reportado Lapickij y Simanov (1953) y luego por Grenier (1964). Se dice que este óxido es una fase desordenada porque presenta un grado de cristalización menor, su patrón de difracción muestra picos anchos además de una zona difusa entre 15° y 30° (2θ) (radiación $\text{Cu K}\alpha_1$).

1.2.1.3.2 Óxido Li_3TaO_4 - β (m)

| | | | | |
|--------------|-------------|----------------------------|---------------|---------------------------|
| PDF:76-2274 | G.E.: C 2/c | $a=8.500(3) \text{ \AA}$, | $\beta=117.1$ | $V=601.3$ |
| ICDS: 37126 | Monoclínico | $b=8.500(3) \text{ \AA}$, | | $Dx=5.871 \text{ g/cm}^3$ |
| Polvo blanco | Z=8 | $c=9.344(3) \text{ \AA}$, | | |

El polimorfo Li_3TaO_4 - β fue reportado en diferentes estudios en 1964: Blasse lo describió como pseudotetragonal y Grenier como tetragonal. Los parámetros de red de ambas publicaciones son bastante similares como se puede observar en la tabla 1.2.1.3. Posteriores estudios de Zocchi (1984), sugieren que este polimorfo es mejor descrito como monoclínico. La estructura del polimorfo Li_3TaO_4 - β es del tipo NaCl, en la que los cationes y aniones están coordinados octaédricamente, en un ordenamiento 3:1 de Li^{1+} y Ta^{5+} . La estructura de esta fase, Fig. 1.2.1.3.1, consiste en octaedros de TaO_6 que comparten aristas, formando una serie de cadenas en zigzag a lo largo del eje c. En la Fig. 1.2.1.3.2 se muestra nuevamente la estructura de Li_3TaO_4 - β , mostrando hileras de átomos de litio.

La fase Li_3TaO_4 - α (m), (PDF:76-2273, ICDS: 3712) es la de más alta temperatura, se forma a 1450°C y funde $\approx 1525^\circ\text{C}$. En este estudio no se llegó a su temperatura de formación, por lo que en ninguno de los experimentos realizados se detectó su presencia.

| Transiciones de fase Marthel, (1981) T(°C) | T(°C) síntesis | Parámetros de red | Reacción de síntesis | Referencias |
|--|----------------|--|--|--|
| p.f ≈1525 | | | | |
| Li₃TaO₄-α (m) | | | | |
| | 1450 | a=6.018(1)Å b=5.995(1)Å c=12.865(2)Å β=103.53(2)° G.E P2 ¹ G.E P2/n ² | Fase- α monoclinica LiTaO ₃ + Li ₂ CO ₃ → Li ₃ TaO ₄ +CO ₂ ↑ Dx =5.866 g/cm ³ | ¹ Zocchi M. (1983) ² Marsh (1984) corrigendum |
| ≈1425 | | | | |
| Li₃TaO₄-β (m) | | | | |
| | 1000 | a= 8.500 (3)Å b= 8.500(3) Å c= 9.344(3) Å β=117.1° G.E.C2/c | Fase- β monoclinica LiTaO ₃ + Li ₂ CO ₃ →Li ₃ TaO ₄ +CO ₂ ↑ Dx =5.871 g/cm ³ | Zocchi M. (1983) |
| | 1000 | a=6.055 Å a≈√2 a NaCl c=16.76±0.03Å c≈4aNaCl | Forma de alta temperatura Tetragonal 3Li ₂ CO ₃ +Ta ₂ O ₅ →2Li ₃ TaO ₄ +3CO ₂ ↑ Dx=5.74 g/cm ³ | Grenier (1964) |
| | 900 | a=6.01 Å, a≈b≈a√2 c=16.6 Å c≈ 4 a NaCl Z=8 | Seudo-tetragonal 3Li ₂ CO ₃ +Ta ₂ O ₅ → 2 Li ₃ TaO ₄ +3CO ₂ ↑ | Blasse G. (1964) |
| 900 | | | | |
| Li₃TaO₄ (c) | | | | |
| | t<700 | a= 4.214(5) Å G.E: F m 3 m Z=1 | Forma de baja temperatura Cúbica 3Li ₂ CO ₃ +Ta ₂ O ₅ →2 Li ₃ TaO ₄ +3CO ₂ ↑ Dx=5.89 g/cm ³ | Grenier (1964) |
| | No dice | a= 4.2035 Z= 1 | Cúbica 3Li ₂ CO ₃ +Ta ₂ O ₅ →2Li ₃ TaO ₄ +3 CO ₂ ↑ Ta ₂ O ₅ +6LiOH →2 Li ₃ TaO ₄ +3H ₂ O↑ D _m = 5.93 g/cm ³ Dx = 5.985 g/cm ³ | Lapickij y Simanov (1953) |

Tabla 1.2.1.3. Polimorfos de Li₃TaO₄

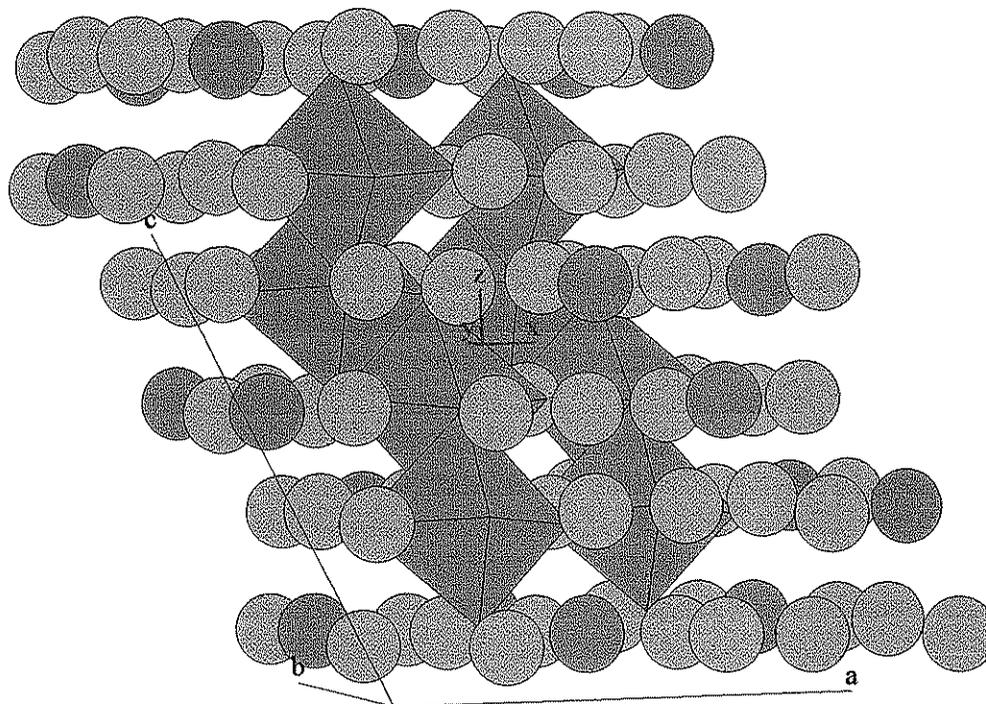
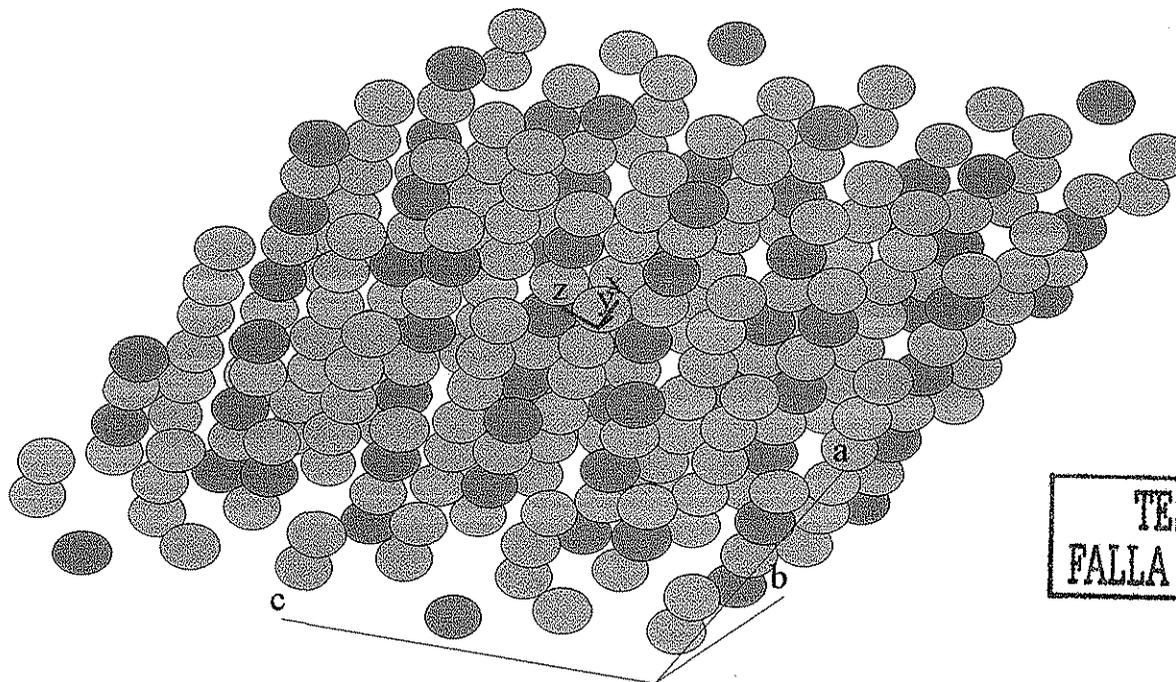


Fig. 1.2.1.3.1 Estructura de $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m), mostrando unidades de $[\text{TaO}_6]$

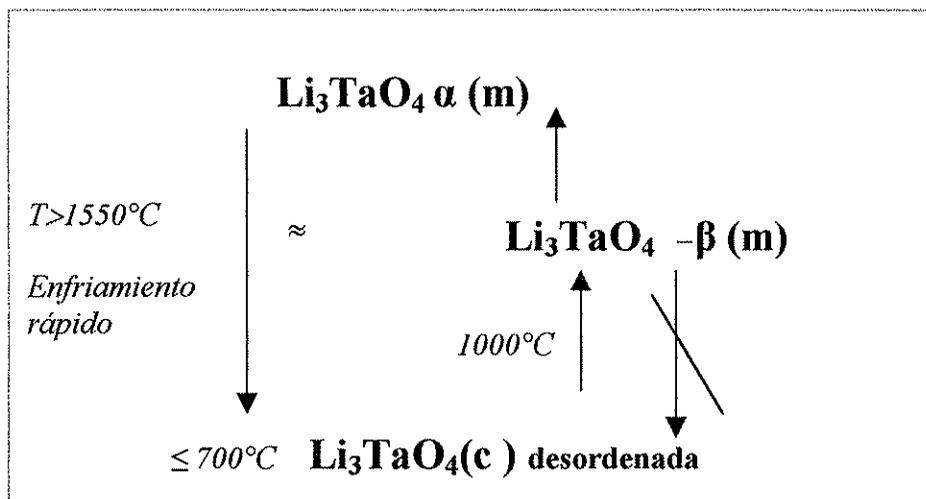


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.2.1.3.2 Estructura de $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m), mostrando hileras de átomos de litio, en color verde y los átomos de tántalo en rosa.

1.2.1.3.3 Transiciones de fase de Li_3TaO_4

Se diseñó el siguiente diagrama para explicar las transiciones de fase entre cada uno de los polimorfos.

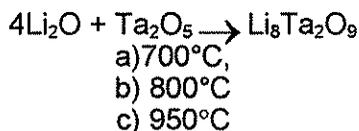


La fase Li_3TaO_4 (c) se obtiene a poco menos de 700°C . Ésta se transforma a la fase $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m) calcinando a 1000°C (Grenier, 1964), pero no es posible regresar de la fase $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m) a la fase Li_3TaO_4 (c) nuevamente. La transformación de la fase β a la fase α ocurre lentamente, sin cambios en el volumen (Zocchi, 1983). Después de haber alcanzado el punto de fusión de Li_3TaO_4 ($\approx 1525^\circ\text{C}$) y enfriando rápidamente, se obtiene la fase cúbica con un pico adicional (Roth, 1984).

1.2.1.4 Nonaóxido de octalio y ditántalo, $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ✱

PDF 46-93 color blanco

Este compuesto fue encontrado por Nalbandyan en 1989, se localiza en la composición 80%mol Li_2O , 20%mol Ta_2O_5 . De este compuesto solo se saben sus datos de difracción de rayos x de polvos. Nalbandyan lo sintetizó en aire en pastilla, mediante los siguientes pasos de reacción:

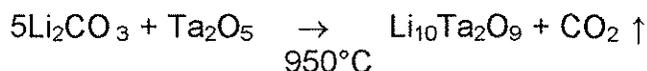


1.2.1.5 Decaóxido de decalio y ditántalo, $\text{Li}_{10}\text{Ta}_2\text{O}_{10}$ ◆

PDF 46-0095

Este óxido de tántalo se encuentra en la composición de 83.33% mol Li_2O , 16.66% mol Ta_2O_5 , solamente se conocen sus datos de difracción de rayos x de polvos.

Fue sintetizado en aire, por Nalbandyan (1989) de acuerdo a la reacción:



1.2.1.6. Hexaóxido de heptalio y tántalo, Li_7TaO_6 *

PDF:26-859
ICDS: 74950

G.E.: P 3 (143)
trigonal
Z=3

a=5.387(1)Å,
c=15.137 Å,

V=380.4
Dx=4.296g/cm³

El óxido de litio y tántalo Li_7TaO_6 , se localiza en la composición 87.5%mol Li_2O , 12.5% mol Ta_2O_5 . Tiene una estructura con bastantes vacantes, donde los oxígenos forman un empaquetamiento del tipo ABAB deformado, solamente se ocupa un 69.8% de volumen de un 73.2% esperado. Los iones Ta^{5+} y una parte de los iones Li^{1+} ocupan 1/3 de los sitios octaédricos. Mientras que 1/2 de los sitios tetraédricos esta lleno por iones Li^+ (Hoppe, 1994). Se ha reportado que el Li_7TaO_6 , tiene propiedades de conducción de litio interesantes, en la tabla 1.2.1.6 se presentan sus valores de conductividad y energía de activación (Delmas, 1979).

| $\sigma_{300\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | $\sigma_{500\text{K}}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) | ΔE (eV) |
|--|--|--------------------|
| 4.3×10^{-8} | 1.2×10^{-3} | 0.66 |

1.2.1.6. Valores de conductividad y energía de activación Li_7TaO_6

1.2.2 SISTEMA BINARIO NiO-Ta₂O₅

Durante la revisión de este sistema solamente se encontraron referencias del óxido NiTa₂O₆, Fig. 1.2.2 lo cual es de llamar la atención, ya que varios sistemas binarios similares, cuentan además con el compuesto A₄B₂O₉ donde A= Co, Mg B =Nb,Ta. Aún cuando se han obtenido monocristales de Mg₂Ni₂Ta₂O₉ (Halle. G, 1988), no ha sido posible obtener el óxido Ni₄Ta₂O₉ hasta el momento.

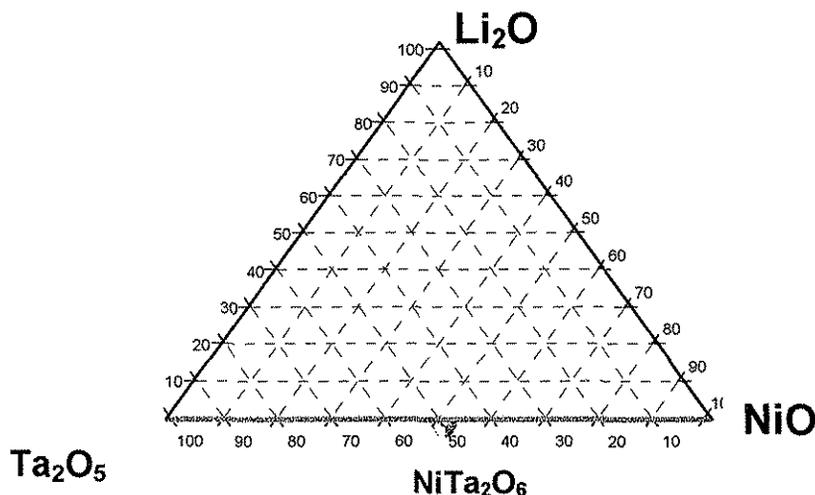
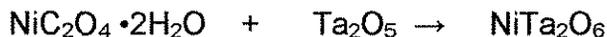


Fig. 1.2.2 Ubicación del sistema binario NiO-Ta₂O₅, en el diagrama ternario, mostrando un solo compuesto a T= 1000°C, localizado en el diagrama ternario del sistema Li₂O-NiO-Ta₂O₅.

1.2.2.1 Óxido de níquel y ditántalo, NiTa₂O₆ ▼

PDF:32-0702 G.E.: P 4₂/m n m (136) a=4.722(1)Å, V=204.0
 ICDS: 61198 tetragonal c=9.150(5) Å,
 Amarillo verdoso Z= 2

El óxido de níquel y tántalo NiTa₂O₆, se encuentra en la composición 50% mol Li₂O, 50% mol Ta₂O₅. Fue primero reportado por Müller (1986) y descrito como una estructura tipo tri-α -PbO₂.



a) 1800°C / calentado con laser de CO₂

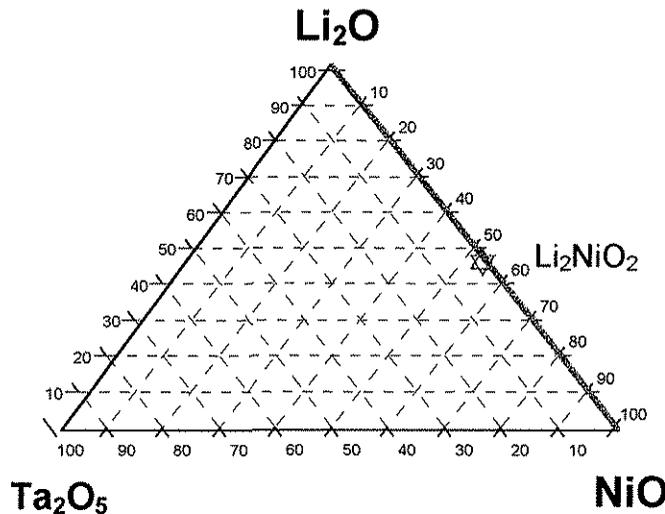
Ehrenberg (1988), por su parte reportó las siguientes condiciones de síntesis junto con las propiedades magnéticas de esta fase.



b) 300°C / h hasta 1450°C

1.2.3 SISTEMA BINARIO $\text{Li}_2\text{O-NiO}$

En la literatura se encuentran reportados varios óxidos de litio y níquel. En el único compuesto con Ni^{2+} , es el óxido Li_2NiO_2 que se encuentra en dos formas polimórficas. El resto de las fases que contienen Li, Ni y O, el estado de oxidación del níquel es 3+ por lo que no se consideran aquí dichos compuestos, pues están fuera de este sistema de estudio.

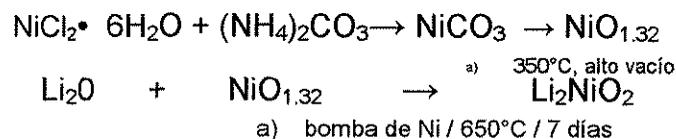


1.2.3 Sistema binario $\text{Li}_2\text{O-NiO}$, localizado en el diagrama ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$.

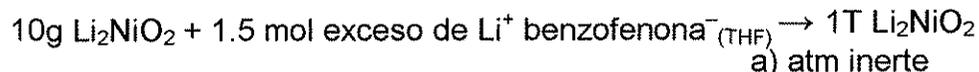
1.2.3.1. Dióxido de níquel y dilitio, Li_2NiO_2 ☆

Este compuesto se localiza en la composición 50%mol Li_2O , 50%mol Ta_2O_5 . En los experimentos realizados en este trabajo en la región primaria de este compuesto, fue muy difícil distinguir si se había formado alguno de los polimorfos de Li_2NiO_2 , por lo que se describirán brevemente.

Los dos polimorfos conocidos del óxido Li_2NiO_2 , fueron sintetizados en condiciones muy diferentes a las del resto de los compuestos mencionados en este estudio: el Li_2NiO_2 ortorrómbico (Rieck, 1972), es color verde, estable al aire e isoestructural al Li_2CuO_2 (PDF: 26-1175, ICDS: 25000). Fue sintetizado mediante los siguientes pasos:



El polimorfo T-Li₂NiO₂ hexagonal, negro, fue el resultado de la intercalación de Li en LiNiO₂ (PDF:46-738 ICDS: 73874,71421) de acuerdo a la siguiente reacción (Dahn 1990):



Ninguna de las dos formas fueron detectadas experimentalmente en este trabajo.

1.2.4 SISTEMAS Y REGIONES INTERNAS

En esta sección se presentan el estudio preliminar del sistema binario Li₃TaO₄-NiO; así como la solución sólida Li_{1-5x-3y}Ta_{1+x-y}Ni_{4y}O₃ (0<x≤0.03), (0<y<0.060). En la Fig. 1.2.4. se presenta el diagrama parcial ternario, mostrando la fases α, y el compuesto Li₃Ni₂TaO₆ (M) estables a 1100°C

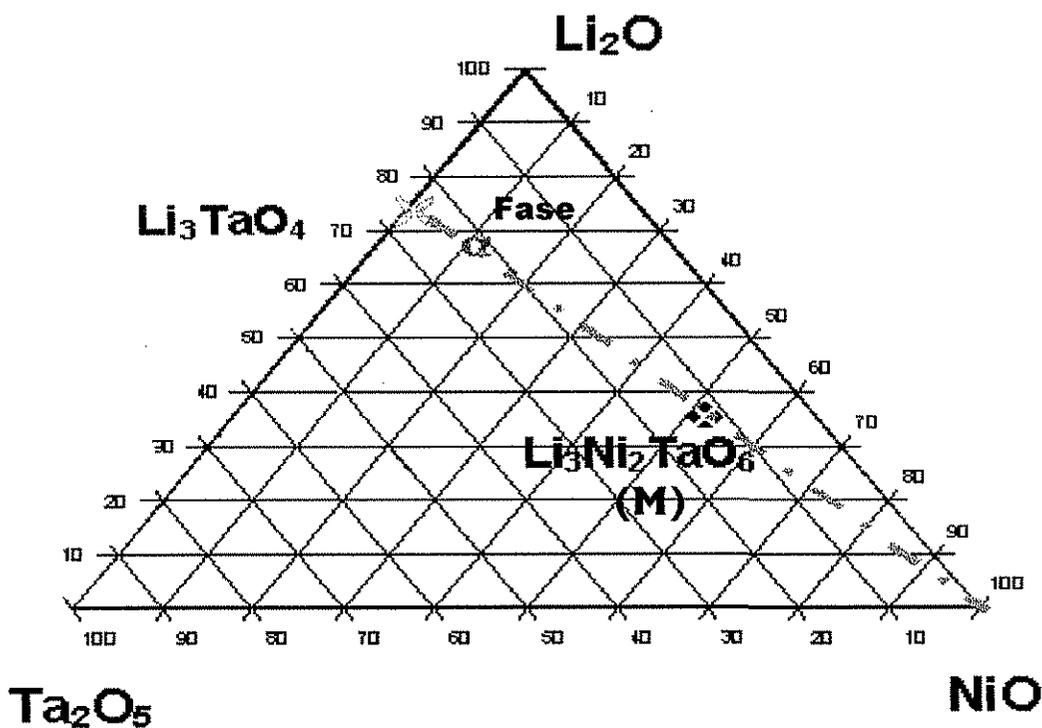


Fig. 1.2.4. Diagrama ternario parcial mostrando la fases α y el compuesto Li₃Ni₂TaO₆ (M) estables a T=1100°C.

1.2.4.1 SISTEMA BINARIO Li_3TaO_4 - NiO

En un estudio preliminar del diagrama de fases Li_3TaO_4 - NiO Fig.1.2.4.1 se encontró el primer óxido de litio, níquel y tántalo $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) (Gutiérrez,1994) en la composición 66.66% NiO , 33.3333% Li_3TaO_4 y una fase α de estructura cúbica desordenada en la composición de 25% NiO , 75% Li_3TaO_4 .

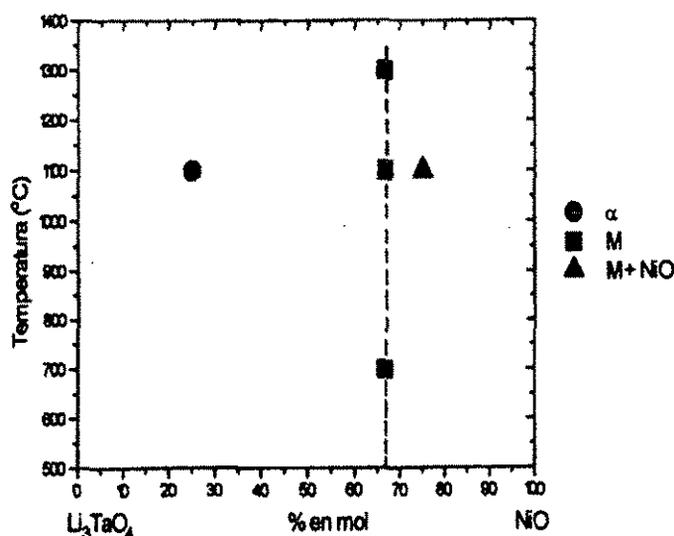


Fig. 1.2.4.1 Diagrama de fases preliminar de la línea de unión del sistema Li_3TaO_4 - NiO (Gutiérrez 1995)

Ambas fases fueron sintetizadas a partir del Ni_2CO_3 y de Li_3TaO_4 (c), en las temperaturas indicadas en el diagrama de la Fig. 1.2.4.1.

1.2.4.1.1 Hexaóxido de trilitio diníquel y tántalo, $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$, (M)

$$x = 0.3333 \quad \diamond$$

| | | | |
|-------------|----------------|---------------|--------------------------|
| PDF: 44-592 | G.E.: Fddd(70) | a=8.4259 (3)Å | V=882.6 |
| ICDS: 81040 | Ortorrómico | b=5.9073(0)Å | $D_x=6.248\text{g/cm}^3$ |
| verde | Z=8 | c=17.7329(0)Å | |

El óxido $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ está ubicado en la composición 66.66% NiO + 33.3333% Li_3TaO_4 . Este compuesto fue indexado por analogía con la fase $\text{Li}_3\text{Mg}_2\text{XO}_6$ de una celda ortorrómbica. Los resultados mostraron que se trata de una superestructura tipo sal de roca Fig. 1.2.4.1.1, con un empaquetamiento cúbico compacto de iones óxido, los tántalos ocupan 1/3 de los sitios octaédricos, generando unidades aisladas de TaO_6 que comparten aristas con octaedros de Li/NiO_6 . Los iones litio

y níquel ocupan los $2/3$ restantes de los sitios octaédricos, pero no están distribuidos al azar, de tal manera que la relación de ocupancia Li:Ni es de 0.73:0.27, 0.59:0.41 y 0.55:0.45, respectivamente.

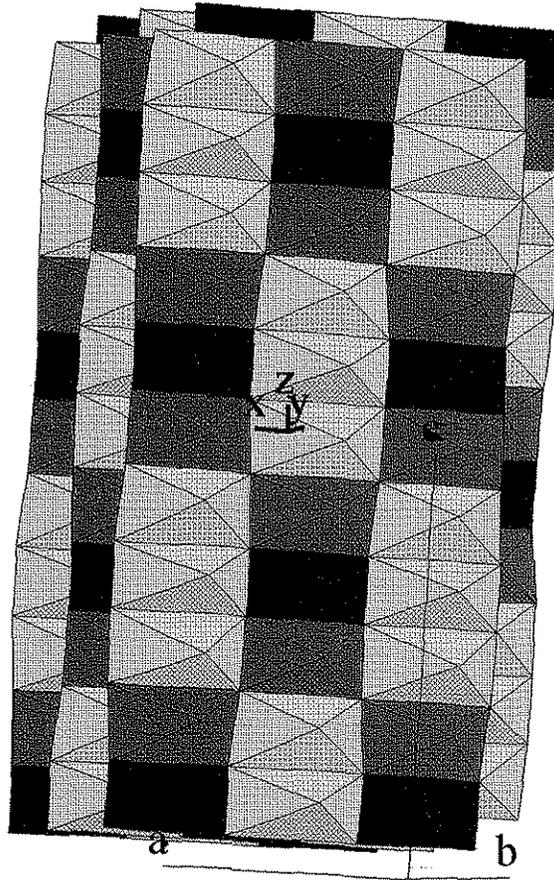


Fig. 1.2.4.1.1 Compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), mostrando los octaedros que conforman la estructura: en azul se muestran los octaedros que contiene un átomo de tantalio, en verde los que contienen níquel y en amarillo los de litio.

El $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ es un semiconductor muy modesto con conductividad de $4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a 300°C y energía de activación de 0.77eV . Los datos de impedancia muestran una respuesta esencial del volumen, con contribuciones relativamente pequeñas de la frontera de grano. Se ve poca evidencia de los efectos de polarización, indicando que la carga portada son electrones. A pesar de que la estructura contiene un desorden en las posiciones de los iones de Li^+ , este desorden es estático y no permite la conductividad iónica (Fletcher 1994).

**1.2.4.2. Solución sólida $\text{Li}_{1-5x-3y}\text{Ta}_{1+x-y}\text{Ni}_{4y}\text{O}_3$
($0 < x \leq 0.03$), ($0 < y < 0.060$)**

Esta solución sólida se presenta a 1250°C en una amplia región del sistema ternario Fig. 1.2.4.2. Está situada por debajo de la línea de unión LiTaO_3 - " $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ " hasta un 4% mol hacia la región rica en Ta y hasta el 23% mol NiO (Paul, 1997). Debido a que esta solución sólida se encuentra por encima de la región de trabajo de este estudio, que comprendió desde 700°C a 1000°C, no se encontró indicio alguno su presencia.

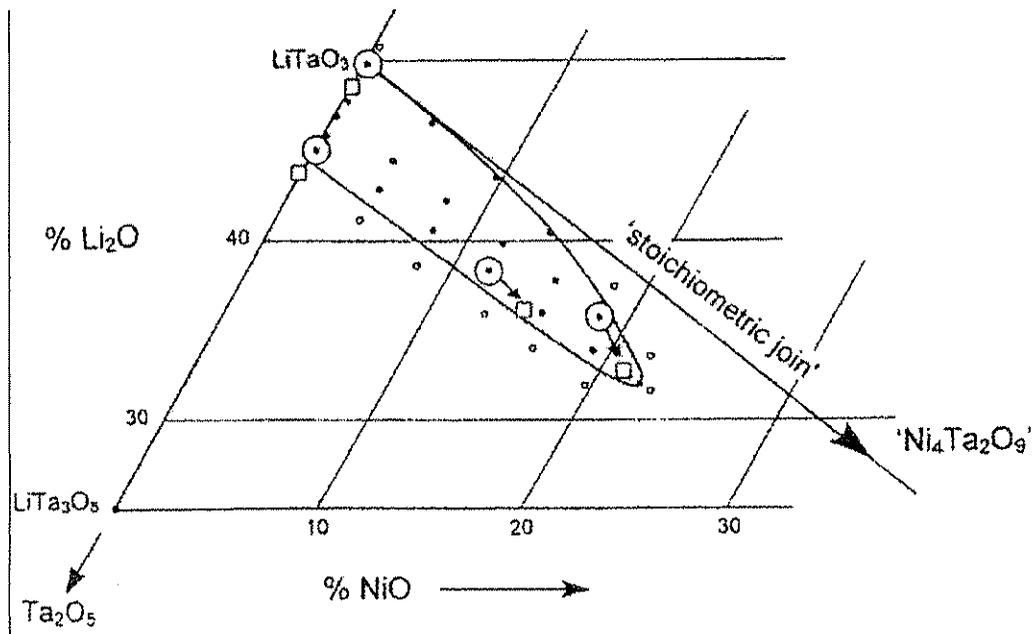


Fig 1.2.4.2 Diagrama de la solución de $\text{Li}_{1-5x-3y}\text{Ta}_{1+x-y}\text{Ni}_{4y}\text{O}_3$ ($0 < x \leq 0.03$), ($0 < y < 0.060$) (Paul, 1999).

1.3 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA

$\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$.

En la Fig. 1.3 se presenta el resultado de la investigación bibliográfica condensada en un diagrama triangular, con los compuestos reportados entre 700 y 1100°C.

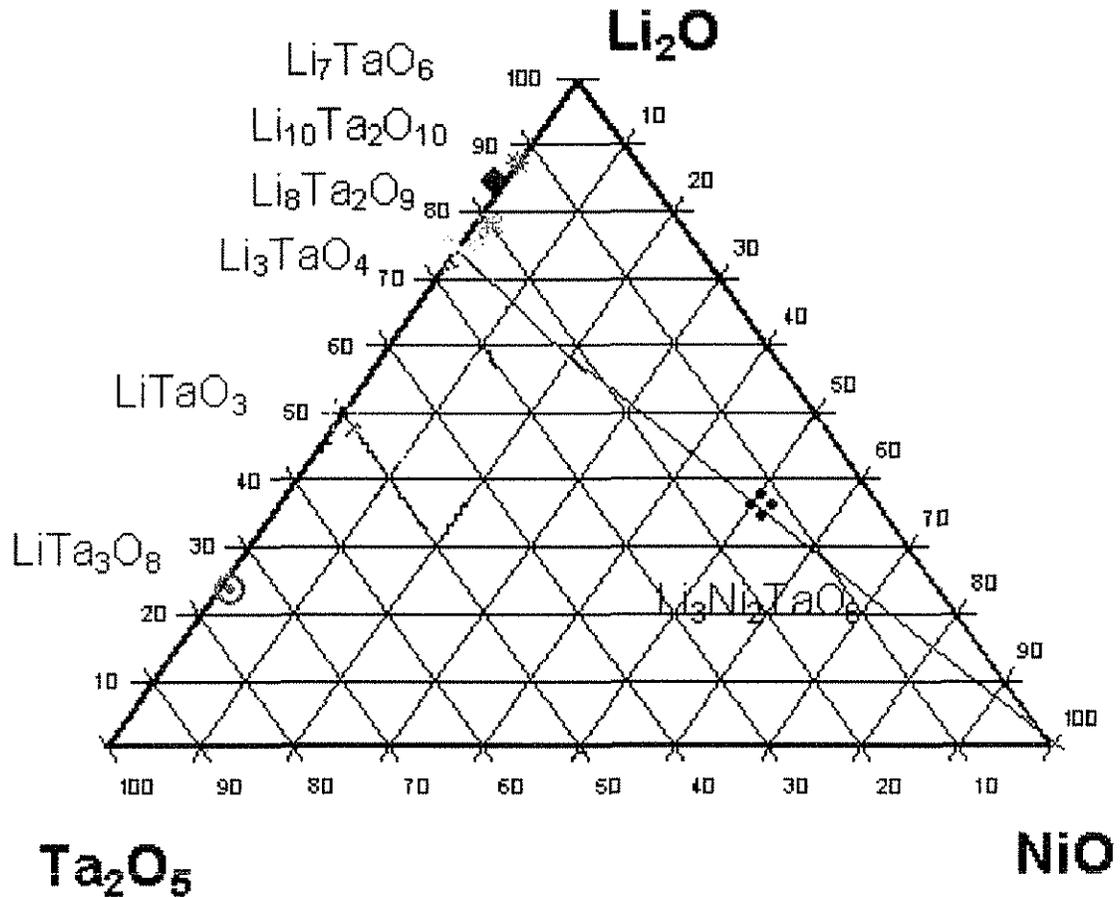


Fig. 1.3 Diagrama de fases preliminar del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ de 700 a 1000°C.

Los compuestos omitidos presentan un intervalo de estabilidad por encima o debajo del intervalo de trabajo.

CAPÍTULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el desarrollo experimental de este trabajo se utilizaron los reactivos, materiales, contenedores y difractómetros de rayos X, que a continuación se mencionan en la tabla 2

| | |
|--|--|
| <p style="text-align: center;"><u>REACTIVOS</u></p> <ul style="list-style-type: none"> *Li₂CO₃ (analaR 99.99%) *Li₂CO₃ (Baker 99.99%) *Li₂CO₃ (aldrich 99.99%) *LiOH (aldrich 99.99%) *NiO (aldrich 99.99%) *Ta₂O₅ (aldrich 99.99%) *Acetona (baker 99.5%) | <p style="text-align: center;"><u>MATERIALES</u></p> <p>*Mortero de ágata</p> <p style="text-align: center;"><u>CONTENEDORES</u></p> <ul style="list-style-type: none"> * Lámina de oro aldrich 99.9% * Lámina de platino aldrich 99.9% * Crisoles de platino * Naves de alúmina |
| <p style="text-align: center;"><u>HORNOS</u></p> <ul style="list-style-type: none"> *Mufla Thermolyne 1100°C *Mufla Lindberg 1700°C *Horno tubular Lindberg 1100°C *Estufa de convección mecánica Precision. *Horno Lindberg. * Horno Lindberg, ETR-9090 OGDEN. * Mufla Marca Thermolyne Tipo 1500. | <p style="text-align: center;"><u>DIFRACTÓMETROS DE RAYOS X</u></p> <ul style="list-style-type: none"> *Cámara Hägg Guinier (radiación Cu K α_1). *STOE (Transmission Diffractometer system). *Difractómetro Phillips *Difractómetro Siemens D 5000. Radiación de cobre $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. Monocromador de grafito. 35 kV, 30 mA *Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance configuration $\theta:\theta$. Radiación de cobre $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$. |

Tabla 2. Lista de reactivos, materiales y equipos utilizados en este trabajo.

En este capítulo se revisan brevemente los fundamentos experimentales para la construcción de los diagramas de fase, así como de las técnicas utilizadas para analizar los productos del estudio del sistema ternario Li₂O-NiO-Ta₂O₅.

2.1 DIAGRAMAS DE FASES

Los diagramas de fase son representaciones gráficas del equilibrio de un sistema. Para poder estudiarlos es necesario aplicar diferentes conceptos fisicoquímicos, siendo los más importantes la regla de las fases y el equilibrio químico.

La regla de las fases, desarrollada por Gibbs, esta dada por la ecuación

$$P + F = C + 2$$

donde **P** es el número de fases presentes en equilibrio, **C** es el número de componentes necesarias para describir el sistema y **F** es el número de grados de libertad o de variables independientes como temperatura, presión y composición de las fases presentes.

En la mayoría de los sistemas de interés para la química de estas sólido, no se considera la presión como variable, debido a que la presión de vapor permanece demasiado pequeña con respecto a la presión atmosférica para grandes variaciones de temperatura. Es por ello que en estos caso se utiliza la regla de las fases condensadas:

$$F = C + 1 - P$$

De manera que para un sistema ternario donde se mantenga la presión y la temperatura constante

$$F = 3 - P$$

es decir, pueden coexistir hasta 3 fases.

En un sistema en equilibrio la energía libre es mínima ($\Delta G=0$), de manera que se mantiene el equilibrio térmico, mecánico y químico a través de todo el sistema. Experimentalmente no es fácil asegurar si un sistema se encuentra en estado de equilibrio porque el proceso de reacción entre sólidos cristalinos ocurre generalmente en varias etapas y el acercamiento final al equilibrio puede ser muy lento, sin embargo hay varios criterios que se pueden seguir como:

- Usar diferentes materias primas para obtener el mismo producto.

- Mantener las variables de composición y temperatura constantes y observar si las fases o el conjunto de fases presentes en el sistema cambia con el tiempo. Cuando la velocidad de reacción es muy lenta se puede observar como se alcanza el equilibrio por diferentes caminos al obtener el mismo resultado.

Los diagramas de fase proveen una base poderosa para el entendimiento, optimización de la estequiometría, estructura y propiedades del sistema en estudio (West, 1995). Mediante su análisis se puede extraer gran cantidad de información. Estos pueden indicar si una reacción es en principio posible, que productos de reacción pueden ser formados a partir de las combinaciones de los reactivos. Además se puede suponer el mecanismo de dopado y el sitio cristalográfico de la sustitución en una solución sólida a partir de las direcciones de su formación. En la Fig. 2.1 se muestran diferentes direcciones de cada uno de los mecanismos de dopado para formar soluciones sólidas de LiNbO_3 con cationes con estados de oxidación de 1+ a 5+.

Para la determinación experimental del diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ se hizo con una aproximación al método estático, utilizado comúnmente en la química del estado sólido. La aproximación a este método consiste en llevar a cabo una reacción y cuando se alcanza su equilibrio a alta temperatura se enfría sacando la muestra de la mufla y dejándola enfriar al aire, de manera que se prevengan cambios de fase durante el enfriamiento. Finalmente, a temperatura ambiente, se determinan las fases presentes. El diagrama de fases se puede determinar en su totalidad llevando a cabo esta serie de pasos a diferentes temperaturas y composiciones (Kingery, 1976).

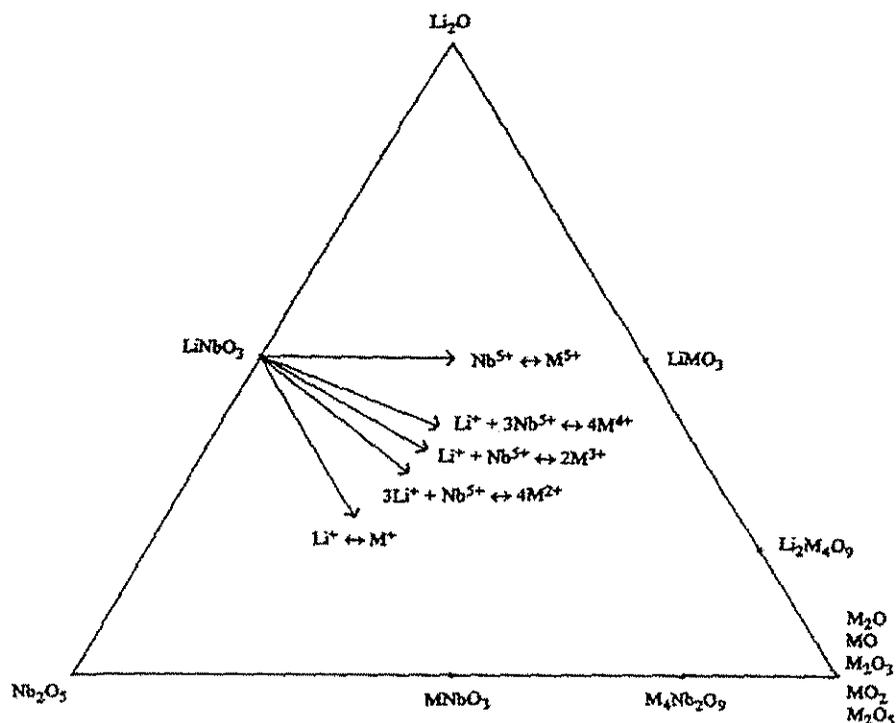


Fig. 2.1 Diagrama de fases mostrando las direcciones de posibles mecanismos de la solución sólida de LiNbO_3 dependiendo del estado de oxidación del catión dopante (West 1995)

2.2 SOLUCIÓN SÓLIDA

Una solución sólida es una sola fase cristalina, que puede tener una composición variable dentro de ciertos límites finitos, sin presentar la apariencia de una fase adicional. Existen dos tipos de soluciones sólidas: las intersticiales y las sustitucionales.

Las soluciones sólidas intersticiales se forman cuando átomos de soluto se introducen en los huecos intersticiales de la estructura del solvente. Por lo general, las soluciones sólidas intersticiales solamente se pueden formar cuando el diámetro del átomo de soluto es 0.6 % o menos que el diámetro de los átomos de los átomos del disolvente.

Las soluciones sólidas sustitucionales se forman cuando los átomos de los componentes son casi del mismo tamaño. Existen dos tipos de sustitución, la isovalente y la heterovalente. La primera tiene lugar cuando la carga entre los iones sustituyentes y los substituidos tienen la misma carga; mientras que en la

substituciones heterovalente (también llamada aliovalentes), las cargas de los iones substituyentes difieren de la valencia de los iones substituidos, de tal manera que causa cambios adicionales en la estructura para preservar la electroneutralidad.

En la tabla 2.2 , se presentan los radios atómicos de los iones Li^+ , Ni^{2+} y Ta^{5+} , para un número de coordinación 6, común para las estructuras tipo sal de roca. Por la diferencia en el estado de oxidación de los cationes Ni^{2+} , Ta^{5+} , O^{2-} y por la similitud en los tamaños de éstos se puede esperar que en el sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, en caso de formarse soluciones sólidas, sean originadas por substitución heterovalente.

| ION | NÚM. COORDINACIÓN | RADIO (Å) |
|------------------|----------------------|-----------|
| Li^+ | 6 | 0.90 |
| Ni^{2+} | 6 | 0.83 |
| Ta^{5+} | 6 | 0.78 |

Tabla 2.2 Radios Iónicos de Shannon y Prewitt (Smart L., 1995)

2.3 REACCIÓN EN ESTADO SÓLIDO

Probablemente el método usado más ampliamente en la preparación de sólidos policristalinos (por ejemplo polvos) es la reacción química directa en estado sólido, utilizando una mezcla de sólidos como reactantes y obteniendo al menos uno de los productos en estado sólidos.

Las reacciones en estado sólido requieren altas temperaturas para una mejor movilidad atómica, pero incluso en estas condiciones son lentas, limitadas por la difusión y a menudo incompletas, sin que todo los reactivos hayan terminado de reaccionar (Van der Put, 1998). Esto muestra que los factores termodinámicos y cinéticos son importantes en la reacción en estado sólido; las consideraciones termodinámicas podrían decirnos si la reacción es probable, considerando los cambios en energía libre; los factores cinéticos determinan la velocidad a la cual ocurre la reacción (West, 1981). Es por ello que para continuar la reacción, el

producto tiene que ser molido, comprimido, (para que el área de contacto entre las partículas sea mayor) y llevarlo nuevamente a otro tratamiento térmico a más alta temperatura para mejorar la velocidad de síntesis.

2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

La planeación de la construcción de diagrama ternario del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, se basó en los antecedentes sobre los compuestos, líneas y zonas presentados en el capítulo 1.

Se siguieron dos modalidades, la primera consistió en preparar composiciones aisladas en puntos estratégicos del diagrama de manera que cada composición nos diera la mayor información posible; la segunda se basó en el trazado de líneas de unión que ejemplificaran algún tipo de mecanismo probable.

Para explicar esto último se presenta un ejemplo de la búsqueda de una posible solución sólida de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$:

1) **mecanismo vacantes catiónicas** que se ilustra en la Fig.2.2. Se propone que en la red del compuesto $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, se van a sustituir dos átomos de litios por un átomo de níquel, de esta manera se genera la fórmula $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$,

| MECANISMO DE VACANTES CATIONICAS | |
|--|---|
| $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| $2\text{Li}^{1+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ | |
| $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ | $0 < x < 4$ |
| $x=0, \text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | $x=4, \text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ |

Tabla. 2.1.2 Mecanismo de vacantes catiónicas, mostrando los valores límite de x.

Dicha línea se traza en el diagrama del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, sus extremos corresponden a los compuestos $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ y el óxido teórico " $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ", como se aprecia en la Fig. 2.2.

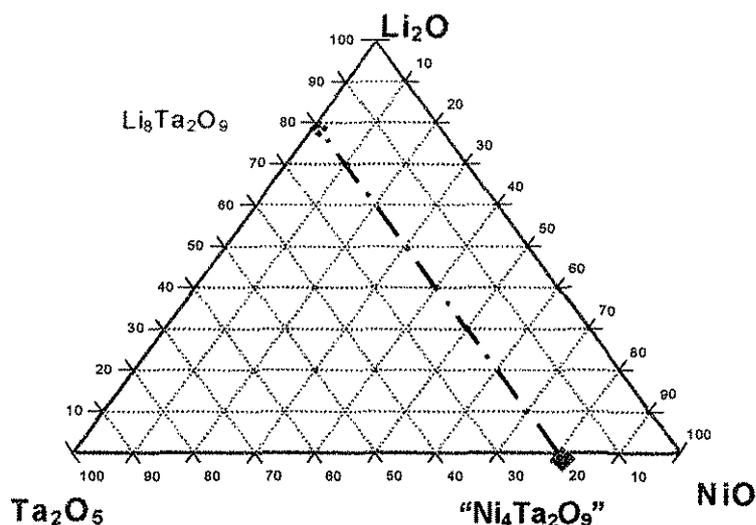


Fig.2.2 Diagrama del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, mostrando la línea de unión entre $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ y “ $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ”.

Posteriormente, se preparan composiciones sobre la línea como se indica en la metodología.

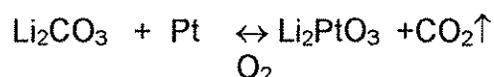
2.5 METODOLOGÍA

Las reacciones se realizaron en estado sólido. Se utilizaron como reactantes Li_2CO_3 , LiOH , NiO y Ta_2O_5 de 99.99%, como se indica en la tabla 2. Estos se secaron primero con el objeto de eliminar la humedad que pudieran contener, en una estufa o mufla, dependiendo de la temperatura requerida para cada sustancia. Una vez secos los reactivos se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos. Se interpretaron los resultados obteniendo las distancias interplanares características que se encuentran reportadas en los patrones del PDF.

Todas las muestras de las composiciones a diferentes concentraciones, fueron preparadas usando cantidades estequiométricas, pesando los reactivos adecuadamente. Posteriormente fueron mezclados en un mortero de ágata y se homogeneizaron con acetona. La molienda se hace con el fin de aumentar la interfase entre las fases debido a que es ahí donde se llevan a cabo las reacciones.

Se hicieron pastillas a presión de 5 ton durante 1-2 minutos. Durante el tratamiento térmico las pastillas fueron cubiertas con su mismo polvo para evitar pérdidas de litio. Las mezclas de reacción fueron descarbonatadas a 550°C por diferentes lapsos dependiendo de la cantidad de reactantes utilizada, desde una noche hasta periodos 3 días. Posteriormente estas mezclas de reacción fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, los cuales dependían de la zona en el diagrama que se estaba trabajando, en el apéndice 2 se indican dichos tratamientos térmicos.

Como contenedores se utilizaron láminas de platino (p.f. 1700°C), oro (p.f. 1063°C) y naves de alúmina, dependiendo de la temperatura en la cual se estaba trabajando. Para reacciones con un alto contenido de litio se prefirió el uso de oro para evitar la reacción entre el litio y la lámina de Pt:



Algunas de las síntesis fueron realizadas en atmósfera de N₂ para evitar la posibilidad de reacciones redox en las composiciones de la zona rica en Li₂O. En cada uno de los pasos de las reacciones llevadas a cabo, la muestra fue pesada al principio y al final del tratamiento térmico, para así asegurarse de solo tomar en cuenta las composiciones que no hubiesen tenido pérdidas considerables de litio.

2.6 DIFRACCIÓN DE RAYOS X POR EL MÉTODO DE POLVOS

La aplicación de la difracción de Rayos X es muy útil para el análisis de materiales en: la identificación de fases cristalinas, medición de parámetros de red, tamaño de grano, análisis de textura, etc. En particular la identificación de una fase cristalina es de importancia crítica para los metales, cerámicos y otros materiales cristalinos ya que pueden estar constituidos por una mezcla de fases. Actualmente la identificación de fases cristalinas se apoya en el archivo de estándares realizado por la organización internacional llamada "The International Centre for Diffraction Data (ICDD)", comúnmente conocido como "The Powder

Diffraction File" (PDF) el cual tiene registradas 136,895 fases cristalinas hasta el set 51 del año 2001. Esta colección de patrones de difracción de polvos incluyen datos como: nombre químico, fórmula, nombre de mineral cuando es posible, parámetros de red, distancias interplanares (d) intensidades relativas (I/I_1), Indices de Miller, densidades, referencias bibliográficas.

Para el análisis de las muestras, sintetizadas en este trabajo, se utilizaron diversos difractómetros por razones de disponibilidad de los equipos. Inicialmente se trabajó en una cámara Hägg Guinier (radiación Cu K α_1), para verificar la pureza de los reactivos; así como para hacer el seguimiento de gran parte de las reacciones efectuadas. Este tipo de equipo tiene la particularidad de hacer determinaciones rápidas, con tan solo un una pequeñísima porción de muestra. Los resultados del análisis se obtienen en películas. Para un análisis más preciso se utilizaron los difractómetros: PHILIPS, SIEMENS D5000 y Bruker Advance configuración $\Theta:\Theta$. Estos equipos requieren una mayor cantidad de muestra; pero tienen la ventaja indiscutible de generar difractogramas que pueden ser tratados con diversos programas de cómputos para su interpretación. En la mayoría de los casos las muestras se corrieron en las siguientes condiciones: de $2(^{\circ}2\Theta)$ a $90(^{\circ}2\Theta)$, tamaño de paso de 0.02, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ (radiación Cu K α_1), temperatura ambiente.

Algunas muestras también fueron corridas en el equipo STOE (Transmission Diffractometer system), en los primeros intentos para asignar índices a los compuestos $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ y $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$. Este último difractómetro genera mediciones que tienen gran resolución e intensidades confiables; incluso para muestras en pequeñas cantidades. Todos los difractogramas y las películas se cotejaron con la base de datos del JCPDF para su identificación.

2.7 ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS AC

La espectroscopia de impedancia es una técnica poderosa para la caracterización de las propiedades eléctricas de los materiales. Se puede evaluar la microestructura eléctrica, (que puede ser similar o diferente de la microestructura

determinada por microscopía electrónica), de cualquier tipo de sólido como los conductores iónicos, semiconductores, conductores mezclados iónicos-electrónicos y inclusive aisladores (dieléctricos).

La Impedancia, Z^* , está definida como

$$Z^* = Z' - j Z''$$

donde Z' representa la impedancia real (resistiva), Z'' la impedancia imaginaria (capacitiva) y $j = \sqrt{-1}$.

La impedancia a menudo se gráfica en la forma de un plano complejo en el cual la impedancia imaginaria, Z'' , es graficada en función de la impedancia real, Z' .

Del máximo de cada semicírculo se obtiene el valor de capacitancia y de la intersección con el eje Z' a bajas frecuencias la resistencia.

La textura de las cerámicas generalmente no es uniforme. Un polvo policristalino consiste en granos unidos vía superficies internas cristalinas llamadas fronteras de grano. Cuando una corriente atraviesa el material es usualmente conducida a través de las fronteras de grano y de los granos (bulto). La respuesta del bulto es diferente de la respuesta de la frontera de grano, la cual puede ser descrita por un circuito equivalente que representa la muestra. El circuito equivalente da como resultado un incremento en los dos elementos en serie RC.

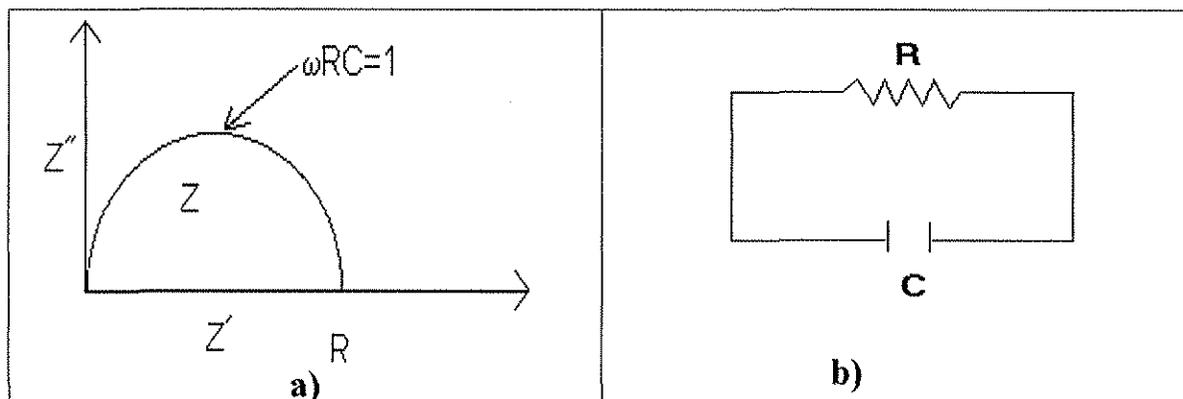


Fig. 2.7

a) Gráfica de impedancia $Z'' = f(Z')$, señalando la resistencia de la intersección del eje Z' y la capacitancia del máximo del semicírculo.

b) Circuito equivalente, de la Fig. 2.7.a donde se muestra un solo elemento de capacitancia y uno de resistencia.

Mientras que en las gráficas de impedancia se resaltan los elementos más resistivos, en la representación del módulo M^* , donde M es:

$$M^* = M' + j M''$$

se enfatizan los elementos con las capacitancias más pequeñas. La representación conjunta de Z'' y M'' genera gráficas muy útiles para el estudio de los materiales electrocerámicos, ya que cada una da diferente importancia a los datos y por lo tanto resalta diferentes características en una muestra. Si un material no es eléctricamente homogéneo y está representado por más de un elemento RC ambas gráficas tendrán un comportamiento muy diferente (Irvine J, 1990).

En la espectroscopía de impedancia experimental, se aplica a la muestra una diferencia de potencial alterno a una serie de frecuencias, f y se le mide a la corriente su amplitud y fase.

La respuesta de impedancia de las muestras fue medida sobre un rango de frecuencias variable de 0.1Hz a 13MHz usando dos instrumentos. Para bajas frecuencias se usó un analizador Schlumberger Solartron 1250 Frequency Response y para altas frecuencias se usó un equipo Hewlett-Packard HP4192A Impedance Analyser. Para esto es necesario realizar varias mediciones a diferentes temperaturas de cada una de las muestras y utilizar la ecuación de Arrhenius para obtener de la pendiente de la gráfica la energía de activación:

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT)$$

donde A es un factor pre exponencial

K = constante de Boltzmann.

Las mediciones de las muestras seleccionadas se realizaron en pastillas, las cuales fueron previamente sinterizadas por periodos cortos (~1 hora) para evitar pérdidas de litio y a una temperatura lo mas alto posible, donde los compuestos no se descompusieran o sufrieran transformaciones de fase. El segundo paso consistió en la medición de las pastillas para determinar sus factores geométricos (g.f) de acuerdo a la fórmula:

$$g.f = l/A$$

donde l = espesor de las pastilla en cm

$A = \text{área en cm}^2$

Una de las caras de la pastilla fue cubierta con pasta de oro, se le adhirió una tirita de oro para que funcionara como electrodo. Se dejó unos minutos a 200°C para que seicara la pasta y se repitió el proceso para la otra cara de la pastilla. Esta vez se llevaron las muestras hasta 800°C . Posteriormente la pastilla se adhirió a los electrodos de un espagueti de alúmina y se introdujo a una mufla tubular junto con un termopar para tener un mejor control de la temperatura.

2.8 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Para poder tener indicios del tipo de coordinación que presentan los átomos de los compuestos encontrados en el diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ se realizaron estudios de espectroscopia electrónica. Esta técnica es útil para obtener información acerca de la estructura local de los iones metálicos presentes en un compuesto, ya que se puede obtener información de la esfera de coordinación del ión metálico y su estado de oxidación.

En la Fig. 2.8, se ilustran los diferentes desdoblamientos que el ión Ni^{2+} puede tener.

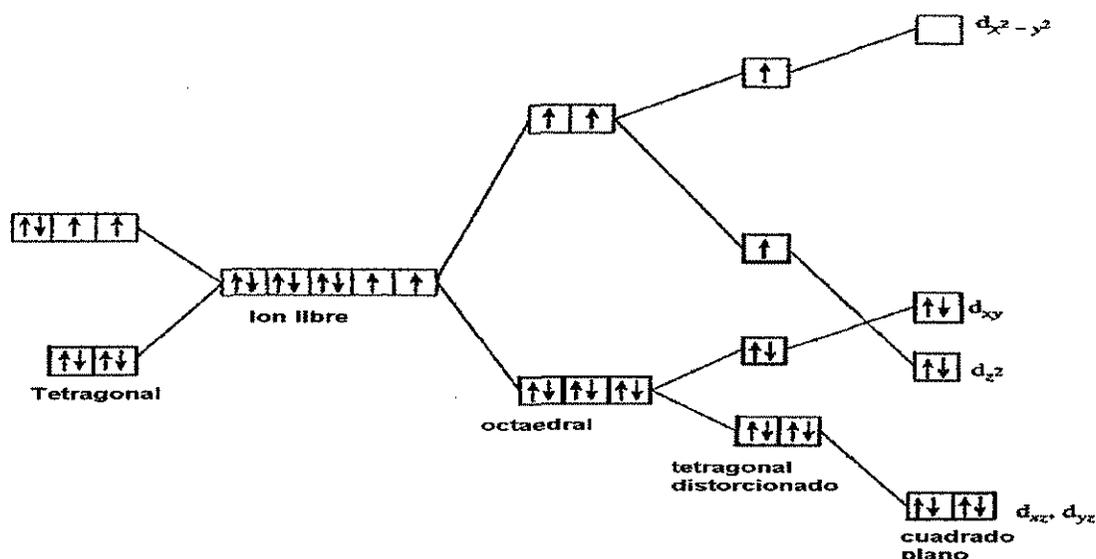


Fig. 2.8. Desdoblamiento de los orbitales del ión $\text{Ni}^{2+} d^8$, para diferentes simetrías (Greenwood, 1984).

Al registrar la absorción o reflexión de la radiación electromagnética en función de la energía en una muestra, se obtienen las diferentes transiciones características. Con los valores de frecuencia obtenidos, se identifica el tipo de geometría que presenta el compuesto analizado.

Para este efecto se utilizó un espectrofotómetro Cary 5E, que realiza mediciones de absorbancia en función de la longitud de onda en el intervalo de ultravioleta-visible-infrarrojo cercano. Cuando este tipo de estudios se realizan en muestras en estado sólido, se denomina reflectancia difusa. Experimentalmente, el compuesto a analizar se muele finamente en un mortero de ágata y se colocan unos miligramos en un portamuestras y se realiza el barrido de frecuencias.

2.9 MICROSCOPIÁ ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Esta técnica se utiliza principalmente para estudiar la superficie o el bulto de cualquier material sólido. Mediante su uso se puede analizar la textura de un material, las caras de los cristales, fracturas, morfología, tamaños de grano; es decir la microestructura de un material.

El principio básico del funcionamiento de un microscopio electrónico se basa en la interacción entre un haz de electrones de alta energía con los átomos de la muestra, lo que produce varias formas de radiación como son los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos x, electrones Auger, electrones difractados, etc. Cada una de estas formas de radiación pueden utilizarse para realizar diferentes técnicas de análisis.

La producción de rayos x, característicos de cada uno de los elementos presentes en una muestra, se utilizan para realizar análisis elementales cualitativos y cuantitativos por medio de un sistema EDS o EDX (energy-dispersive X-ray spectrometry), el cual es capaz de detectar y desplegar la mayor parte del espectro de los rayos-X. Este tipo de análisis es confiable y requiere tan solo una pequeña cantidad de material (Goodhew, 2001) .

Por su parte, los electrones electrodispersados pueden dar información acerca de la presencia de más de una fase en una muestra, debido al contraste de imagen por composición. Este tipo de contraste se debe a que el número de electrones electrodispersados incrementa con el número atómico, lo que ocasiona que una muestra con más de una fase, presente en su imagen diferentes grados de gris. Existe otro tipo de contraste, el topográfico, el cual está relacionado con la superficie de la muestra y se debe a varias causas como son: el efecto de la inclinación, las sombras y las aristas (Eberhart, 1989).

Experimentalmente es necesario que la superficie de las muestras sea conductora de corriente eléctrica. En algunas ocasiones para lograr éste objetivo, la muestra se recubre con carbono.

Los estudios de microscopia de este estudio se realizaron en un equipo Jeol JSM-5900LV, Scanning Electron Microscope, 20 KV.

2.10 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Los metales de transición tienen por lo menos un estado de oxidación con un número de electrones sin aparear, los cuales determinan el momento magnético:

$$\mu_s = g [S(S+1)]^{1/2}$$

g = constante giromagnética

S = suma de los números cuánticos de spin

Los momentos magnéticos, cuyas unidades son los magnetones de Bohr (BM), no se miden directamente, se obtienen a partir de la medición de la susceptibilidad magnética. El instrumento comúnmente utilizado en el laboratorio para este tipo de determinaciones es la balanza de Evans. El principio de esta balanza se basa en el pesado de la muestra en la presencia y ausencia de un campo magnético para observar la diferencia aparente en el peso, debida a la atracción o repulsión que la muestra siente por el campo magnético. Si la muestra es paramagnética, es decir tiene los electrones desapareados, sentirá atracción por el campo magnético. En el caso de una muestra diamagnética, sentirá repulsión (Szafran, 1991).

Para realizar este análisis la muestra debe ser finamente molida y colocada dentro de un capilar, medida la altura de la muestra y ser pesada en una balanza. Posteriormente se hace la medición en la balanza de Evans, la cual se alimenta con los datos previamente obtenidos y de esta manera se obtiene χ_g . Finalmente se toma en cuenta el peso molecular y la temperatura de trabajo para obtener el momento magnético efectivo μ_{eff} , como se muestra en la siguiente serie de ecuaciones:

$$\chi_M = \chi_g \times PM$$

$$\chi_C = \chi_M + \chi_D = \chi_M + [(PM/2) \times 1E-6]$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 [(\chi_C) \times T(K)]^{1/2}$$

El valor de μ_{eff} puede ser entonces comparado con el valor de la fórmula de "solo espin" μ_s .

2.11 TERMOCROMISMO

El fenómeno de termocromismo se observa cuando una sustancia al ser sometida a un cambio de temperatura sufre un cambio drástico en el color.

Se escogieron algunas de las muestras más representativas del sistema para realizar pruebas de termocromismo a bajas temperaturas. En un recipiente de poliestireno se colocó una pequeña cantidad de muestra y se le agregó unos mililitros de nitrógeno líquido para que descendiera la temperatura. Se iluminó la muestra con una lámpara de UV cercano y lejano para ver si había algún cambio en el color de la muestra; el mismo procedimiento se repitió con la luz natural.

Por otra parte también se observó si existían cambios de color cuando se sometían los compuestos a los diferentes tratamientos térmicos.

2.12 DETERMINACIÓN DE DENSIDADES

La determinación de densidades se realizó por el método de picnometría, Este método se basa en medir la relación

$$D_x = \frac{\text{masa}_x}{\text{volumen}_x}$$

A partir de la determinación de las diferencias en el peso de un picnómetro en cada uno de los casos que se mencionan a continuación.

- a) Pesar el picnómetro varias veces hasta observar una constancia en el peso.

$$M_{\text{pic}}$$

- b) Pesar nuevamente el picnómetro pero ahora con algún disolvente en donde la sustancia a medir no sea soluble, por ejemplo, agua, tetracloruro de carbono (CCl_4) y/o ciclohexano

$$M_{\text{dis 1}} = (M_{\text{pic+dis}}) - M_{\text{pic}}$$

- c) Al picnómetro vacío y seco se le agrega aproximadamente 0.5 gramos de la sustancia¹(x) a la cual se le determinará la densidad, y se pesa nuevamente

$$M_x = (M_{\text{pic+x}}) - M_{\text{pic}}$$

- d) Se le añade el disolvente seleccionado, aproximadamente hasta la mitad del picnómetro y se deja al vacío por unos 30 minutos aprox².
- e) Posteriormente se le agrega más disolvente hasta llenar el picnómetro³ y se pesa varias veces, hasta observar constancia en el peso para que el porcentaje de error sea mínimo obteniéndose la nueva masa del disolvente.

$$M_{\text{dis2}} = (M_{\text{pic+x+dis}}) - M_{\text{pic+x}}$$

- f) Con los datos obtenidos se obtiene la masa de la sustancia.

$$M_x = M_{\text{dis1}} - M_{\text{dis2}}$$

- g) Para obtener el volumen ocupado por la sustancia x hay que tomar en cuenta la densidad a la temperatura de trabajo del disolvente empleado.

$$V_x = \frac{M_x}{D_{\text{disol}} (T_{\text{trabajo}})}$$

¹ De preferencia en forma de polvo.

² Para eliminar el aire presente en la muestra.

³ Evitando que el disolvente se derrame.

h) De esta manera se ha obtenido el volumen y masa de la sustancia x. Finalmente se aplica la fórmula

$$D_x = M_x / V_x$$

Para determinar la medición por el método de picnometría es importante el uso de guantes de látex y gasas para evitar en todo momento tocar el picnómetro.

2.13 ASIGNACIÓN DE ÍNDICES DE MILLER.

Cuando se tiene un compuesto cristalino cuya estructura es desconocida, se pueden utilizar algoritmos como TREOR y DICVOL para facilitar la asignación de sus respectivos índices de Miller.

En ambos programas se parte del patrón de difracción de rayos X de polvos del compuesto de interés. La obtención de buenos resultados dependerá determinadamente de la calidad de los datos de rayos X.

El segundo paso consiste en crear un archivo con la lista de los picos del patrón de difracción. Después se plantean varios parámetros en el programa como son: diferentes sistemas cristalinos que se van a probar, intervalo en el que se va a buscar los parámetros de red, número de picos que se van a tomar en cuenta, etc. Cuando se conoce el peso molecular de la sustancia, así como su densidad se recomienda utilizarlos para reducir el tiempo de cálculo en cualquiera de los dos programas.

Al correr el programa se busca que a todas las distancias interplanares les sean asignados sus respectivos índices de Miller, así como sus parámetros de red. La Figura de Mérito (FOM), es un parámetro que se debe obtener para que la solución sea desplegada en la pantalla. No en todos los programas tiene la misma importancia, ni el mismo valor. Si las soluciones que presentó el programa no son satisfactorias se tiene que modificar el archivo de picos u otros parámetros hasta encontrar una mejor solución. Finalmente se puede utilizar un programa de refinamiento de los datos obtenidos para mejorarlos.

El programa TREOR es un método de prueba y error para la asignación de índices de Miller *ab initio*. En este programa una preselección de picos, conocidos como picos base, se usan para buscar una relación con la lista de los picos de la muestra. Se van probando cada uno de los sistemas cristalinos en orden descendente de simetría. El programa termina cuando se encuentra una solución que satisface el criterio para la figura de mérito de Wolf. En este programa la FOM es inversamente proporcional al volumen de la celda.

Por su parte, DICVOL emplea el método de dicotomía sucesiva para la asignación de índices de patrones de difracción de polvos. Este método está basado en la variación en el espacio directo, de las longitudes de las aristas de la celda y de los ángulos interaxiales en intervalos finitos, los cuales son progresivamente reducidos por medio de un procedimiento de dicotomía si contienen una solución posible. Con esta estrategia las soluciones son buscadas exhaustivamente en un espacio n-dimensional, siendo n el número de parámetros de celda unitaria desconocidos. La figura de mérito (FOM) en este algoritmo toma en cuenta todas las líneas, por lo que puede variar considerablemente con respecto a otros programas. La corrida para cada sistema cristalino se termina cuando se alcanza la figura de mérito especificada.

(<http://www.cica.es/docu/soft/quimica/cerius40/>),

(www.ch.iucr.org/ilicrx/treor.html)

CAPÍTULO 3. RESULTADOS

El estudio del diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, se realizó en la región del subsólido, en la cual sólo coexisten las fases cristalinas.

En primer lugar se presentan los experimentos realizados en los sistemas limitantes, ubicados en la aristas del triángulo del diagrama de fases. Posteriormente se muestran los resultados de la región interna del triángulo en forma de líneas de unión, que son aquellas que unen dos composiciones que existen en el equilibrio y de los triángulos de compatibilidad que resultan de la intersección de tres líneas de unión.

3.1 SISTEMA BINARIO LIMITANTE $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$

De los tres sistemas binarios que forman el triángulo del diagrama de fases del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, el sistema binario limitante $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$, es el que más ha sido estudiado y que también ha generado cierta controversia por los resultados presentados, en varias ocasiones contradictorios, ya que no concuerdan los resultados en todas las publicaciones.

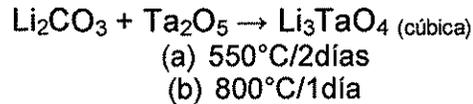
De todos los óxidos presentes en este sistema, solamente el LiTaO_3 se consigue comercialmente, por lo que fue necesario preparar todas los compuestos de interés estudiadas de este sistema.

3.1.1. Tetraóxido de trilitio y tántalo Li_3TaO_4

El óxido Li_3TaO_4 como se mencionó en los antecedentes, puede ser obtenido en tres polimorfos distintos: la fase cúbica desordenada Li_3TaO_4 (c), empieza a aparecer desde temperaturas menores a 700°C ; a partir de los 900°C se obtiene la fase Li_3TaO_4 - β (m) y a más de 1450°C se sintetiza Li_3TaO_4 - α (m). En este estudio se investigaron las diferentes condiciones de preparación de la fases Li_3TaO_4 (c) y Li_3TaO_4 - β (m).

3.1.1.1 Li_3TaO_4 (c)

Experimentalmente se encontró que las condiciones de reacción más favorables para la formación del polimorfo Li_3TaO_4 (c), fueron las siguientes:



Se utilizaron los carbonatos de litio de las marcas AnalaR (99.99%) y Baker(99.99), mientras que el óxido de tántalo, Ta_2O_5 fue Aldrich (99.99%).

En la Fig. 3.1.1.1 se presenta un difractograma característico de la fase Li_3TaO_4 (c) recién sintetizada, que presenta los picos característicos de un compuesto cúbico así como una reflexión ancha y difusa entre 15° y 30° (2 θ). Esta zona difusa se puede explicar como un indicativo de desorden en la estructura(Roth, 1984).

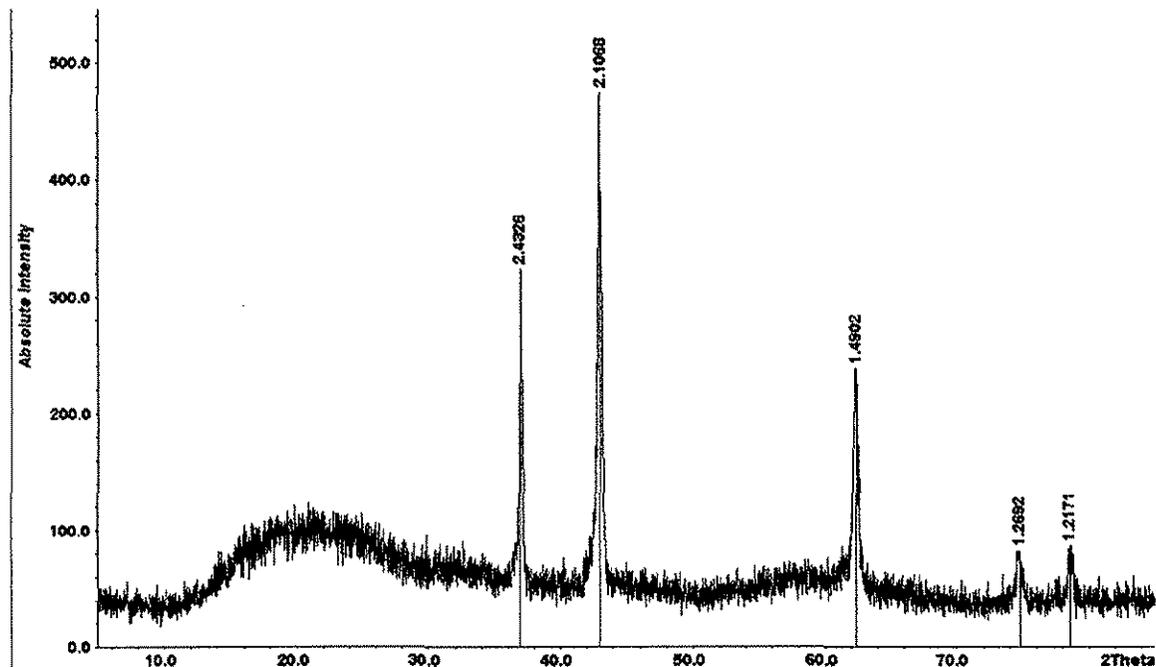


Fig. 3.1.1.1.1Difractograma de la fase Li_3TaO_4 (c).

Se encontró que este tipo de comportamientos también se presenta en otros compuestos isomorfos, como lo es el Na_3UO_4 que de igual manera presenta también una zona difusa y picos anchos (Scholder, 1964), Fig. 3.1.1.1.2



Fig. 3.1.1.1.2 Difractograma de la fase Na_3TaO_4 (Scholder, 1964).

Metaestabilidad de la fase Li_3TaO_4 (c).

En la sección 1.2.1.3.3, se presentó un diagrama para mostrar las transiciones de fase entre los diferentes polimorfos del Li_3TaO_4 . Después de haber alcanzado el punto de fusión de Li_3TaO_4 ($\approx 1525^\circ\text{C}$) y enfriar rápidamente, se obtiene la fase cúbica con un pico adicional (Roth, 1984). Esto es un indicio de que la fase Li_3TaO_4 podría ser metaestable.

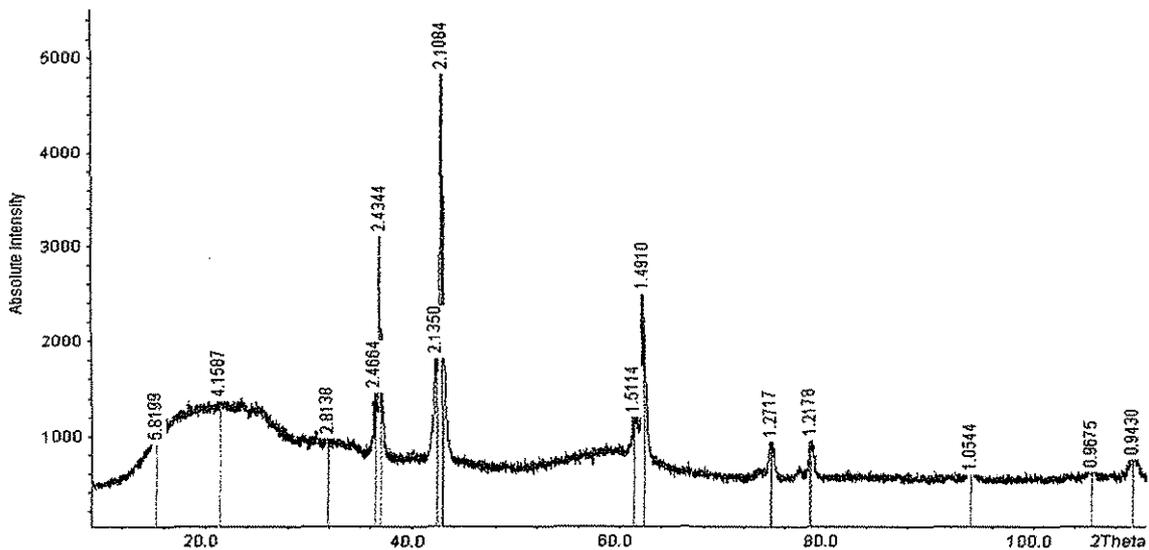
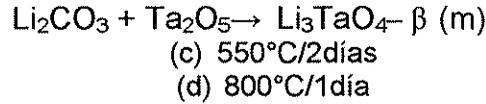


Fig. 3.1.1.1.3 Difractograma de Li_3TaO_4 (c) después de 1.5 años

Para verificar la estabilidad de la fase Li_3TaO_4 (c) se volvió a obtener un difractograma de la misma muestra después de un año y medio aproximadamente. En la Fig.3.1.1.1.3 se observa que esta fase ha cambiado: los tres primeros picos presentan un doblete. Con esto se confirma la metaestabilidad de la fase Li_3TaO_4 (c).

3.1.1.2 $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m)

La síntesis del óxido $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) se realizó en las condiciones experimentales que se anotan y que fueron consideradas como óptimas:



En la Fig. 3.1.1.2, se presenta el difractograma de $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m). El carbonato de litio y pentóxido de tántalo utilizado fueron de la marca Aldrich (99.99%).

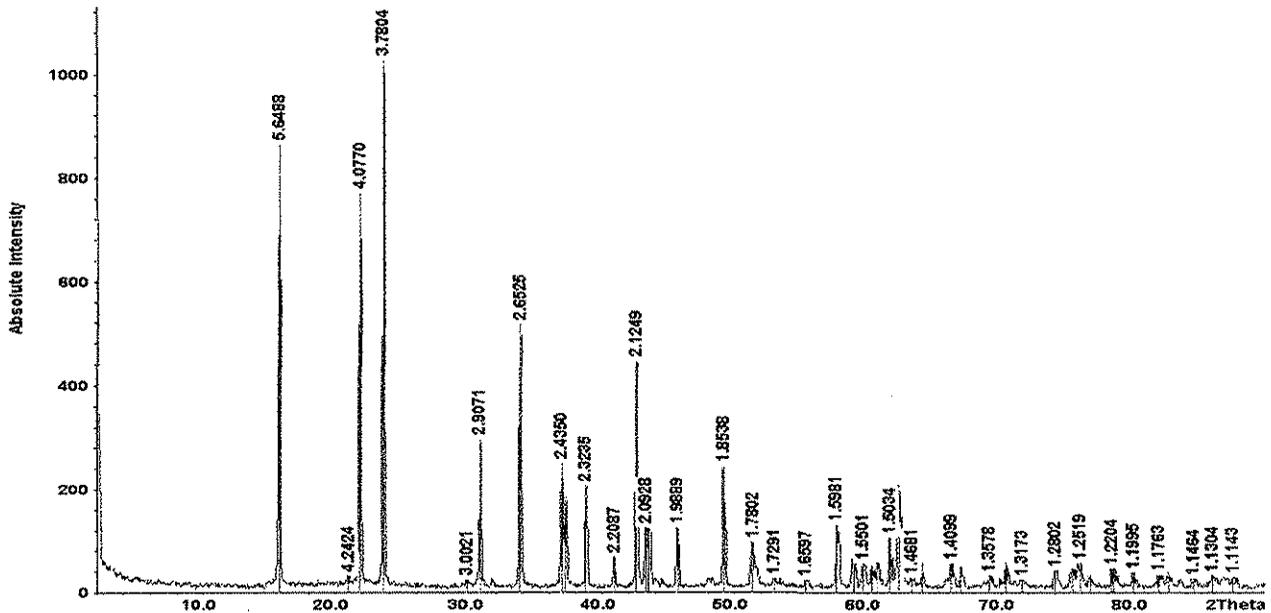


Fig. 3.1.1.2 Difractograma de $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) obtenido a partir de Li_2CO_3 y Ta_2O_5 Aldrich.

Se midió la densidad por medio de la técnica de picnometría de $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m). En la tabla 3.1.1.2. se presentan las densidades teóricas reportadas por diferentes autores, así como la medición experimental realizada en este trabajo con el respectivos por ciento de error.

| | (Zocchi, 1983) $D_x = 5.871$ | (Grenier, 1964) $D_x = 5.74$ |
|---|---------------------------------|----------------------------------|
| Densidad experimental $D_m = 5.228 \text{ g/cm}^3$ | 10% Error | 8% Error |

Tabla 3.1.1.2 Porcentaje de error de la densidad de $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m), mediada experimentalmente, con respecto a las densidades teóricas reportadas.

3.1.1.2 Observaciones de la síntesis de $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) y Li_3TaO_4 (c)

Como se mencionó en las secciones anteriores 3.1.1.1 y 3.1.1.2, en la síntesis de los polimorfos Li_3TaO_4 (c) y $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) se mantuvieron factores constantes como: tiempo de molienda, temperatura de síntesis, navecilla de oro, etc. La única diferencia fue la marca comercial de Li_2CO_3 utilizada: AnalaR y Baker para Li_3TaO_4 (c) y Aldrich para $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m).

Con el fin de aclarar cual es la causa de que al utilizar Li_2CO_3 Aldrich se produzcan el polimorfo $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) en vez de Li_3TaO_4 (c), se realizaron estudios de Microscopía Electrónica de Barrido de las tres marcas comerciales de carbonato. Estos estudios serán analizados en la sección 4.1.1

Por razones de disponibilidad para todos los demás estudios de síntesis se utilizó siempre el carbonato de litio Aldrich.

3.1.2. INTERVALO Li_3TaO_4 - $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$

Dentro del sistema Li_2O - Ta_2O_5 , se ubica el intervalo Li_3TaO_4 - $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ que resulta interesante porque en éste, se encontraron dos nuevas regiones de solución sólida: $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) con una estructura de Li_3TaO_4 (c) y $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) con la estructura de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$.

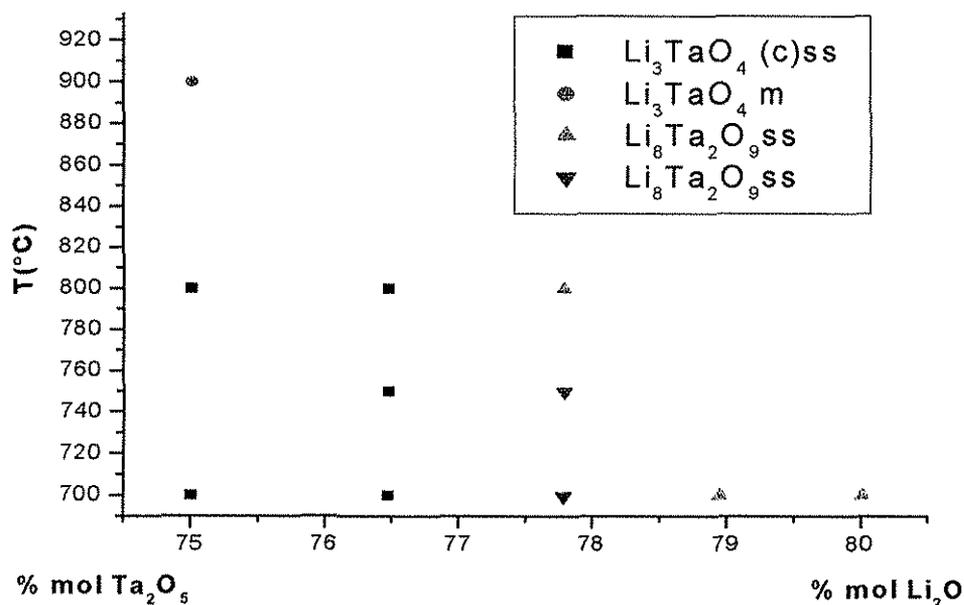
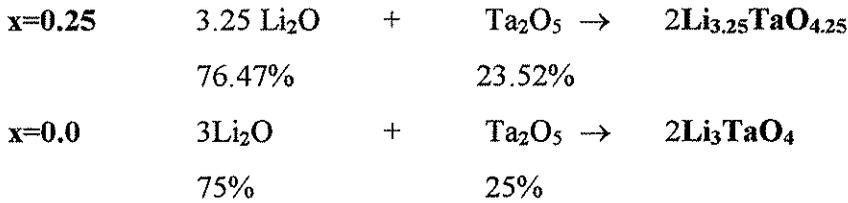


Fig. 3.1.2.1 Diagrama parcial del sistema Li_2O - Ta_2O_5 en ciclo de calentamiento en % mol Li_2O

Los resultados de todos los experimentos realizados en el intervalo Li_3TaO_4 - $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ se muestran en un diagrama parcial binario presentado en %mol Li_2O , solo en ciclo de calentamiento Fig. 3.1.2.1.

3.1.2.1 Solución sólida $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Para iniciar el estudio del intervalo Li_3TaO_4 - $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, se prepararon las composiciones que se indican a continuación:



Se prepararon 4 gramos de cada mezcla. Se utilizó Li_2CO_3 como fuente de Li_2O Se descarbonató a 650°C y se separó la mezcla en 5 porciones diferentes, las cuales se llevaron a diferentes tratamientos térmicos durante 18 horas en el intervalo entre 700°C y 950°C . El análisis por DRX de los productos, se muestra los difractogramas de la composición estequiométrica Li_3TaO_4 y la composición $\text{Li}_{6.5}\text{Ta}_2\text{O}_{8.5}$, Fig.3.1.2.1.1

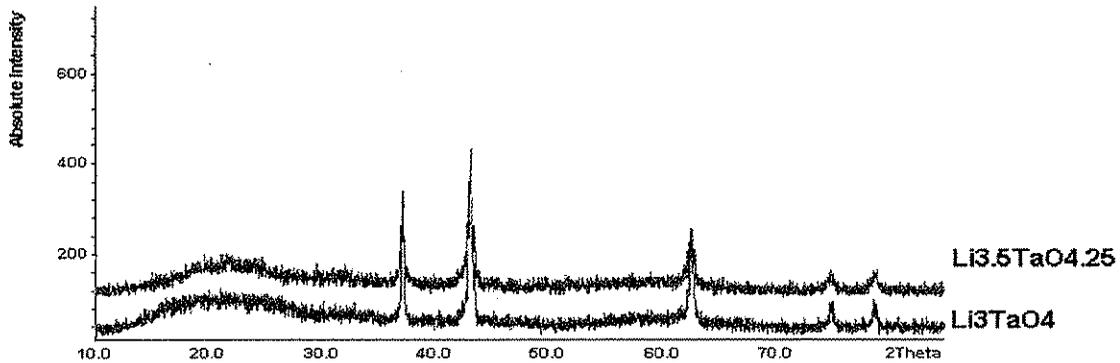


Fig.3.1.2.1.1 Difractogramas que ilustran la solución sólida preliminar de Li_3TaO_4 cúbico

De la observación del conjunto de difractogramas generados, se puede decir que se trata de una región de solución sólida de Li_3TaO_4 (c) en el intervalo de ($0 \leq x \leq 0.25$), con una estabilidad térmica de 700°C a 800°C .

Por otra parte, se determinaron los parámetros de red por medio del algoritmo de TREOR. Para facilitar este cálculo se alimentó al programa con los valores de

densidad determinados experimentalmente y el peso molecular. En la tabla 3.1.2.1.1 se presentan los datos obtenidos

| COMPOSICIÓN | DENSIDAD g/cm ³ | PESO MOLECULAR g/mol | FOM | PARÁMETRO DE RED a (Å) |
|---|-------------------------------|----------------------------|-----|------------------------------|
| (x=0) Li ₃ TaO ₄ | 5.4882 | 265.769 | 276 | 4.2181 |
| (x=0.25) Li _{3.5} TaO _{4.25} | 5.7298 | 269.504 | 167 | 4.2178 |

Tabla 3.1.2.1.1 Parámetro de red de Li_{3+x}TaO₄ (0 ≤ x ≤ 0.25).

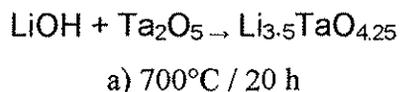
La variación en el parámetro de red es muy pequeña, por lo que conforme aumenta el peso molecular, también lo hace la densidad.

3.1.2.2 Solución sólida Li_{8-2x}Ta₂O_{9-x} (0 ≤ x ≤ 0.5)

Para seguir con el estudio del intervalo Li₃TaO₄-Li₈Ta₂O₉ se preparó la composición más rica en Li₂O de este intervalo, siguiendo el mismo tratamiento térmico que en las composiciones anteriores:



En la Fig. 3.1.2.2.1 se presenta el difractograma obtenido de esta síntesis. Al comparar este difractograma con la (tabla 3.1.2.1), se observa que las distancias interplanares son similares a la fase Li₈Ta₂O₉ reportada por Nalbadyan PDF 46-93. De igual manera, al comparar el difractograma Fig. 3.1.2.2.1 se observa gran similitud con la Fig. 3.1.2.2.2 de la fase Li_{3.5}TaO_{4.25} reportada por Abbatista (1987), que fue sintetizada de manera directa:



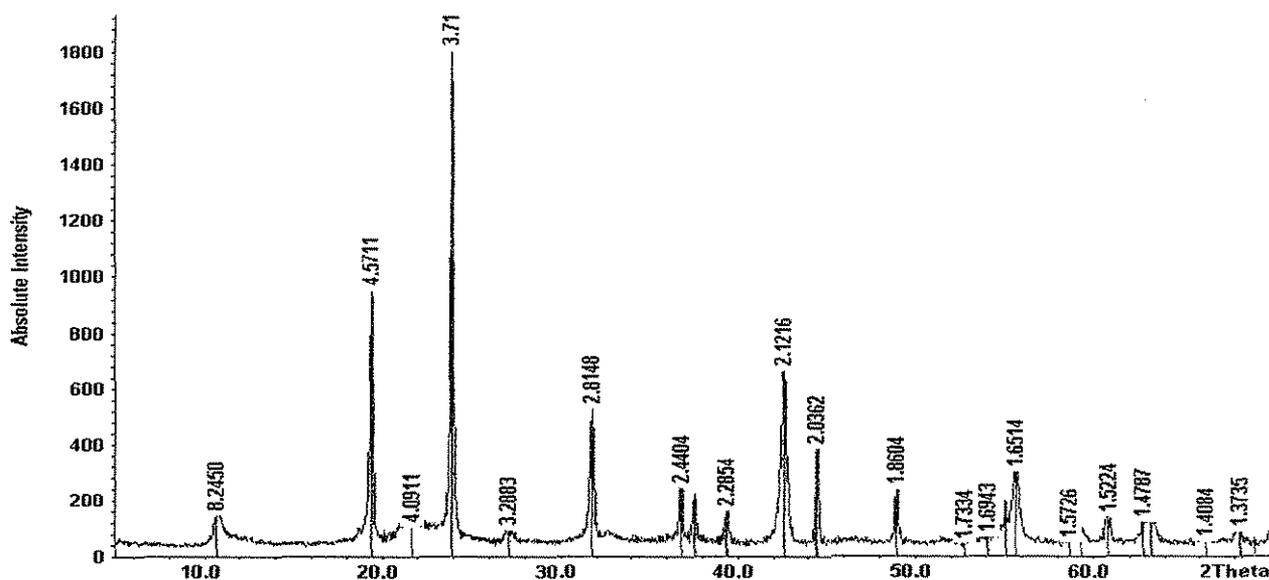


Fig. 3.1.2.2.1 Difractograma de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, obtenido experimentalmente en este trabajo.

| $d[\text{Å}]$ | 2θ | Int. |
|---------------|-----------|------|
| 8.1900 | 10.794 | 12 |
| 4.5700 | 19.408 | 70 |
| 4.1300 | 21.499 | 7 |
| 3.9900 | 22.263 | 12 |
| 3.7230 | 23.882 | 100 |
| 3.2830 | 27.140 | 7 |
| 2.8120 | 31.797 | 30 |
| 2.7390 | 32.668 | 5 |
| 2.4400 | 36.806 | 15 |

Tabla 3.1.2.2.1 Datos de rayos X de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ PDF 46-93

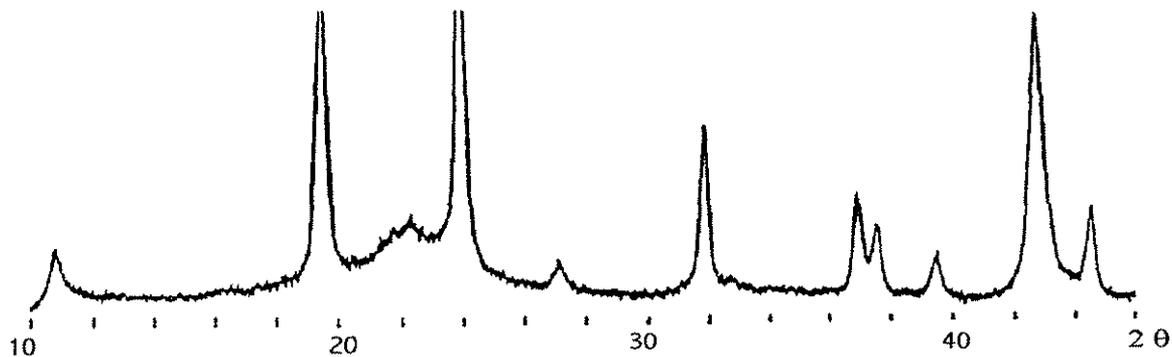
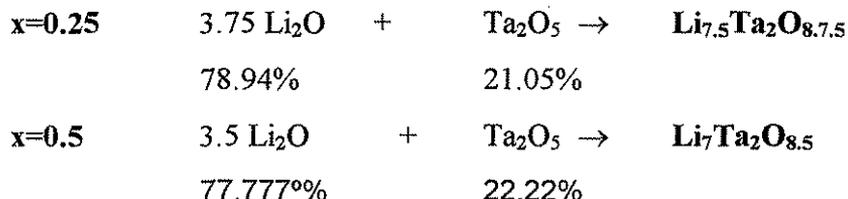


Fig. 3.1.2.2.2 Difractograma del compuesto $\text{Li}_{3.5}\text{TaO}_{4.25}$ (Abbattista, 1987).

Para investigar la razón por la cual las fases: $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ (Nalbadyan, 1987) y $\text{Li}_{3.5}\text{TaO}_{4.25}$ (Abbattista, 1987), sintetizadas en diferentes composiciones presentan datos de DRX bastante similares, se prepararon 2 composiciones más en el intervalo $\text{Li}_{6+2x}\text{Ta}_2\text{O}_8$, ($0.5 \leq x \leq 1$).



Los resultados experimentales mostraron que en realidad se trata de una pequeña región de solución sólida, como se puede observar en la Fig. 3.1.2.2.3.

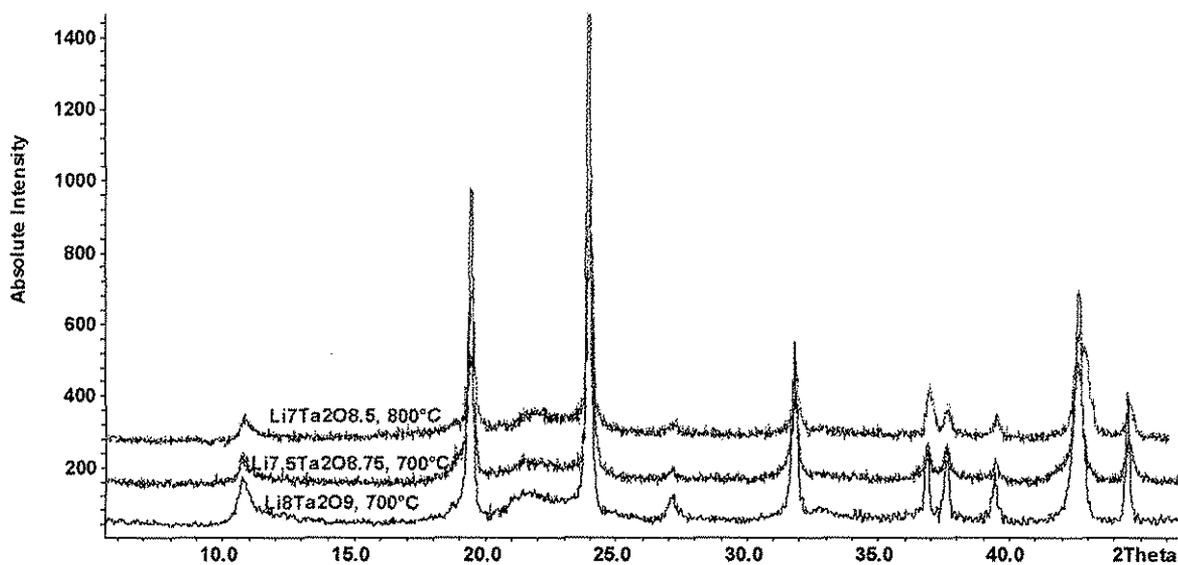


Fig. 3.1.2.2.3 Difractogramas de la solución sólida de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_9$, ($0 \leq x \leq 0.5$)

Esta solución sólida se encuentra en el intervalo de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Su temperatura de síntesis varía dependiendo de la composición de 700°C hasta 800°C y es estable a temperatura ambiente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Asignación de los índices de Miller a $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$.

Para saber más sobre la estructura de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, hasta ahora desconocida, se indexó el compuesto con las primeras 19 líneas en el programa DICVOL. Los parámetros de red refinados y los datos de rayos x se presentan a continuación.

| | | | |
|---------------------|-------------|-------------|--------------------------------|
| | a= 16.4(3) | | VOL= 593.3(110) Å ³ |
| Sistema monoclinico | b=2.73(4) | β=114.2(14) | Z=3 |
| Z=5 | c=14.53(18) | | |

(FMQ)=0.1

| Distancias (Å) | 2 θ | int. rel | h k l |
|----------------|--------|----------|---------|
| 8.2451 | 10.721 | 9.3 | 1 0 1 |
| 4.571 | 19.403 | 53.3 | -3 0 3 |
| 4.0911 | 21.706 | 7.1 | 3 0 1 |
| 3.7193 | 23.906 | 100 | -2 0 4 |
| 3.2883 | 27.095 | 6.3 | -5 0 1 |
| 2.8148 | 31.765 | 30 | -1 0 5 |
| 2.4404 | 36.8 | 14.6 | -5 0 5 |
| 2.3929 | 37.557 | 12 | -2 1 3 |
| 2.2854 | 39.394 | 10 | -7 0 4 |
| 2.1216 | 42.577 | 37.6 | -4 1 3 |
| 2.0362 | 44.457 | 22.2 | -7 0 6 |
| 1.8604 | 48.92 | 14.2 | -3 1 5 |
| 1.6679 | 55.011 | 10.5 | 9 0 0 |
| 1.6514 | 55.61 | 17.4 | 5 1 3 |
| 1.5574 | 59.289 | 5.7 | 5 1 4 |
| 1.5224 | 60.79 | 8.7 | 8 1 0 |
| 1.4697 | 63.217 | 13.5 | -4 0 10 |
| 1.4084 | 66.315 | 4.2 | 0 1 8 |
| 1.3735 | 68.227 | 6.1 | 2 2 0 |

Fig. 3.1.2.2.2. Datos de polvos del compuesto $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$

Debido a que todas las líneas fueron indexadas, se refinaron los parámetros de red hasta que convergieron y la figura de mérito fue baja, se puede considerar que el indexado de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, como bastante aceptable.

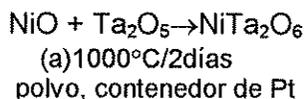
Sin embargo no fue posible indexar las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ (x=0.25) y (x=0.5), ya que sus respectivos difractogramas no presentaron la calidad necesaria para este proceso.

3.2 SISTEMA BINARIO LIMITANTE Ta₂O₅-NiO

De la revisión bibliográfica se sabe que el sistema binario Ta₂O₅-NiO solamente se ha reportado el compuesto NiTa₂O₆. Por otra parte para el estudio en la zona primaria de Li₃Ta₂O₉ (sección 3.5) se trazó la línea unión Li₃Ta₂O₉–“Ni₄Ta₂O₉”, en la que se supone la existencia del óxido teórico “Ni₄Ta₂O₉”. Al comparar con varios sistemas binarios con elementos similares a Ni y Ta, se encontró la existencia de varios óxidos del tipo A₄B₂O₉. Es por ello que fue de interés tratar de sintetizar el compuesto Ni₄Ta₂O₉ para ver si es posible obtenerlo.

3.2.1. Óxido de níquel y ditántalo NiTa₂O₆

Este compuesto no se vende comercialmente por lo que se sintetizó con el propósito de buscar una ruta alterna para la síntesis de Li₆NiTa₂O₉ (G), como se explica en la sección 3.4.2.3.1 Se determinó experimentalmente que las mejores condiciones de síntesis son las siguientes:



El óxido NiTa₂O₆ mostró un color amarillo. Además se observó que no es necesario llegar a la temperatura de 1450°C, para prepararlo en forma de polvo como había sido reportado por Ehrenberg, 1988 (sección 1.2.2.1)..

En la Fig. 3.2.1. se presenta el difractograma de NiTa₂O₆ obtenido experimentalmente, cuyas distancias interplanares e intensidades coinciden con los datos reportados en la tarjeta PDF32-0702.

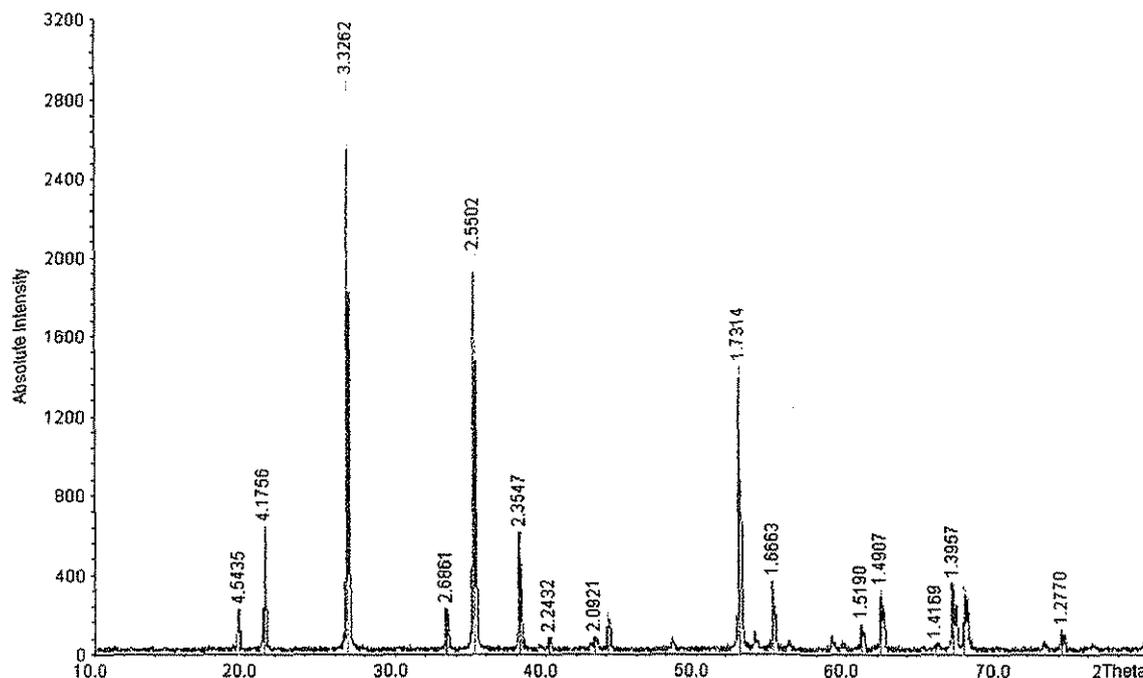


Fig. 3. 2. 1. Difractograma del óxido NiTa_2O_6 , sintetizado en este trabajo

3.2.2 Nonaóxido de tetraníquel y ditántalo $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$

Para tratar de sintetizar el compuesto $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, se probaron dos rutas de preparación distintas:

a. La primer propuesta fue la síntesis directa, como se indica en la reacción:



El producto de esta reacción al ser analizado por DRX, mostró los planos característicos del NiTaO_6 , más otros dos picos adicionales pequeños.

b. También se propuso que la descomposición del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) favoreciera la obtención del óxido $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.



Después de transcurrido el tiempo parte de la muestra preservó su color y una porción de ésta se tornó en negro. Se separaron físicamente cada una de las porciones y ambas fueron analizadas por DRX. El análisis de la sección verde reveló que estaba compuesta por la mezcla de los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), NiO y

LiTaO₃, por lo que la reacción de descomposición fue como se indica a continuación

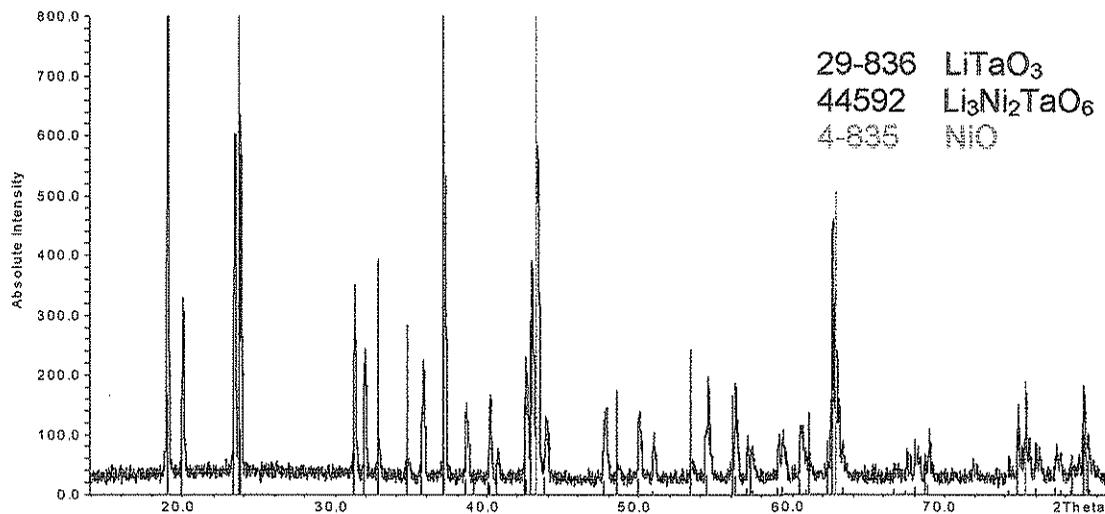
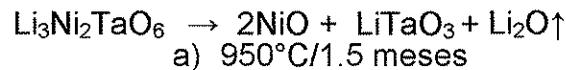


Fig. 3.2.2 Difractograma mostrando el análisis por DRX de la porción verde de la descomposición del compuesto Li₃Ni₂TaO₆ (M).

Este resultado indica que la pérdida de litio, ubicó esta composición dentro del triángulo de compatibilidad [IV], justo por debajo del compuesto Li₃Ni₂TaO₆ (M) (ver Fig. 3.9.2.)

La porción de polvo negro en el análisis por DRX, Fig. 3.2.2 mostró los picos característicos del compuesto Li₃Ni₂TaO₆ (M), LiTaO₃ y otros picos que no fueron identificados. Estos últimos picos no pertenecen a NiTa₂O₆, como pudiera pensarse.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

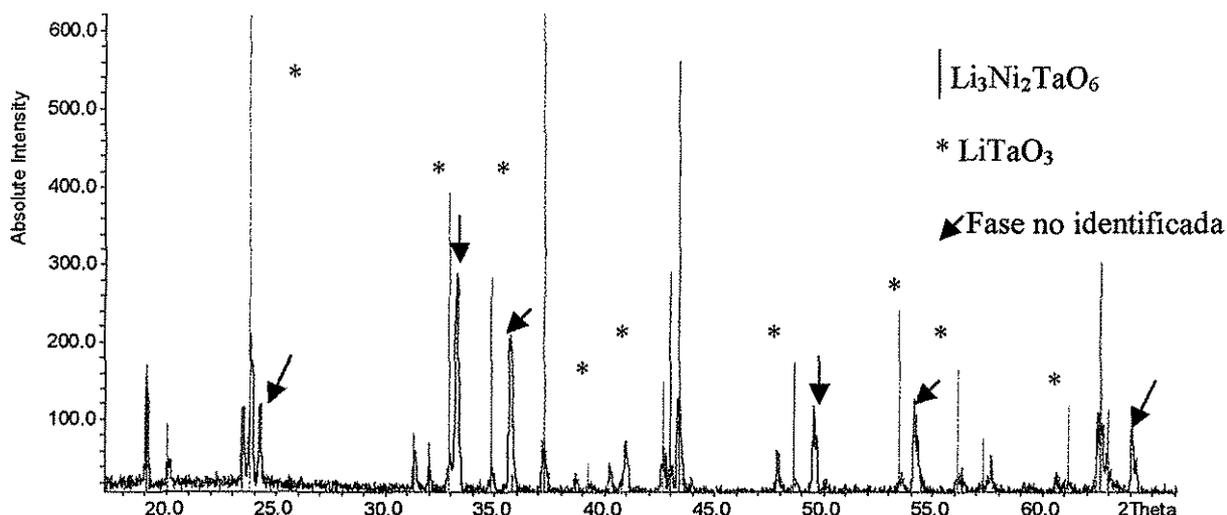


Fig. 3.2.2 Difractograma correspondiente a la reacción de descomposición del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), en su porción negra.

Las distancias interplanares extras son similares a las del Ni_2O_3 tabla 3.2.2. La presencia de este óxido puede explicar el color negro de esta porción de la muestra ya que se el Ni_2O_3 tiene un color de gris a negro (Merck Index).

| DATOS EXPERIMENTALES | | Ni_2O_3 PDF-14-481 |
|----------------------|-------|------------------------------------|
| D | d(Å) | d(Å) |
| d_1 | 3.678 | 3.23 |
| d_2 | 2.69 | 2.90 |
| d_3 | 2.51 | 2.30 |
| d_4 | 1.84 | 1.77 |
| d_5 | 1.693 | 1.62 |
| d_6 | 1.453 | 1.40 |

Tabla 3.2.2. Distancias e intensidades del difractograma de la Fig.3.2.2 y del Ni_2O_3

En los experimento de síntesis directa y el de descomposición de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) no se encontró evidencia experimental de la existencia de la fase $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.3 SISTEMA BINARIO LIMITANTE $\text{Li}_2\text{O-NiO}$

De este sistema se preparó solo un par de composiciones. Se hizo reaccionar carbonato de litio y óxido de níquel en proporciones 1:1. La mezcla de reacción en principio verde pasó a color negro después de haber sido sometida a un tratamiento térmico de 600°C , mostrando una importante pérdida de peso. El segundo tratamiento a 850°C generó un difractograma que muestra líneas similares a las del óxido NiO recorridas a la derecha del estándar, Fig. 3.3, sin señales de Li_2CO_3 .

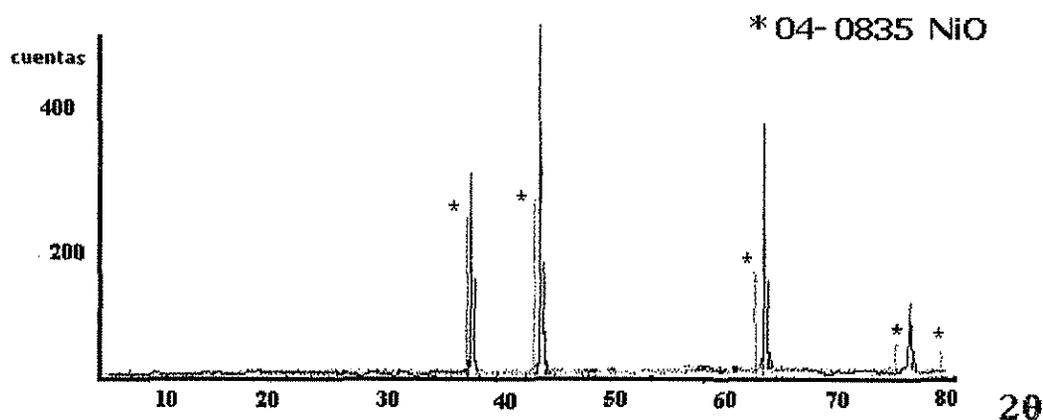


Fig. 3.3. Composición 1:1 Li_2O , NiO, con estándar de NiO.

Esto podría indicar que por pérdida de litio se llegó a una de las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}$ ($0 < x < 0.5$) con el consecuente cambio de estado de oxidación del níquel Ni^{2+} a Ni^{3+} . Por lo que esta composición se salió del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$.

A continuación se describen los sistemas y regiones estudiados dentro del triángulo del diagrama de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$.

3.4. LÍNEA DE UNIÓN $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \text{NiO}$

En el sistema binario $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ se realizó un estudio de exploración preliminar (Gutiérrez, 1995) como se mencionó en los antecedentes, al explicar la Fig.1.2.4.1. Posteriormente se determinó el diagrama de fases del sistema binario $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ completo $x\text{-T}$ (Vega, 1999) que se muestra en la Fig.3.4.1 En este

último estudio se prepararon composiciones sobre la línea $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ en el intervalo de $0.005 \leq x \leq 0.9245$ o en porcentaje molar de NiO de 2% a 98%. Las temperaturas de trabajo fueron desde 500°C hasta 1100°C y 1200°C . Los resultados más interesantes de este diagrama son la solución sólida de Li_3TaO_4 a bajas concentraciones de NiO y la nueva fase $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).

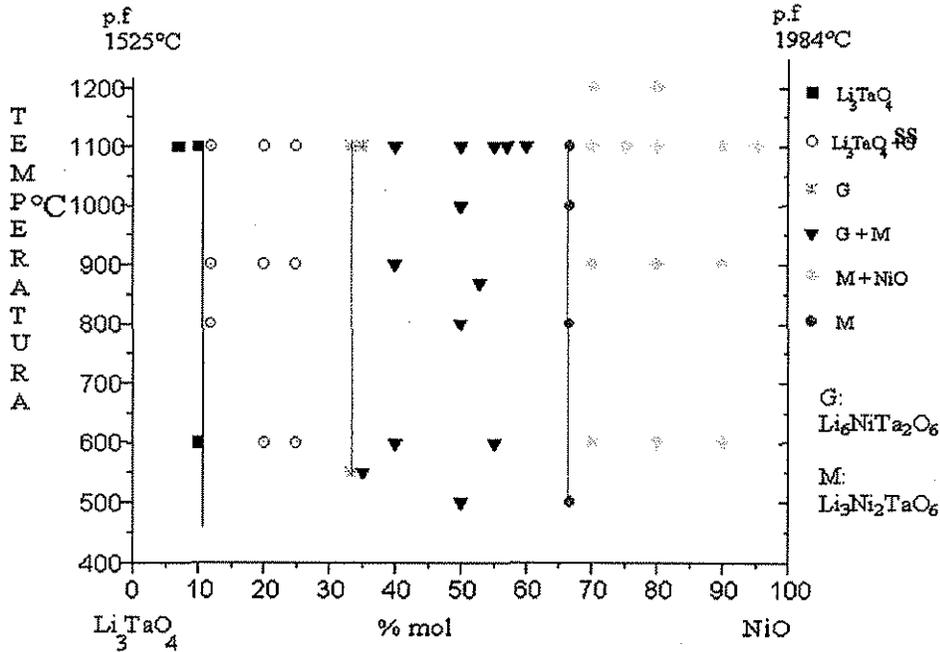


Fig. 3.4.1 Diagrama de fases del sistema binario Li_3TaO_4 -NiO (Vega, 1999)

Se confirma la presencia del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) y la región de la mezcla de $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M)+ NiO reportados anteriormente por Gutiérrez (1995). En la composición de 25% NiO se había encontrado una fase cúbica desordenada a 1200°C , en este estudio en tal composición solo se llegó a 1100°C , por lo que no fue posible confirmar la presencia de la fase α .

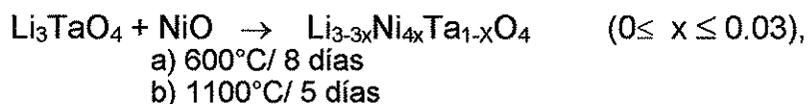
3.4.1. Solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) X

Esta solución sólida presenta la estructura del óxido $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m). Fue sintetizada por 2 rutas de síntesis diferentes:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.4.1.1 Síntesis de $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$), partir de los óxidos Li_3TaO_4 y NiO

En el sistema binario Li_3TaO_4 - NiO a bajas concentraciones de NiO se encontró la formación de esta solución sólida. Tiene un color verde claro y es estable desde 600°C a 1100°C :



En la Fig. 3.4.1.1 se presenta el difractograma del compuesto $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) puro junto con dos composiciones de esta solución sólida.

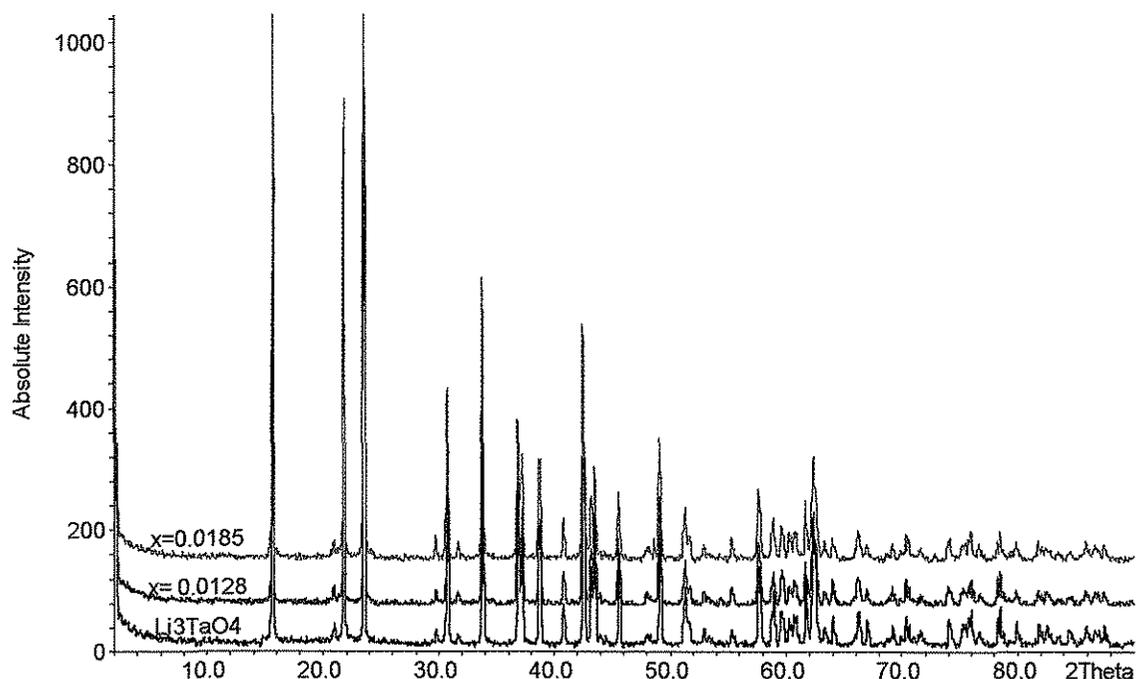
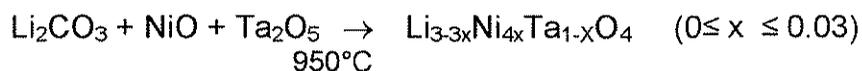


Fig.3.4.1.1 Difractogramas del compuesto $\text{Li}_3\text{TaO}_4 - \beta$ (m) y dos composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$; ($0 \leq x \leq 0.03$) sintetizadas a partir de dos óxidos.

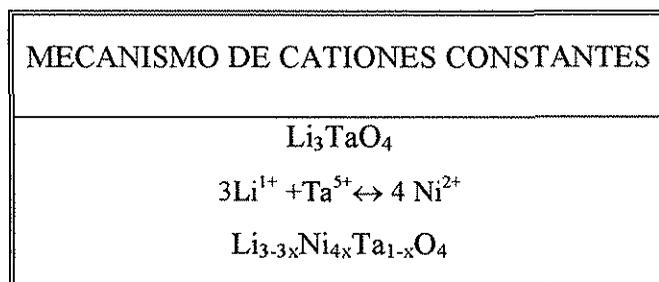
Esta solución sólida se formó en un periodo más corto al indicado, pero se dejó en la mufla por un tiempo más prolongado para observar si se había llegado al equilibrio. No se presentó evidencia alguna de LiTaO_3 .

3.4.1.2 Síntesis de $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) a partir de los compuestos Li_2CO_3 , NiO y Ta_2O_5

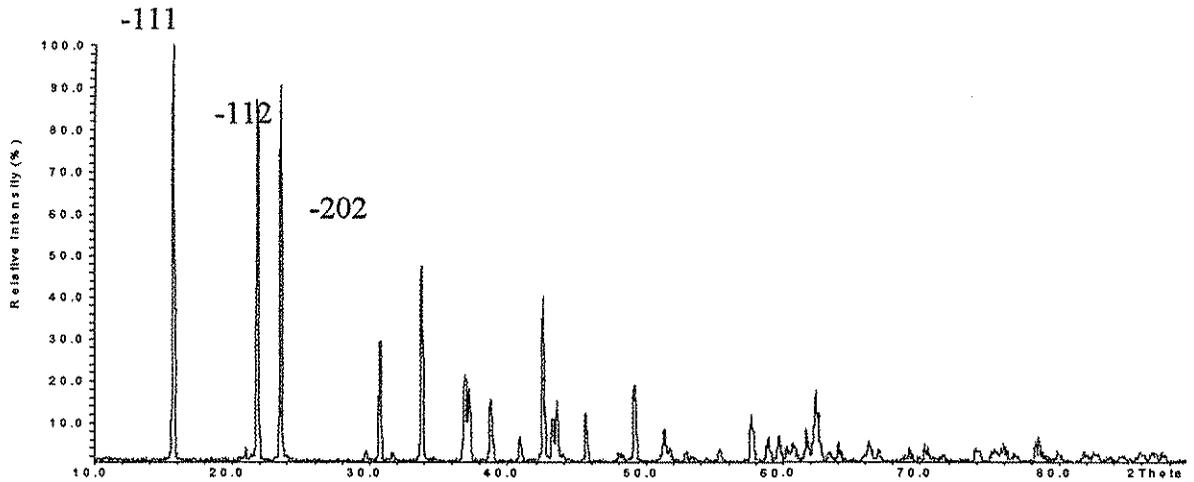
La segunda ruta de síntesis para la síntesis de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) consistió en hacer reaccionar los compuestos NiO , Ta_2O_5 y utilizando Li_2CO_3 como fuente de Li_2O :



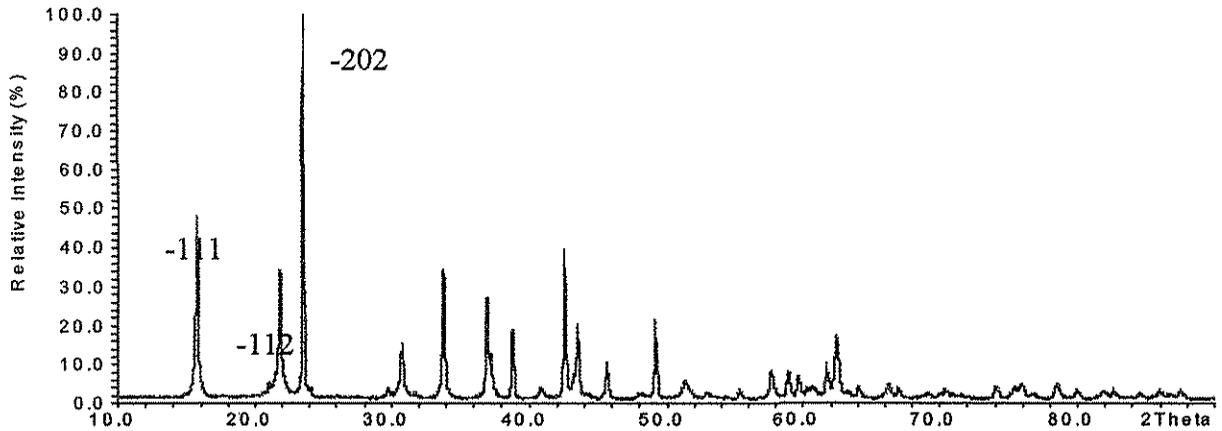
Debido a que esta solución sólida se encuentra sobre la línea $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$, se propuso que se lleva a cabo por el mecanismo de cationes constantes. En este mecanismo hay un intercambio de cationes, salen 3 átomos de litio y un átomo de tántalo y entran 4 átomos de níquel de manera que el número de cationes se mantiene constante:



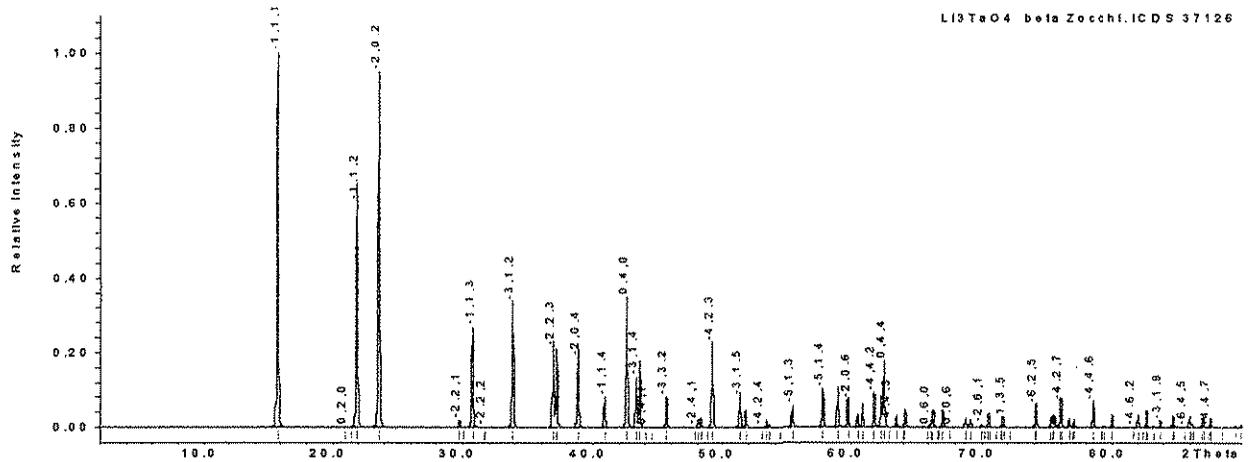
En la Fig. 3.4.1.2.2 se presenta un difractograma de una composición sintetizada a partir de Li_2CO_3 , NiO y Ta_2O_5 . Cuando se compara ésta con la Fig. 3.4.1.2.1 obtenida a partir de Li_3TaO_4 y NiO se hace muy notorio el cambio en la intensidad del pico hkl -202. En la Fig. 3.4.1.2.3, se muestra la intensidad teórica del pico de interés, que se asemeja más al de la Fig. 3.4.1.2.2. Además las muestras preparada a partir de 2 óxidos mostraron un verde más intenso, así como mejor cristalización de las muestras. Estas diferencias se pueden atribuir a los diferentes tiempos de reacción empleados.



3.4.1.2.1 Difractograma de la composición $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.0128$), generada por los compuestos Li_3TaO_4 y NiO



3.4.1.2.2 Difractograma de la Composición $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.015$); generada por los óxidos Li_2CO_3 , Ta_2O_5 y NiO



4.1.2.3 Patrón teórico del compuesto $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m) con lo índices hkl asignados.

3.4.2 Nonaóxido de hexalicio níquel y ditántalo, $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) ♦

Esta fase se había sintetizado de manera preliminar (Vega, 1999), pero solo fue posible hacer la caracterización por DRX. En este trabajo se buscaron otras rutas de síntesis, ya que esto es uno de los criterios para tener la certeza de que se ha encontrado un compuesto estable. Además de esta manera se pueden encontrar las mejores condiciones de síntesis para preparar el compuesto lo más puro posible, para poder caracterizarlo por otras técnicas de análisis de sólidos y así obtener más información sobre la estructura y propiedades del compuesto.

El difractograma del óxido $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, (G) Fig. 3.4.2.1., es extremadamente complejo por la gran cantidad de picos, que presenta desde $2\theta=10$ a $2\theta=80$, con radiación $\text{CuK}\alpha$ $\lambda=1.5418\text{\AA}$. El principal indicativo para saber que la reacción se llevó a cabo completamente fue la desaparición de las señales de Li_3TaO_4 y la ausencia de los picos característicos de LiTaO_3 . Este criterio se utilizó en la interpretación de los difractogramas de todas las rutas de síntesis ensayadas.

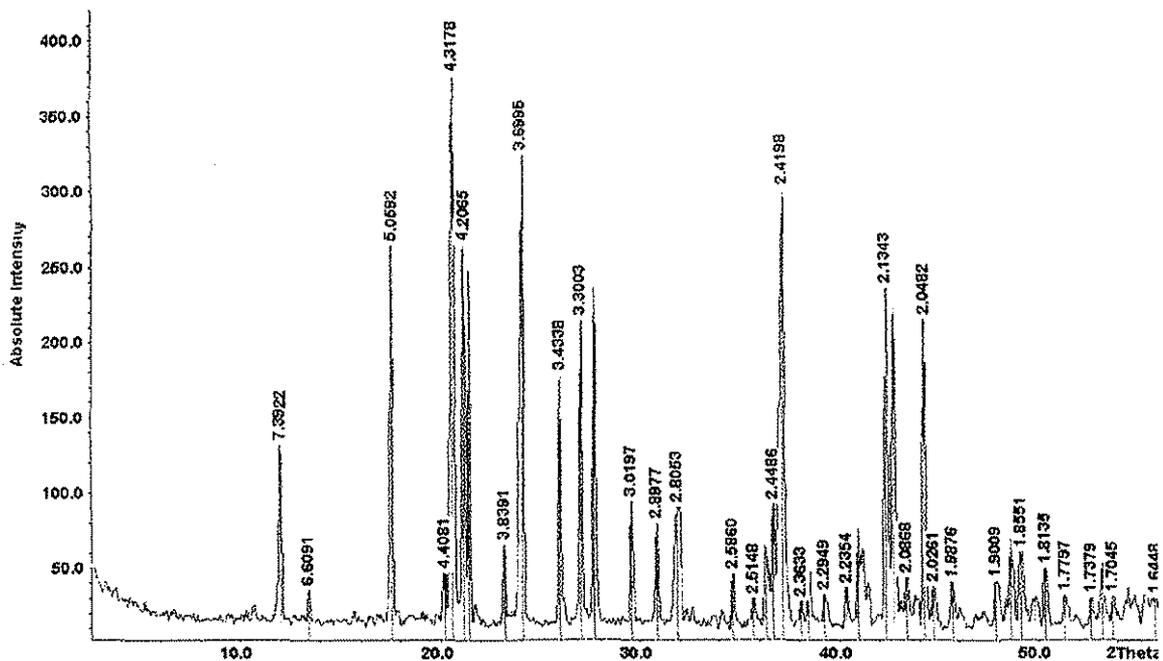


Fig. 3.4.2.1 Difractograma del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) obtenido experimentalmente a partir de los óxidos Li_3TaO_4 y NiO .

Después de haber probado por varios caminos de síntesis, que se mencionan más adelante, se buscó arduamente un compuesto isoestructural para dilucidar su estructura en la base de datos PDF y ICCD. Se utilizaron varios criterios entre ellos el buscar otros compuestos cuyas líneas más intensas coincidieran con las de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G); se buscaron compuestos con la misma estequiometría, pero que estuvieran constituidos por elementos de tamaño similar a aquellos que forman el $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G). También se probó el método Frevél, el cual se basa en establecer una relación de isomorfismo entre una sustancia no identificada y varios patrones estándar característicos de cada estructura tipo.

Finalmente se probaron varios programas de computo de indexado de prueba y error. Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el algoritmo de Louer, con el programa DICVOL. Para facilitar el indexado solo se tomaron en cuenta las primeras 20 líneas del patrón (en base a la Fig. 3.4.2.1), la densidad determinada experimentalmente, así como con el peso molecular. Se encontró que el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, (G), tiene los siguiente parámetros de red:

| | | | |
|--------------------|-----------------------|--------------------|----------------------------------|
| P.M 606.237 | $a=9.54(79)\text{Å}$ | $\alpha=105.(553)$ | $\text{VOL}=786.75\text{ Å}^3$ |
| Sistema triclinico | $b=8.06(47)\text{ Å}$ | $\beta=113.(696)$ | $\text{Dx}=6.3957\text{g/cm}^3$ |
| Z=5 | $c=12.(118)\text{ Å}$ | $\gamma=99.(134)$ | $\text{Dm}=6.1766\text{ g/cm}^3$ |

Figura de mérito $M(20)=7.4$

$F(20) = 13.3$

Para determinar la densidad teórica se utilizó la fórmula

$$D = \frac{\text{PM} \cdot Z \cdot 1.66}{V}$$

El error de la densidad medida experimentalmente (D_m) con respecto a la densidad teórica obtenida por los datos de Rx (D_x) fue de 3.42%.

En la tabla 3.4.2.1 se presentan los datos de rayos x de este compuesto.

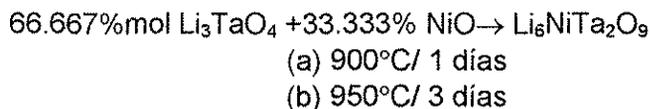
| DISTANCIAS (Å) | 2θ | I(REL) | h k l |
|----------------|---------|--------|---------|
| 8.319429 | 10.6253 | 10.48 | 1 0 0 |
| 7.407849 | 11.9373 | 44.86 | 0 1 0 |
| 6.620987 | 13.3621 | 13.4 | 1 -1 0 |
| 5.069218 | 17.4806 | 71.45 | 1-1-1 |
| 4.409561 | 20.121 | 18.76 | 1 1 -2 |
| 4.328722 | 20.5008 | 100 | 2 0 -2 |
| 4.211562 | 21.0776 | 72.16 | 2-1-0 |
| 4.157512 | 21.3548 | 74.63 | 2 -1 0 |
| 3.847262 | 23.0997 | 20.36 | 2 0 0 |
| 3.70865 | 23.9756 | 95.65 | 1 -2 0 |
| 3.439706 | 25.8815 | 47.97 | 2 -1 -2 |
| 3.306453 | 26.9438 | 48.22 | 1 1 1 |
| 3.225209 | 27.6358 | 59.21 | 1 2 -2 |
| 3.024832 | 29.5067 | 21.78 | 2 -2 0 |
| 2.902977 | 30.7753 | 19.29 | 2 1 0 |
| 2.803639 | 31.8942 | 23.96 | 1 1 -4 |
| 2.629429 | 34.0697 | 4.95 | 3 -1 0 |
| 2.59037 | 34.5994 | 10.32 | 2 2 -2 |
| 2.477465 | 36.2296 | 16.7 | 2 2 -2 |
| 2.424483 | 37.0498 | 81.2 | 1 -2 3 |

Tabla3.4.2.1 Datos de polvos de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G)

A continuación se detallan cada una de las rutas de síntesis utilizadas para verificar la estabilidad del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).

3.4.2.1 Síntesis de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a partir de los óxidos Li_3TaO_4 y NiO

Esta síntesis se realizó sobre la línea de unión de Li_3TaO_4 -NiO. Los mejores resultados para la obtención del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) se observaron por esta vía:

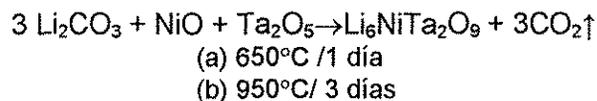


La estabilidad térmica de este compuesto comprende desde temperatura ambiente hasta 1100°C. El difractograma correspondiente a esta ruta de síntesis se muestra en la Fig. 3.4.2.1.

3.4.2.2 Síntesis de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a partir de los compuestos



En este caso se partió de los óxidos Li_2O , NiO y Ta_2O_5 que forman el diagrama de fases ternario. Se probaron diferentes tratamientos térmicos y tiempos de reacción. Se observó que se obtenían mejores resultados si se hacían pastillas y se cubrían con su mismo polvo para así evitar las pérdidas de litio. Se encontró que las mejores condiciones de síntesis fueron las siguientes:



3.4.2.3 Síntesis de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a partir de los óxidos NiTa_2O_6 y precursores de Li_2O

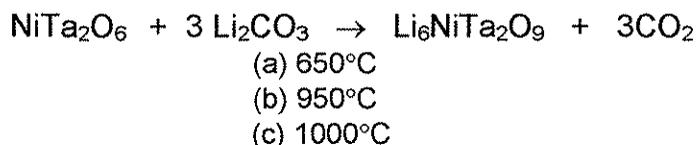
De la observación del diagrama de fases ternario se puede ver otra alternativa para la síntesis del óxido $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), si se parte del compuesto NiTa_2O_6 (ubicado a la mitad de la base del triángulo) para hacerlo reaccionar con una fuente de Li_2O y llegar así a la composición del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).

De manera general, la ecuación representa las síntesis que se describen en las siguientes secciones:

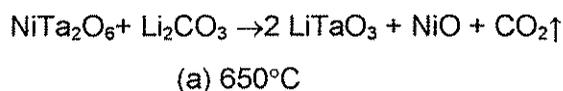


3.4.2.3.1 Síntesis de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) partir de Li_2CO_3 y NiTa_2O_6

La primera fuente de Li_2O que se utilizó fue el carbonato de litio, de acuerdo a la reacción:



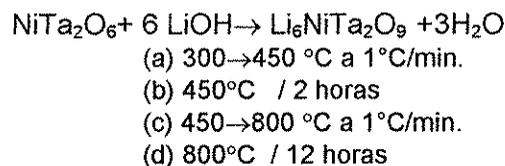
Cabe destacar que la reacción con Li_2CO_3 mostró un comportamiento poco usual, por los diversos cambios de color que presentó durante las distintas etapas en el tratamiento térmico de la reacción. El color de la mezcla reaccionante al inicio era de un tono verde amarillento. Al iniciarse la descarbonatación se torna completamente negro. El análisis por DRX de esta primera etapa mostró la descomposición de NiTa_2O_6 como se muestra en la reacción:



Se pensó que posiblemente una pequeña parte del níquel, no detectada por DRX, podría estar pasando de $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$, o bien que se esté presentando el óxido NiO negro. Posteriormente la mezcla se llevó a 950°C y 1000°C. La mezcla de reacción pasó del color negro al color característico verde de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G). El análisis por DRX reveló que se trataba del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) más una pequeña cantidad de Li_3TaO_4 .

3.4.2.3.2 Síntesis de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a partir de los compuestos LiOH y NiTa_2O_6

La segunda fuente de Li_2O en ser probada fue el hidróxido de litio. Para evitar posibles reacciones redox esta vez se realizó la síntesis en una atmósfera de nitrógeno y se planteó la reacción como se indica a continuación:



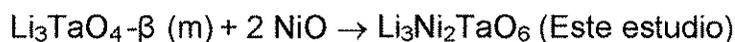
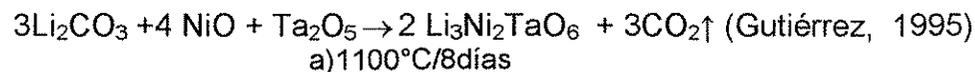
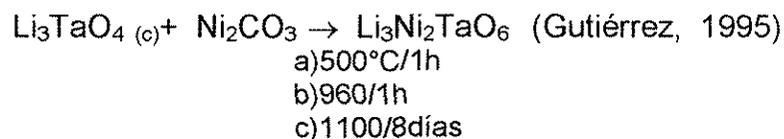
Preparar la mezcla de reacción con el hidróxido de litio resultó muy irritante para la mucosa nasal, aún usando máscara para polvos. Esta reacción se llevó a cabo en una sola corrida con un programa de operación para la mufla como se indica en la reacción. No se pudieron observar cambios de color en los pasos intermedios, porque esta reacción se llevó a cabo en una mufla tubular cerrada por la corriente de nitrógeno. El análisis por DRX reveló la presencia de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9(\text{G})$ y unas señales de Li_3TaO_4 de baja intensidad.

De la comparación entre ambas síntesis con NiTa_2O_6 y la interpretación de los difractogramas se observaron mejores resultados con Li_2CO_3 que con LiOH como fuente de Li_2O .

3.4.3 Hexaóxido de trilitio diníquel y tántalo $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$

(M)

Este compuesto forma parte de una familia muy extensa de óxidos complejos de fórmula $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$. En este trabajo se probaron 2 rutas diferentes a las reportadas anteriormente obteniendo el mismo compuesto en menor tiempo.



- (a) 800/1h
- (b) 900/4h
- (c) 1000/21h
- (d) 1100/3d

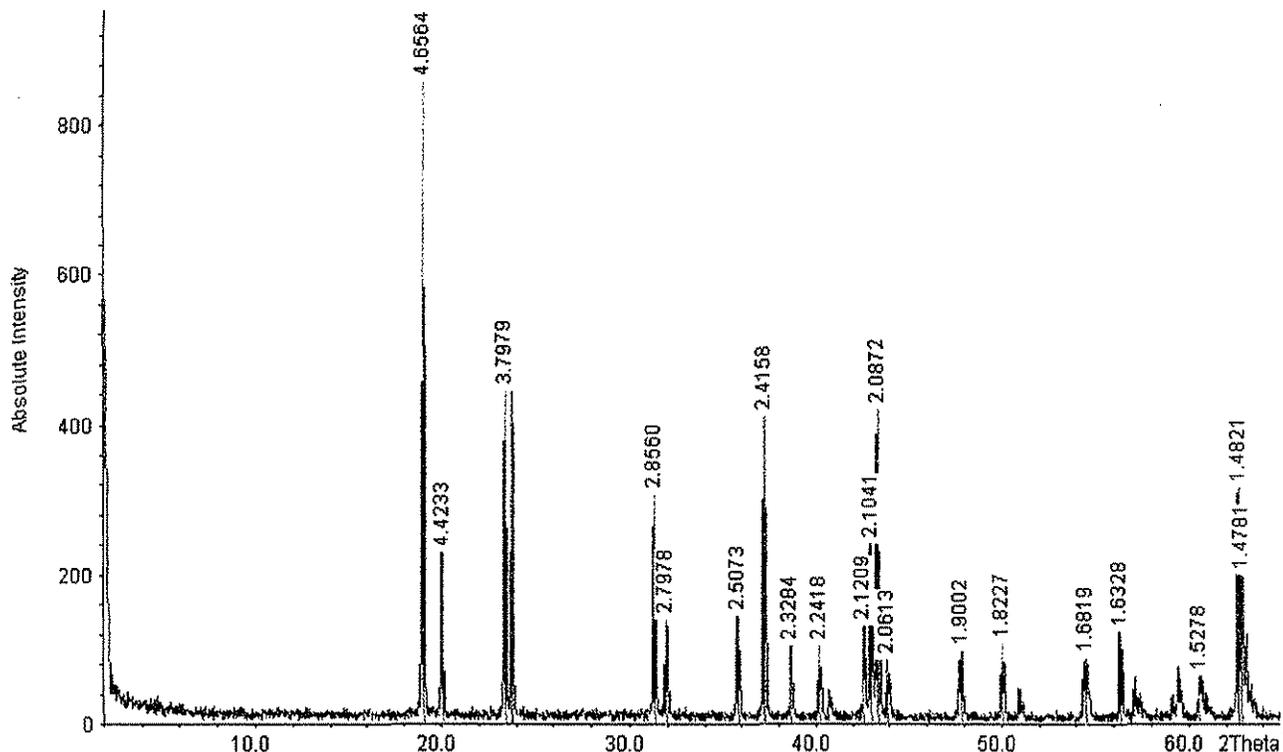


Fig. 3.4.3.1 Difractograma del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M)

En la Fig. 3.4.1 se presenta el difractograma obtenido experimentalmente del compuesto $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M).

3.5 LÍNEA DE UNIÓN $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ – “ $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ”

Esta línea de unión está ubicada dentro del triángulo del sistema ternario Li_2O - NiO - Ta_2O_5 , entre el extremo rico en Li_2O y el compuesto “ $\text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ ”, no conocido.

3.5.1 Solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x < 0.3$) *

Al comenzar el estudio de esta línea, en composiciones cercanas a $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, se encontró la formación de su solución sólida y se propuso el siguiente mecanismo que indica una muy posible generación de vacantes catiónicas, donde los átomos de níquel podrían entrar en los sitios de los átomos de litio.

| MECANISMO DE VACANTES CATIONICAS | |
|--|-------------|
| $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| $2\text{Li} \leftrightarrow \text{Ni}$ | |
| $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ | $0 < x < 4$ |
| $x=0, \text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |
| $x=4, \text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ | |

Al observar los difractogramas de las composiciones preparadas a 700°C se apreció que hay similitud hasta la composición $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.6$), pero es realmente hasta $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.3$) donde se preservan todos los picos que presenta el compuesto $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ puro, así como la relación de intensidades. En la Fig. 3.5.1.1 se exhibe el difractograma del compuesto $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ y tres composiciones de la solución sólida.

Por otra parte en las composiciones $> x=0.3$ se van generando varios cambios que se pueden apreciar en la Fig.3.5.1.2.

Para acentuar las diferencias entre los difractogramas se marcó con una d_x las áreas donde se presentan cambios.

Hay un abatimiento de algunos de los picos como el marcado como d_1 , disminución de intensidades como el segundo pico de d_4 o bien el intercambio de intensidades que presenta el doblete de d_5 .

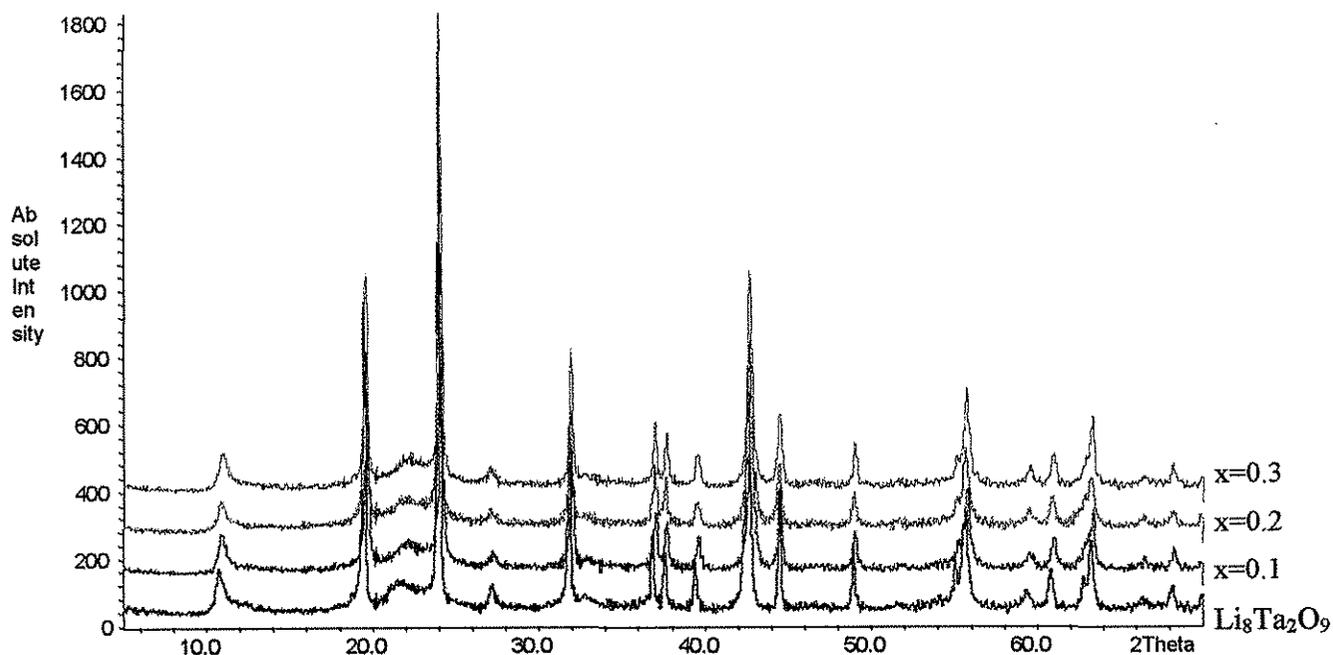


Fig. 3.5.1.1 Difractogramas de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ y de las composiciones de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ $x=0.1, x=0.2, x=0.3$

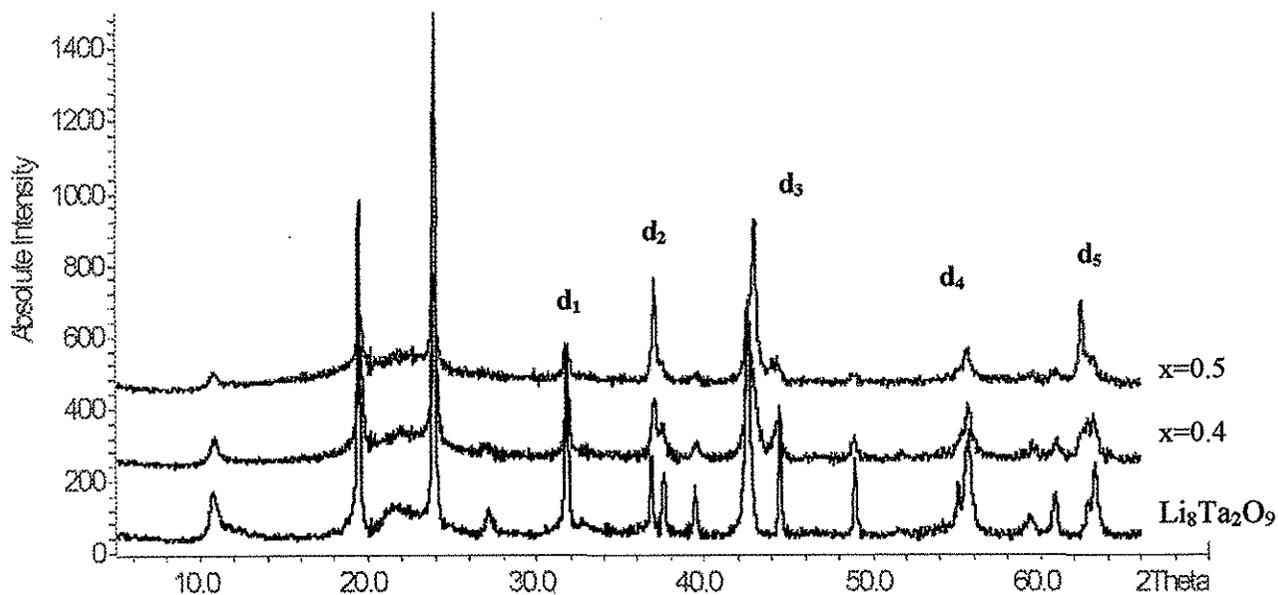


Fig. 3.5.1.2 Difractogramas de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ y de las composiciones de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ $x=0.4, x=0.5$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

| DISTANCIAS | Å |
|----------------|--------|
| d ₁ | 3.2883 |
| d ₂ | 2.4404 |
| d ₃ | 2.1216 |
| d ₄ | 1.651 |
| d ₅ | 1.5224 |

Fig. 3.5.1.3 Distancias interplanares de algunos picos del difractograma 3.5.1.2

De la estructura de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ hasta el momento no se ha reportado dato alguno, sólo se tiene información de sus distancias interplanares e intensidades, por lo que fue de interés indexar esta solución sólida para obtener mayor información. Se utilizaron los algoritmos de TREOR de Werner para verificar los sistemas de alta simetría y el de DICVOL de Louer para probar los sistemas de baja simetría. Solamente se obtuvieron resultados satisfactorios para el sistema monoclinico con al algoritmo de DICVOL. Se tomaron en cuenta los pesos moleculares y las densidades obtenidas experimentalmente para facilitar el indexado, tabla 3.5.1.1. Después de haber probado varias dos posibles soluciones de índices de Miller se encontraron los mejores resultados con el siguiente conjunto de índices, tabla 3.5.1.2.

| $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ | DENSIDAD MEDIDA g/cm ³ | MASA MOLECULAR g/mol |
|--|--------------------------------------|----------------------------|
| x=0.1 | D _m =4.689 | 569.9008 |
| x=0.2 | D _m =4.243 | 570.3826 |
| x=0.3 | D _m =4.026 | 574.8644 |

Tabla 3.5.1.1 Densidades de la solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$).

| DISTANCIA (Å) | 2 θ | I(REL) | h k l |
|------------------|------------|--------|---------|
| 8.102073 | 10.9112 | 15.48 | 1 0 1 |
| 4.52595 | 19.5984 | 60.01 | -3 0 3 |
| 4.032327 | 22.0259 | 12.66 | 3 0 1 |
| 3.699691 | 24.0345 | 100 | -2 0 4 |
| 3.269069 | 27.2578 | 8.64 | -5 0 1 |
| 2.801048 | 31.9245 | 40.89 | -1 0 5 |
| 2.427109 | 37.0083 | 21.35 | -5 0 5 |
| 2.386203 | 37.6663 | 18.64 | -2 1 3 |
| 2.2726 | 39.6259 | 13.92 | -7 0 4 |
| 2.112996 | 42.7602 | 61.75 | -4 1 3 |
| 2.03301 | 44.5306 | 22.4 | -7 0 6 |
| 1.856446 | 49.0301 | 15.27 | -3 1 5 |
| 1.660443 | 55.2796 | 13.46 | 9 0 0 |
| 1.648096 | 55.7296 | 28.14 | 5 1 3 |
| 1.551489 | 59.5361 | 9.44 | 5 1 4 |
| 1.51725 | 61.0207 | 13.74 | 8 1 0 |
| 1.467083 | 63.3439 | 21.43 | -4 0 10 |
| 1.404127 | 66.5415 | 8.03 | 0 1 8 |
| 1.372525 | 68.2815 | 10.26 | 2 2 0 |

Tabla 3.5.1.2 Datos de polvos de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ (x=0.1)

| MUESTRA | a (Å) | b (Å) | c (Å) | β | V (Å ³) | Z |
|--|------------|----------|------------|------------|-----------------------|---|
| Li _{8-2x} Ni _x Ta ₂ O ₉ (x=0.1) | 17.049(5) | 2.7923 | 14.8390 | 118.78(21) | 619.18(21) | 3 |
| Li _{8-2x} Ni _x Ta ₂ O ₉ (x=0.2) | 17.071(17) | 2.792(4) | 14.841(2) | 118.86(7) | 619.6(9) | 3 |
| Li _{8-2x} Ni _x Ta ₂ O ₉ (x=0.3) | 17.1147 | 2.7939 | 14.877(18) | 118.97(10) | 622.3(13) | 3 |

Tabla 3.5.1.3 Parámetros de red de la solución sólida Li_{8-2x}Ni_xTa₂O₉ (0<x<0.3)

Se puede observar la tendencia al aumento en el volumen principalmente en los valores de a y c conforme aumenta el valor de x .

3.5 Triángulos de compatibilidad

Cuando los tres compuestos que conforman un triángulo de compatibilidad no son miscibles en el estado sólido, al llevarse a cabo la cristalización al equilibrio a la temperatura del solidus, las 3 fases estarán presentes en todas las composiciones dentro del triángulo (Quintana, 1981). Los siguientes triángulos de compatibilidad fueron el resultado de la búsqueda de posibles líneas de compatibilidad y/o soluciones sólidas del compuesto LiTa₃O₈. Este estudio se realizó a través de la preparación de composiciones aislada en puntos estratégicos. Para mayor información sobre las condiciones experimentales de los triángulos de compatibilidad se puede consultar el apéndice 2.

3.6.1 Triángulo de compatibilidad [I]

El triángulo de compatibilidad [I] está formado por los compuestos LiTa₃O₈, NiTa₂O₆ y Ta₂O₅ a 1100°C. Este resultado se encontró en la búsqueda de una solución sólida de LiTa₃O₈, por vacantes catiónicas, de acuerdo al mecanismo:

| Vacantes catiónicas (A) |
|--|
| LiTa_3O_8 |
| $2\text{Li} \leftrightarrow \text{Ni}$ |
| $\text{Li}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_3\text{O}_8 \quad 0 < x < 0.5$ |

El cual se muestra con la línea de unión $\text{LiTa}_3\text{O}_8 - \text{Ni}_{0.5}\text{Ta}_3\text{O}_8$ en la Fig. 3.5 con la letra A.

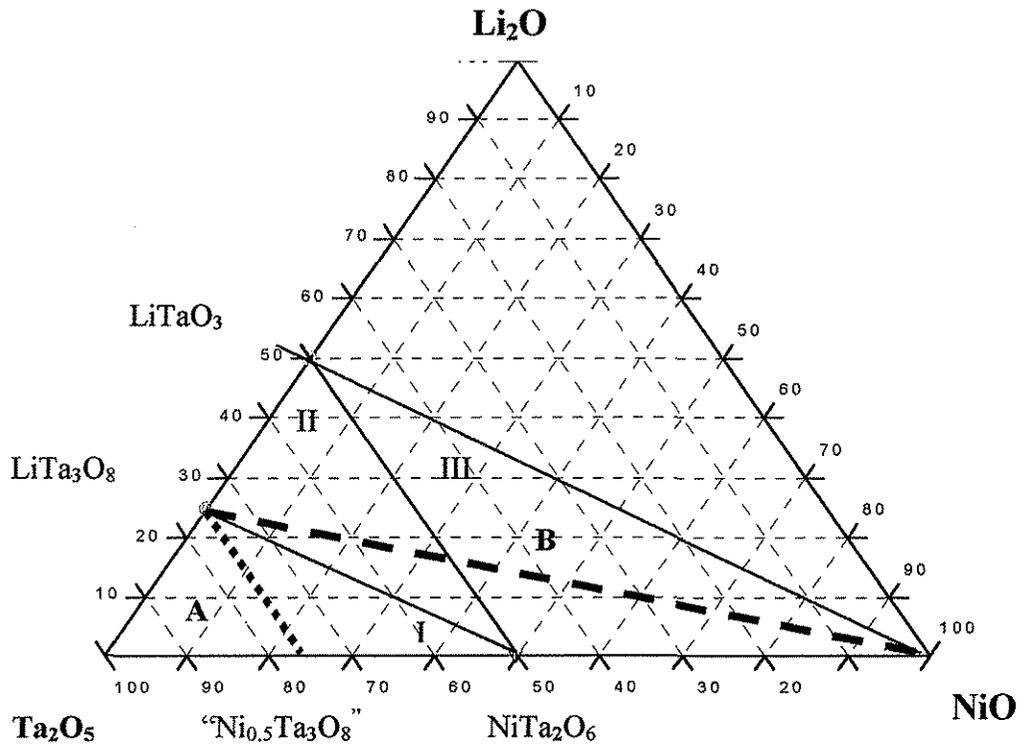


Fig. 3.5 Líneas de compatibilidad mostrando los mecanismos propuestos A y B.

3.6.2 Triángulo de compatibilidad [II]

El triángulo formado por los óxidos LiTaO_3 , NiTa_2O_6 y LiTa_3O_8 también se encontró en la búsqueda de una solución sólida de LiTa_3O_8 , pero esta vez por la línea $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ta}_{3-3x}\text{O}_8 \quad (0 < x < 1)$, mostrada en la Fig 3.5 con la letra B y algunas composiciones aisladas (apéndice 2).

| Oxígenos constantes, cationes intersticiales | |
|---|-------------|
| (B) | |
| LiTa_3O_8 | |
| $\text{Li}+3\text{Ta} \leftrightarrow 4 \text{Ni}$ | |
| $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{8x}\text{Ta}_{3-3x}\text{O}_8$ | $0 < x < 1$ |

En la Fig. 3.6.2 se muestra el difractograma de la composición 30%Li₂O, 10%NiO, 60% Ta₂O₅, característica de esta región de mezcla de los óxidos LiTaO₃, NiTa₂O₆ y LiTa₃O₈-M a una temperatura de 1100°C. En lo que respecta a este último óxido este resultado coincide con Santoro (1997), quien menciona que la estabilidad térmica de la fase de temperatura media comprende de 800 a 1100°C (sección 1.2.1.1.1).

3.6.3 Triángulo de compatibilidad [III]

Este triángulo está formado por la intersección de las líneas de unión de los óxidos LiTaO₃-NiO, NiO-NiTa₂O₆ y NiTa₂O₆-LiTaO₃. En la Fig. 3.6.3 se puede observar un difractograma de la composición 20%Li₂O, 40%NiO, 40% Ta₂O₅ dentro del triángulo [III], donde se identifican los óxidos LiTaO₃, NiO y NiTa₂O₆. Las muestras en las regiones comprendidas en los triángulos de compatibilidad [I], [II] y [III] presentan consistencias suaves y color crema que aumentan ligeramente su intensidad conforme se aumenta el contenido de níquel.

El conjunto de triángulos de compatibilidad [I], [II] y [III] se condensa en la Fig. 3.6.4

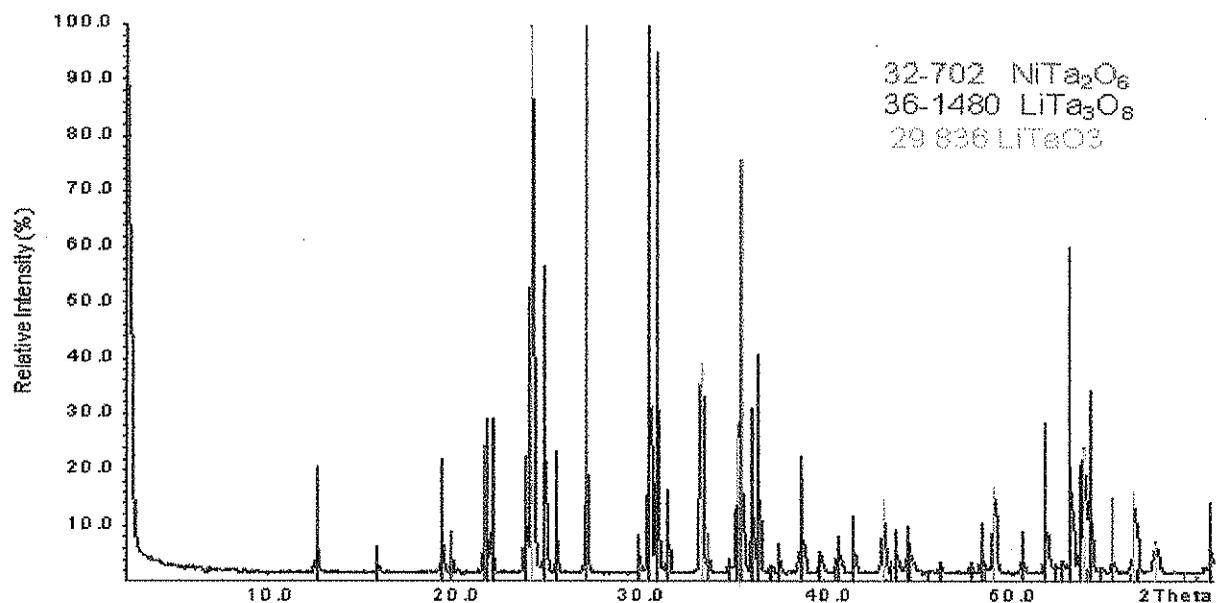


Fig. 3.6.2 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [II]

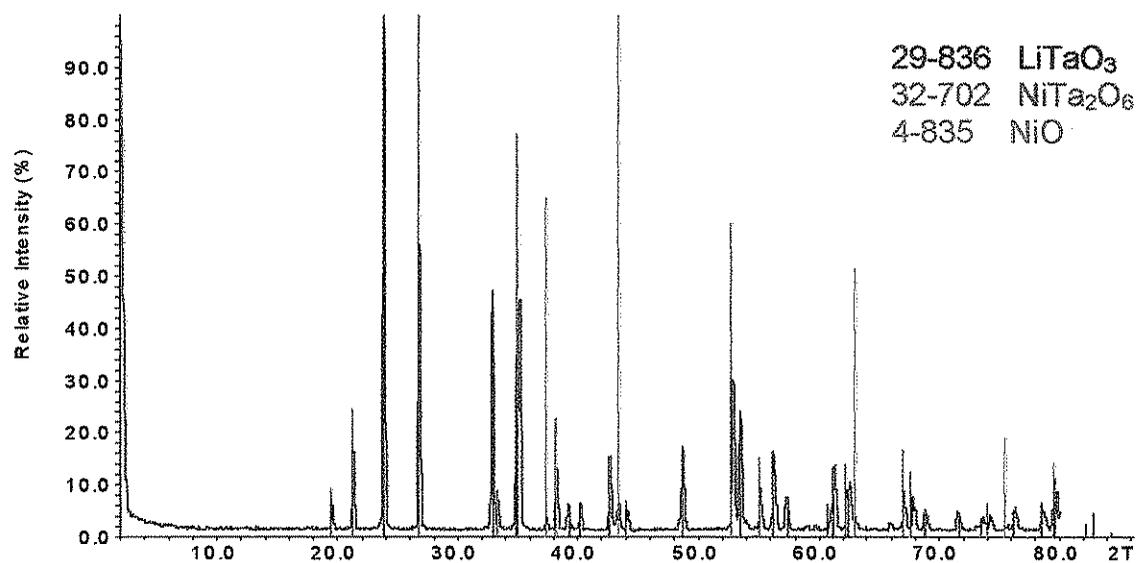


Fig. 3.6.3 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [III].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

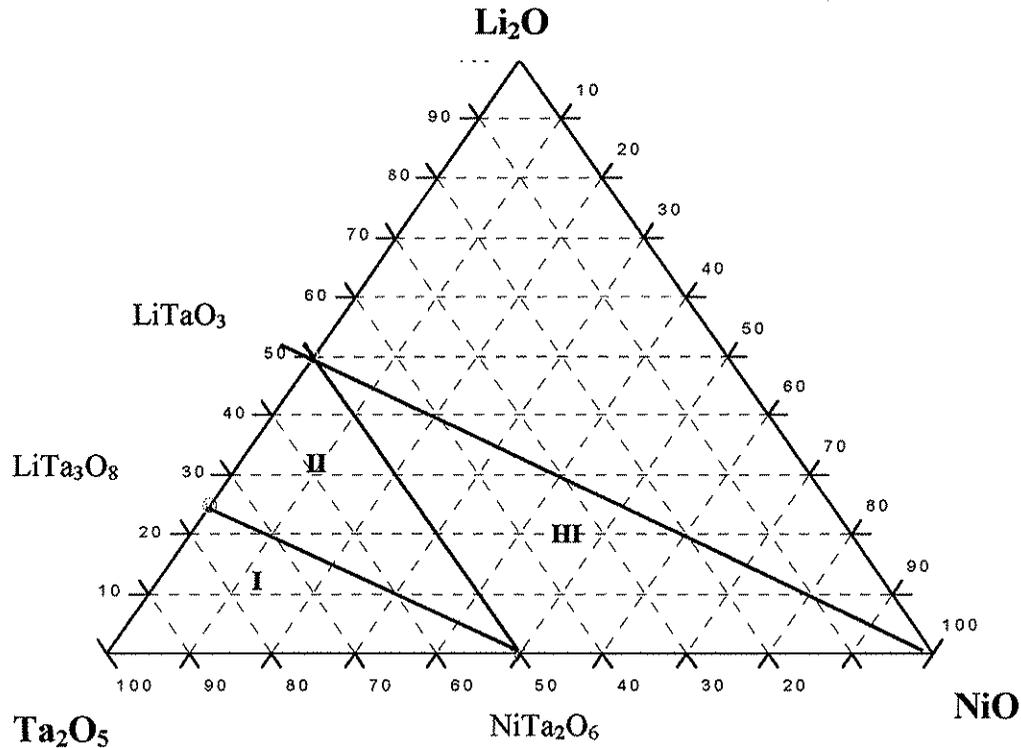


Fig. 3.9.1 Corte parcial del diagrama de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ a $T=1100^\circ\text{C}$.

3.7 LÍNEA DE UNIÓN Li_3TaO_4 -“ $\text{Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ”

El niobio y el tántalo poseen propiedades muy similares; en particular en los óxidos forman compuestos semejantes. Es por ello que se buscó la fase equivalente en este sistema de la nueva fase $\text{Li}_{16}\text{MNb}_6\text{O}_{24}$ (P) donde $M=\text{Ni}$ y Co , que recientemente se encontró en los sistemas ternarios $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-NiO}$ (Poisot 2001) y $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-CoO}$ (Vega M, 2002) en la línea de unión Li_3TaO_4 -“ $\text{Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$ ”.

| Mecanismo de vacante catiónica | |
|--|---------------|
| Li_3TaO_4 | |
| $2\text{Li}^{1+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ | |
| $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ | $3/2 < x < 1$ |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Se prepararon diferentes composiciones a lo largo de esta línea y no se encontró la fase **P**, tan solo diversas zonas de mezclas. Al trazar varias líneas de unión entre LiTaO_3 y los compuestos existentes sobre la línea de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$ se observó que los triángulos de compatibilidad marcados coincidían perfectamente con mezclas de óxidos encontrados en la línea de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-"Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_8\text{"}$. Cada uno de los triángulos de compatibilidad se pueden observar en el diagrama de fases de la Fig. 3.7.5 para ubicarlos en el sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ completo.

3.7.1 Triángulo de compatibilidad [IV]

Este triángulo de compatibilidad está formado por la mezcla de los óxidos $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), LiTaO_3 y NiO . En la Fig.3.7.1 se muestra un difractograma típico de esta zona.

3.7.2 Triángulo de compatibilidad [V]

En esta región del diagrama de fases se detectó la mezcla de óxidos $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) y LiTaO_3 . Un difractograma típico de esta región Fig. 3.7.2, presenta gran número de picos debido a la complejidad de los compuestos (G) y (M).

3.7.3 Triángulo de compatibilidad [VI]

Este triángulo de compatibilidad está formado por las líneas de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{ss}} - \text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 - \text{LiTaO}_3$ y $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 - \text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{ss}}$. En el área del triángulo de dicha mezcla se puede apreciar en el difractograma de la Fig.3.7.3.

3.7.4 Triángulo de compatibilidad [VII]

Este triángulo se encontró cuando se investigaba si la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$), se presentaba alrededor de su línea de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-NiO}$, por lo que se prepararon algunas composiciones sobre la línea de unión $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-"Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_8\text{"}$ que se ubica por debajo de la solución sólida de $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$; ($0 \leq x \leq 0.03$). Una de las composiciones preparadas fue $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ($x=0.05$). Los análisis por DRX mostraron una mezcla de Li_3TaO_4 y una pequeña cantidad de LiTaO_3 .

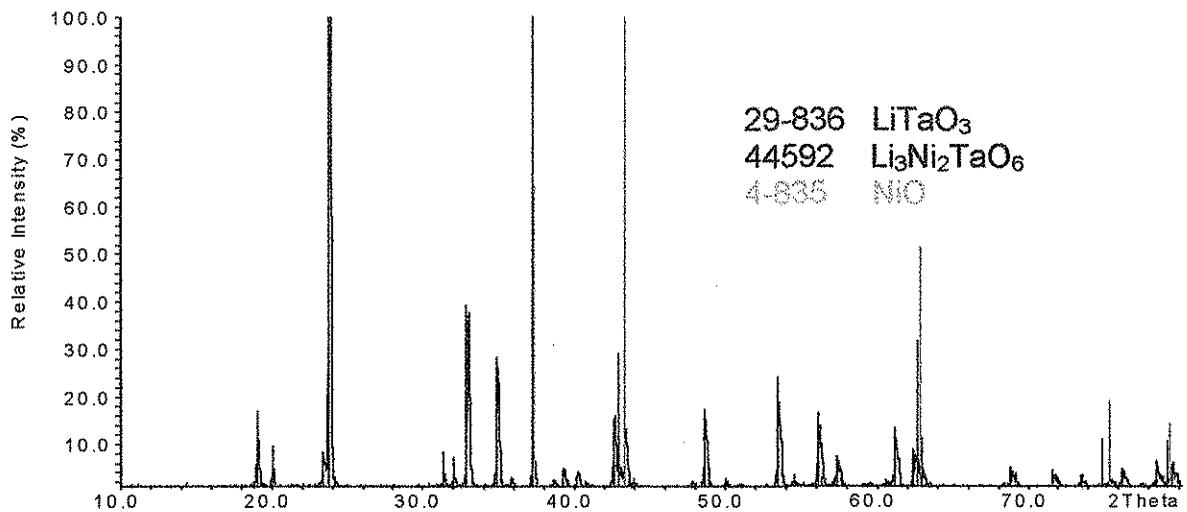


Fig.3.7.1 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [IV]

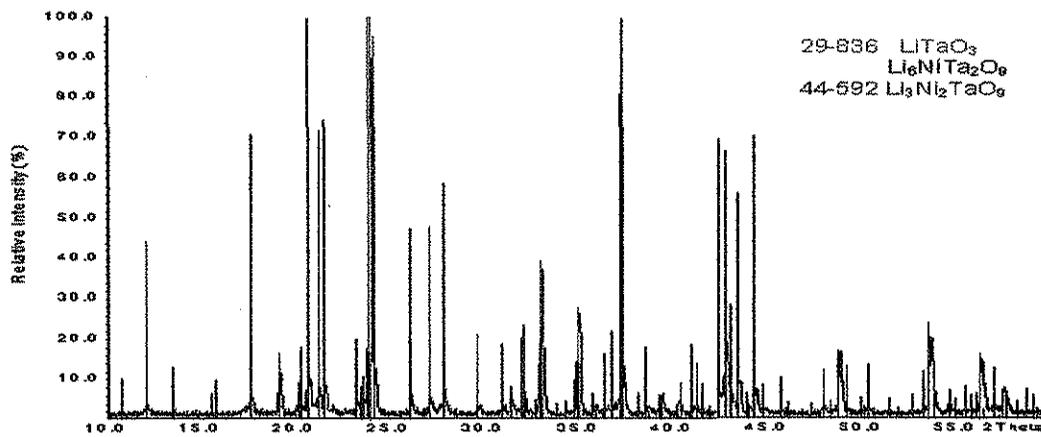


Fig. 3.7.2 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [V]

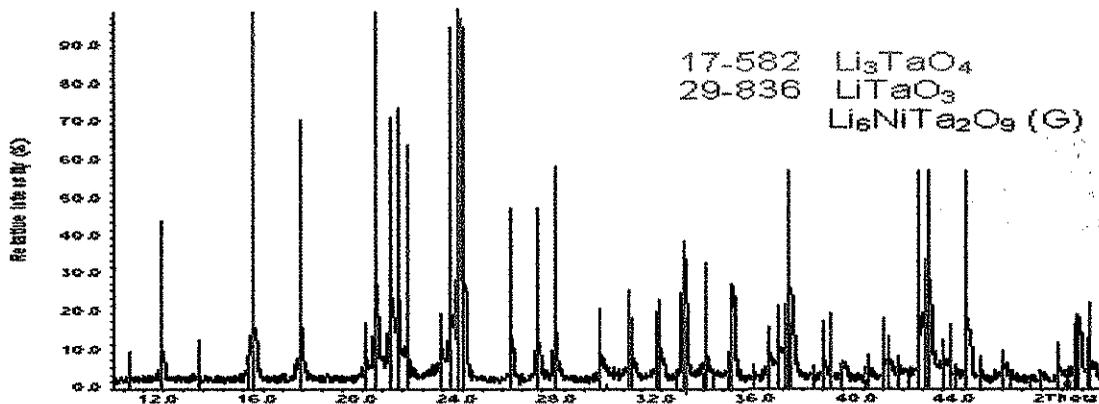


Fig. 3.7.3 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [VI]

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

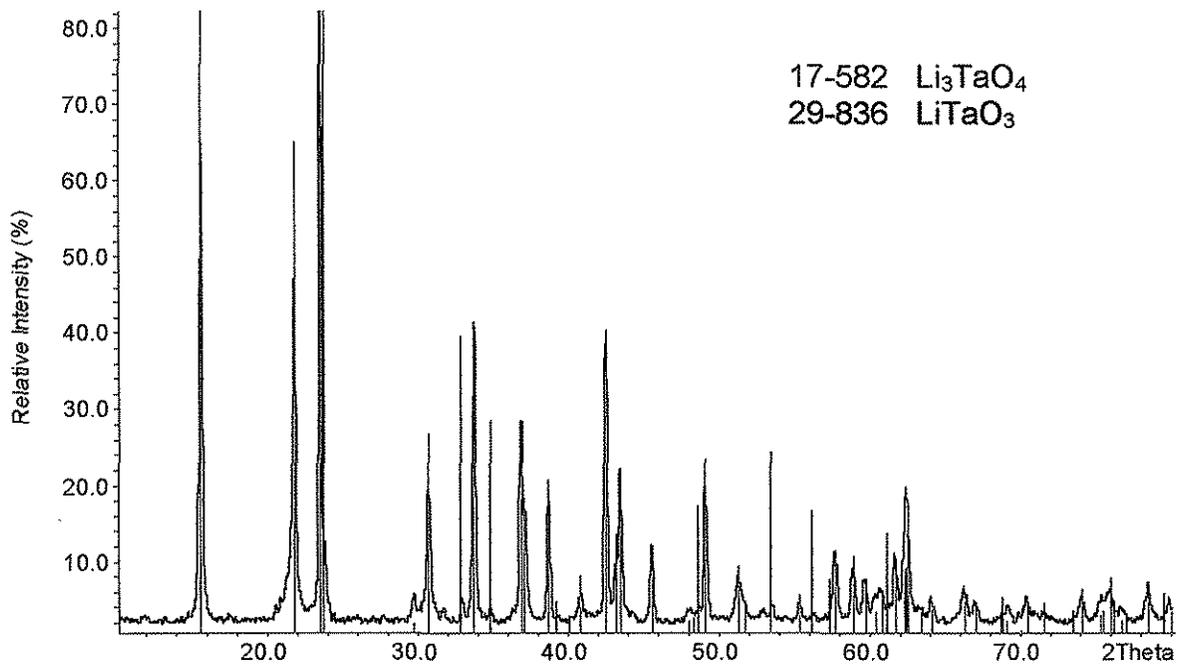


Fig. 3.7.4 Difractograma correspondiente al triángulo de compatibilidad [VII]

El conjunto de los triángulos [IV] a [VII] se puede condensar en el triángulo ternario de la Fig. 3.7.5. Las composiciones dentro de esta área presentaron una consistencia suave y color verde que aumenta de intensidad conforme se incrementaba el contenido de níquel.

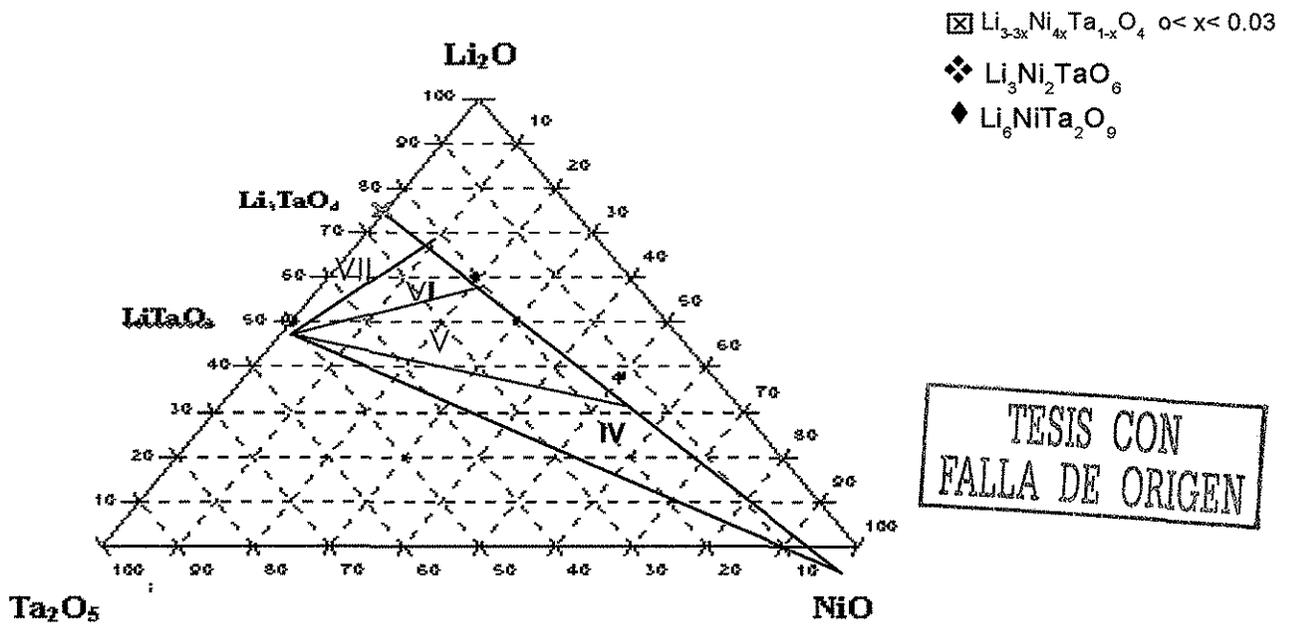


Fig. 3.7.5. Diagrama de fases parcial mostrando los triángulos de compatibilidad [IV] a [VII], T=950°C.

3.8 COMPOSICIONES EN LA ZONA RICA DE Li_2O

La última región estudiada en el diagrama ternario fue la zona rica en litio, se trabajaron varias composiciones aisladas en diferentes puntos estratégicos. Estas composiciones se sintetizaron en atmósferas de aire y nitrógeno. El sistema binario o bien la unión $\text{Li}_7\text{Ta}_2\text{O}_6 - \text{Ni}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ también se sintetizó en atmósfera de nitrógeno. A continuación se describen estos resultados.

Composiciones aisladas

Se prepararon varias composiciones aisladas que se listan en el apéndice 2. Las primeras pruebas se realizaron en aire, pero se observó que los productos se obscurecían bastante, llegando incluso al negro, con pérdidas considerables de peso. Posteriormente se trabajó en una atmósfera de nitrógeno, los productos eran más claros, pero al tratar de identificar alguna fase en el difractograma se observó que las muestras eran poco cristalinas con picos muy anchos y no muy bien definidos, por lo que no pudieron ser identificados los productos de estas reacciones.

3.8.2 Línea de unión $\text{Li}_7\text{TaO}_6 - \text{Ni}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$

Esta línea se trazó entre el compuesto Li_7TaO_6 y el óxido teórico " $\text{Ni}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ". Para el estudio de esta línea se utilizó como fuente de Li_2O el hidróxido de litio, y para evitar reacciones redox se trabajó en una atmósfera de nitrógeno.

| MECANISMO DE VACANTE CATIONICA | |
|--|---------------|
| Li_7TaO_6 | |
| $2\text{Li}^{1+} \leftrightarrow \text{Ni}^{2+}$ | |
| $\text{Li}_{7-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_6$ | $0 < x < 3.5$ |

Las muestras después de reaccionar se tornaron color café claro y gris, con una consistencia más suave que las composiciones anteriores, pero también presentaron gran dificultad para identificar la mezcla de fases. Los resultados más interesantes fueron los que se obtuvieron de las composiciones $\text{Li}_{7-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_6$ ($x = 1.2$) y ($x=1.5$). En los difractogramas fue posible observar lo que podría ser la mezcla de dos fases cúbicas desordenadas desde 700°C . En la Fig. 3.8.2.1 se observa la composición $\text{Li}_{7-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_6$ ($x=1.5$) a 850°C junto con un estándar de NiO(c) , para mostrar la secuencia característica de un compuesto cúbico.

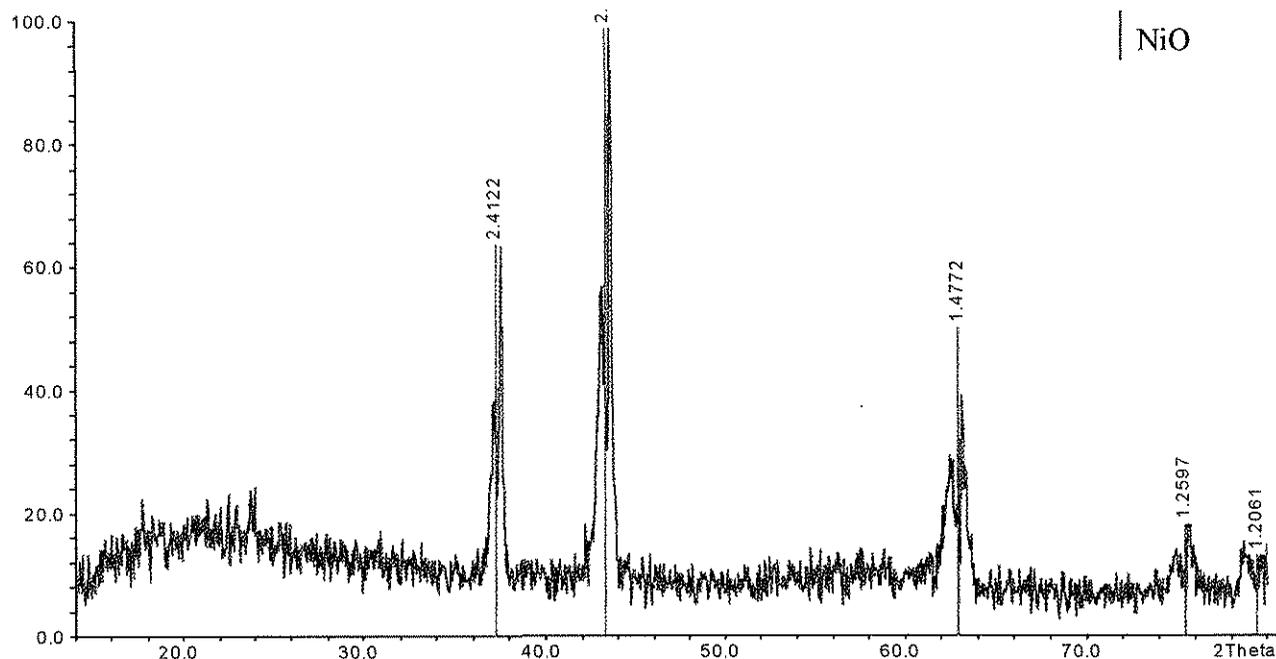


Fig.3.8.2.1 Difractograma de la composición $\text{Li}_{7-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_6$ ($x=1.5$) a 850°C en atm. N_2 , con estándar de NiO , señalado con una línea.

3.9 SISTEMA TERNARIO $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$

Después de haber estudiado las diferentes áreas y líneas de unión en la tabla 3.9 se anotan las aportaciones que se hicieron al sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$ en este estudio con un compuesto nuevo, cuatro soluciones sólidas, así como los diversos triángulos de compatibilidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

| COMPUESTOS | SOLUCIONES SOLIDAS | TRIÁNGULOS DE COMPATIBILIDAD |
|--|---|--|
| $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) | $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_4x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.03$) | [I] $\text{LiTa}_3\text{O}_8 + \text{NiTa}_2\text{O}_6 + \text{Ta}_2\text{O}_5$ |
| | $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x < 0.3$) | [II] $\text{LiTaO}_3 + \text{NiTa}_2\text{O}_6 + \text{LiTa}_3\text{O}_8$ |
| | $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) Estructura Li_3TaO_4 (c) | [III] $\text{LiTaO}_3 + \text{NiO} + \text{NiTa}_2\text{O}_6$ |
| | $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.5$) Estructura $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ | [IV] $\text{LiTaO}_3 + \text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) + NiO |
| | | [V] $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) + $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) + LiTaO_3 |
| | | [VI] $\text{LiTaO}_3 + \text{LiTaO}_4 + \text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) |
| | | [VII] $\text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9 + \text{LiTaO}_3$ |
| | | [VIII] $\text{LiTaO}_3 + \text{Li}_3\text{TaO}_4 + \text{Li}_3\text{TaO}_{4\text{ss}}$ |

Tabla 3.9.1 Resultados condensado del estudio experimental realizado en el sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE FASES

En este capítulo se analizan los resultados de la caracterización de los nuevos productos del estudio del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{NiO}$, por diversas técnicas de análisis de sólidos como son: Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopía de Impedancia de Corriente Alterna A. C., Reflectancia Difusa, Susceptibilidad Magnética y Termocromismo.

Los productos caracterizados fueron el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) y las soluciones sólidas, $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$), $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$). Además de estos productos también fue necesario estudiar el carbonato de litio por microscopía electrónica de barrido, debido al diferente comportamiento que tuvieron las tres marcas comerciales utilizadas como reactivo durante la síntesis de Li_3TaO_4 .

4.1 ESTUDIOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los estudios por microscopía electrónica de barrido se hicieron para observar varios aspectos de la microestructura de las fases analizadas como son: las formas de los cristalitos, tamaño de grano y la homogeneidad de las fases por contraste visual de las micrografías. Además se hizo un análisis semicuantitativo elemental de algunas de los compuestos por EDX.

4.1.1 Estudio del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G)

Con el propósito de observar la microestructura del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), se obtuvieron varias micrografías. En la Fig. 4.1.1.1 se presenta $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) recién preparada que muestra homogeneidad en su contraste y en la Fig. 4.1.1.2 una muestra de una pastilla sinterizada a 1000°C , mostrando granos con tamaños que varían de $1 \mu\text{m}$ hasta $4 \mu\text{m}$.

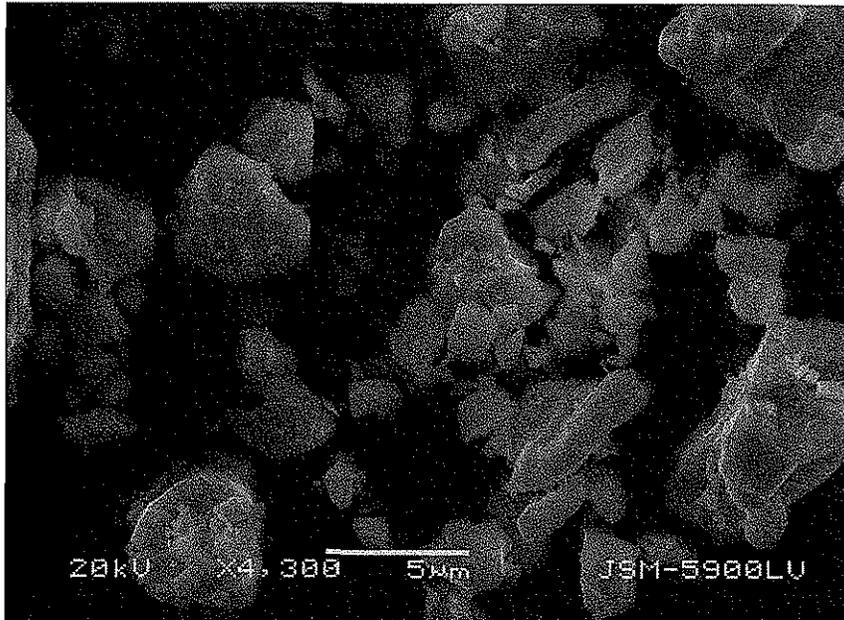


Fig. 4.1.1.1 Muestra de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) recién preparada.

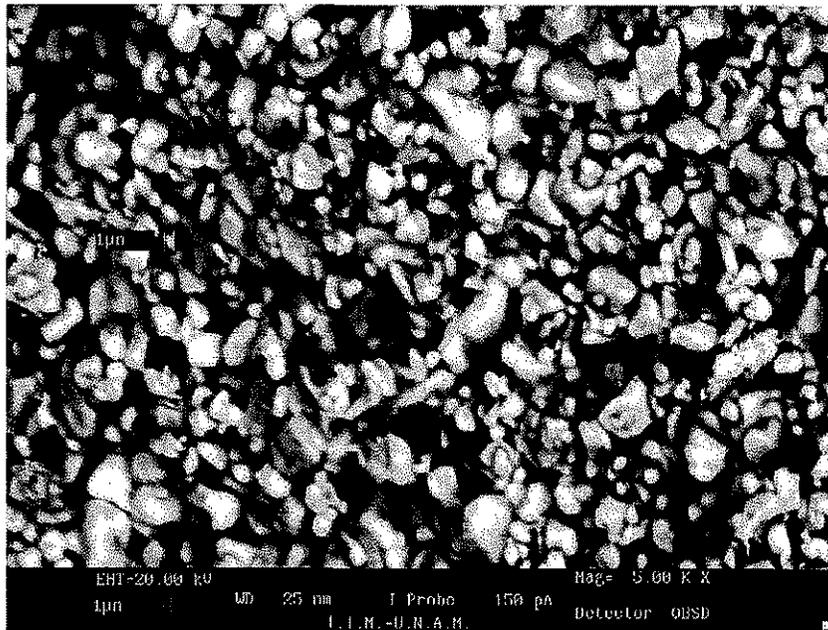


Fig. 4.1.1.2 Muestra de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), proveniente de una pastilla sinterizada a 1000°C

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.1.1 Análisis elemental de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) por microanálisis.

La muestra de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), fue analizada por DRX y se observó que es una fase pura, para corroborarlo se hizo un análisis semicuantitativo por EDX para cuantificar los elementos presentes en la muestra a excepción del litio. Los resultados experimentales de dicho análisis se muestran en la tabla 4.1.1.1.1 y en la Fig. 4.1.1.1.1

| ELEMENTO | %PESO MÍN (I) | %PESO MAX (II) | %PESO MEDIA (III) | DESVIACIÓN ESTÁNDAR |
|----------|---------------|----------------|-------------------|---------------------|
| Ni | 8.710 | 13.470 | 11.280 | 1.850 |
| Ta | 59.550 | 70.230 | 66.470 | 4.055 |
| O | 18.56 | 26.980 | 22.248 | 3.402 |

4.1.1.1.1 Tabla de los valores experimentales de los porcentajes de los elementos de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G).

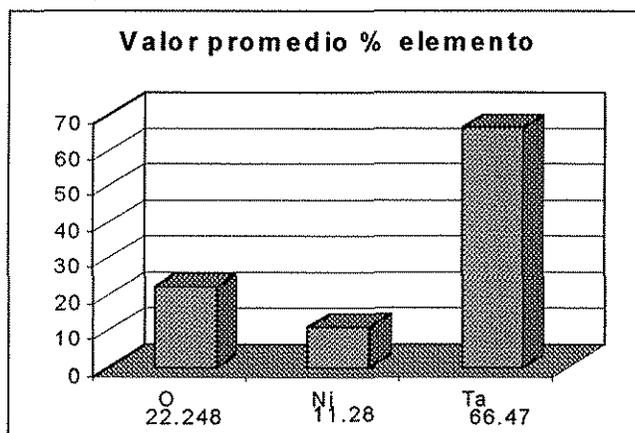


Fig. 4.1.1.1.1 Gráfica de los valores experimentales de los porcentajes de los elementos de (G).

| % ELEMENTO | %Peso $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (A) | %Peso $(\text{NiTa}_2\text{O}_9)^{6-}$ (B) |
|------------|--|--|
| Ni | 9.70 | 10.40 |
| Ta | 59.7 | 64.10 |
| O | 23.8 | 25.50 |

Fig. 4.1.1.1.2. Porcentajes elementales para las fórmulas $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ y $\text{NiTa}_2\text{O}_9^{6-}$.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Al comparar los valores experimentales promedio del %elemento de la fase $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), tabla 4.1.1.1.1, (columna III), con los porcentajes teóricos tabla 4.1.1.1.2 de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (columna A) y $\text{NiTa}_2\text{O}_9^{6-}$ (columna B), se observa que el % elemento experimental se asemeja más a la fórmula del anión $\text{NiTa}_2\text{O}_9^{6-}$. Esto se justifica considerando que el litio no puede ser cuantificado por esta técnica, por lo que el análisis EDX para este compuesto solo puede ser semi cuantitativo.

4.1.2 Estudio de los reactivos de carbonato de litio, Li_2CO_3

Para entender la razón por la cual, bajo las mismas condiciones de reacción, se produce el polimorfo Li_3TaO_4 - β (m), cuando se utiliza Li_2CO_3 Aldrich (99.99%); y Li_3TaO_4 (c), usando Li_2CO_3 Baker (99.99%) y Li_2CO_3 AnalaR (99.99%); se realizaron estudios a los tres carbonatos, para saber si su pureza y/o la microestructura son los factores determinantes para producir un polimorfo determinado de Li_3TaO_4 .

4.1.2.1 Análisis cuantitativo elemental por EDX de Li_2CO_3

La primera parte de este estudio consistió en realizar un análisis semi cuantitativo de las 3 marcas comerciales de Li_2CO_3 por EDX. En este tipo de análisis solo se pueden detectar elementos más pesados que el berilio, por lo que no es posible detectar el litio presente en la muestra, pero se puede cuantificar perfectamente carbono, oxígeno y algunos otros elementos que estén presente como impurezas

Este análisis se realizó 21 veces en diferentes porciones de una misma muestra. Los resultados obtenidos del análisis de cada una de las marcas comerciales de Li_2CO_3 se presentan en las tablas 4.1.2.1.1, 4.1.2.1.2 y 4.1.2.1.3 En las mismas, se resalta con un sombreado las impurezas encontradas.

| Elemento | %Peso (mínimo) | %Peso (máximo) | %Peso (media) |
|----------|----------------|----------------|---------------|
| C | 19.250 | 21.700 | 20.572 |
| O | 75.470 | 79.300 | 77.976 |
| Na | 0.080 | 0.600 | 0.231 |
| Ca | 0.470 | 2.840 | 1.100 |
| Cl | 0.010 | 1.110 | 0.122 |

Tabla 4.1.2.1.1% Resultados del análisis cuantitativo por EDX del Li₂CO₃ Aldrich.

| Elemento | % Peso (mínimo) | %Peso (máximo) | %Peso (media) |
|----------|-----------------|----------------|---------------|
| C | 20.310 | 21.980 | 20.870 |
| O | 77.850 | 79.490 | 78.785 |
| Ca | 0.170 | 1.630 | 0.343 |

Tabla 4.1.2.12 Resultados del análisis cuantitativo por EDX del Li₂CO₃ AnalaR

| Elemento | %Peso (mínimo) | %Peso (máximo) | %Peso (media) |
|----------|----------------|----------------|---------------|
| C | 19.420 | 21.050 | 20.235 |
| O | 78.630 | 80.360 | 79.525 |
| Ca | 0.120 | 0.570 | 0.241 |

Tabla 4.1.2. 1.3 Resultados del análisis cuantitativo por EDX del Li₂CO₃ Baker

Las tres muestras de reactivos presentan como impureza común calcio, pero el carbonato de litio Aldrich, además tiene sodio y cloro .

Por otra parte, cuando se comparan los contenidos de carbono y oxígeno se puede observar que las tres muestras presentaron valores cercanos a los teóricos tabla 4.1.2.4.

| %ELEMENTO | |
|-----------|--|
| C= | $\frac{12.011}{60.008} * 100 = 20.015$ |
| O= | $\frac{47.997}{60.008} * 100 = 79.98$ |

Tabla 4.1.2.4 Porcentaje teórico de carbono y oxígeno para Li₂CO₃, sin considerar el litio.

4.1.2.2 Microestructura de los reactivos de Li_2CO_3 por microscopia electrónica de barrido (SEM).

Para este estudio se tomaron 5 micrografías de cada una de las marcas comerciales de Li_2CO_3 a diferentes aumentos para observar si había similitudes o diferencias en su microestructura. En la Fig. 4.1.1.2.1 se presenta una micrografías obtenida en un aumento de 2000X del Li_2CO_3 Aldrich, la cual presenta granos con tamaños de grano que oscilan entre $10\mu\text{m}$ y $3\mu\text{m}$ con caras afiladas. En la Fig. 4.1.1.2.2 se presenta el Li_2CO_3 AnalaR y en la Fig. 4.1.1.2.3 Li_2CO_3 Baker. Ambos carbonatos presentan granos con bordes redondeados y mayor uniformidad en su tamaño. En ninguna de las 3 micrografías presentadas se observa diferencia en su contraste.

El Li_2CO_3 Aldrich además de presentar una microestructura diferente presenta Na y Cl como impurezas adicionales. Estos hechos pudieran ser las causa para favorezca la obtención de $\text{Li}_3\text{TaO}_4-\beta$ (m).

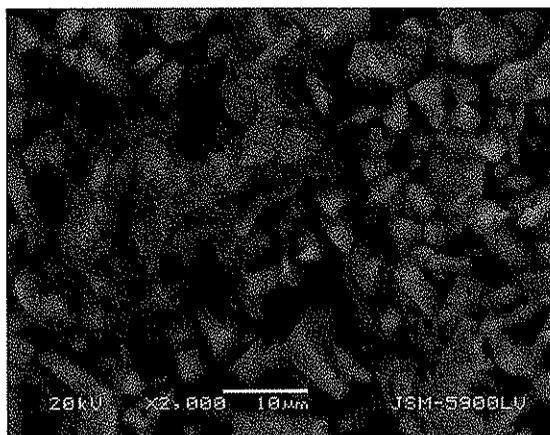


Fig. 4.1.1.2.1 Micrografía de Li₂CO₃ aldrich

Fig. 4.1.1.2.2 Li₂CO₃ analaR

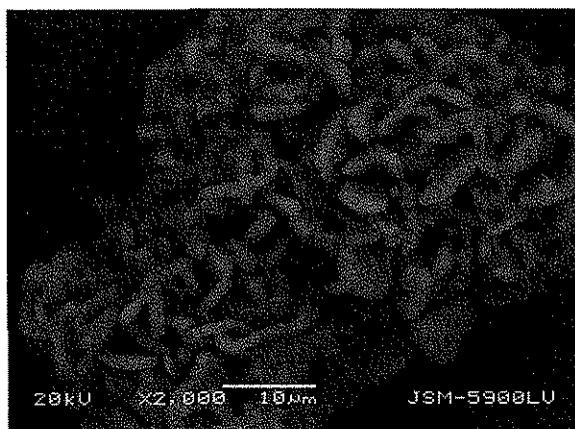


Fig. 4.1.1.2.3 Micrografía de Li₂CO₃ Baker

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.3 Micrografías de $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$)

Se obtuvieron micrografías de pastillas de las composiciones $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x = 0.1$ y $x = 0.3$). Estas muestras fueron sinterizadas a 700°C por 1 hora y fueron utilizadas en el estudio preliminar de impedancias. En la Fig. 4.1.3.1 se aprecia la composición $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x = 0.1$) que muestra unos granos de menos de una micra y otros de más de $10\mu\text{m}$, en los que se aprecian caras afiladas. En la Fig. 4.1.3.2 se observa la composición $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x = 0.3$), donde se observan cúmulos de diferentes tamaños.

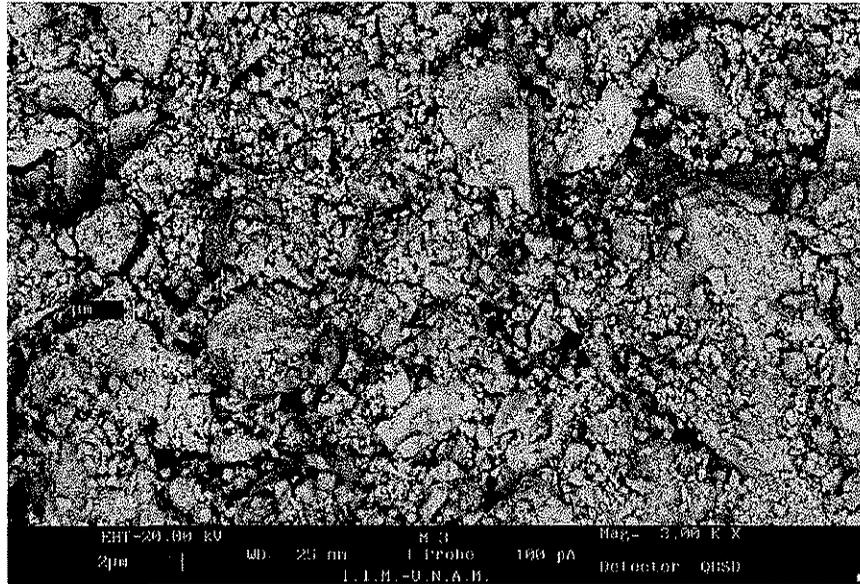
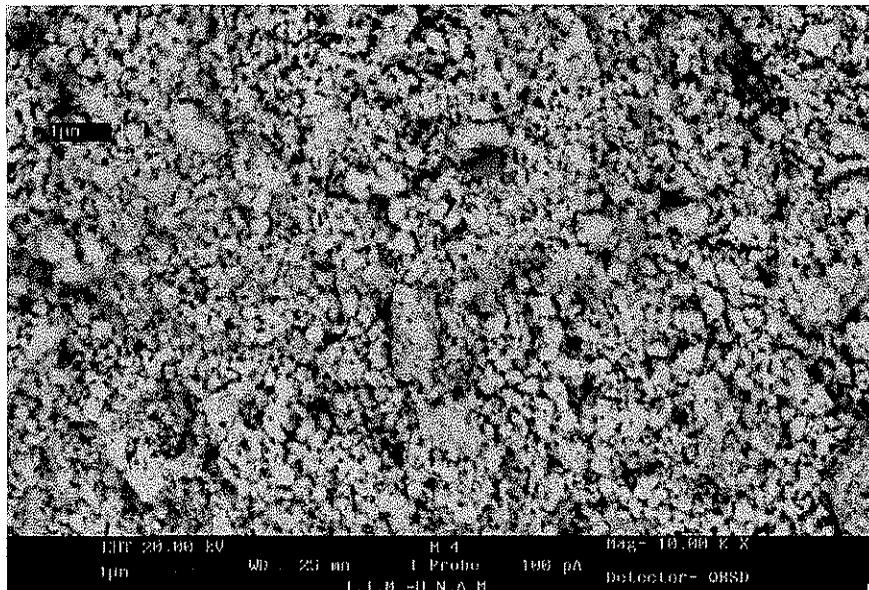


Fig. 4.1.3.1 $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x = 0.1$)



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

4.2 ESTUDIO PRELIMINAR DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIAS C.A.

Las muestras seleccionadas para este estudio fueron el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) y las composiciones de las soluciones sólidas: $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$ y 0.3); $\text{Li}_{3-2x}\text{Ni}_x\text{TaO}_4$ ($x=0.015$ y $x=0.25$). Las impedancias de las muestra se determinaron en un amplio intervalo de frecuencias, de 5Hz a 13MHz en un equipo Hewlett-Packard HP4192A Impedance Analyser y de 0.01 Hz hasta 63.1 KHz en un analizador Solartron 1250 Frequency Response Analyser.

Los datos de impedancia para cada muestra fueron representados gráficamente como, Z'' imaginaria (capacitiva) contra Z' real (resistiva) generando semicírculos. Del máximo de cada semicírculo se obtuvo el valor de capacitancia, el cual se atribuye a uno de los distintos fenómenos mencionados en la tabla 4.2

| CAPACITANCIA F_{cm}^{-1} | FENÓMENOS ASOCIADOS |
|---|---------------------------------|
| 10×10^{-12} | bulto |
| 1×10^{-11} | Segunda fase, en menor cantidad |
| $1 \times 10^{-11} - 1 \times 10^{-8}$ | Frontera de grano |
| $1 \times 10^{-10} - 10 \times 10^{-9}$ | Bulto ferroeléctrico |
| $1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-7}$ | Capa de la superficie |
| $1 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$ | Interface electrodo-muestra |
| 1×10^{-4} | Reacciones electroquímicas |

Tabla. 4.2 Valores típicos de capacitancia y sus posibles interpretaciones (Irvine 1990).

4.2.1 Estudio del nuevo óxido $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), por espectroscopía de impedancias

Para este estudio se utilizó una pastilla del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), previamente sinterizada a la temperatura de 1000°C , durante 1 hora. Esta muestra presentó respuesta en todas las mediciones desde 306°C , hasta 514°C y de manera parcial a 613°C debido a que la escala del instrumento no cubre valores de

frecuencia mayores. En la Fig. 4.2.1.1 se presenta la gráfica de impedancia de Z'' vs Z' del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ a 306°C . Se observa solamente un semicírculo con un valor de capacitancia $C=4.723\text{E}-12\text{Fcm}^{-1}$, que se puede atribuir al bulto. A bajas frecuencias no es posible distinguir si se trata del inicio de otro semicírculo.

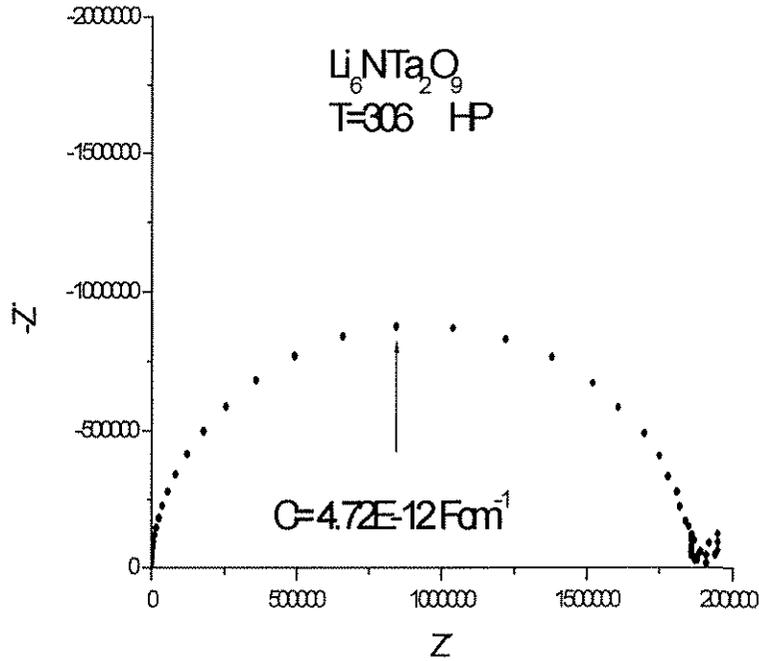


Fig.4.2.1.1 Gráfica de impedancia del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a 306°C de 5Hz a 13MHz.

Para observar lo que está pasando a bajas frecuencias se realizó la medición de 0.01Hz a 63.1KHz Fig. 4.2.1.2. Se aprecia un arco incipiente que surge de radio infinito a bajas frecuencias con un valor de capacitancia de $C=1.07\text{E}-6\text{Fcm}^{-1}$, que de acuerdo a la tabla 4.2, se puede atribuir a la interfase electrodo-muestra. Fig. En la Fig. 4.2.1.2 también se presenta lo que podría ser un traslape entre dos semicírculos, pero al asignar los valores de capacitancia para los 2 posibles máximos se encontró que son del orden de 10^{-12} , que corresponden al grano, por lo que solamente es un semicírculo, donde no es posible resolver la señal de grano del de la frontera de grano.

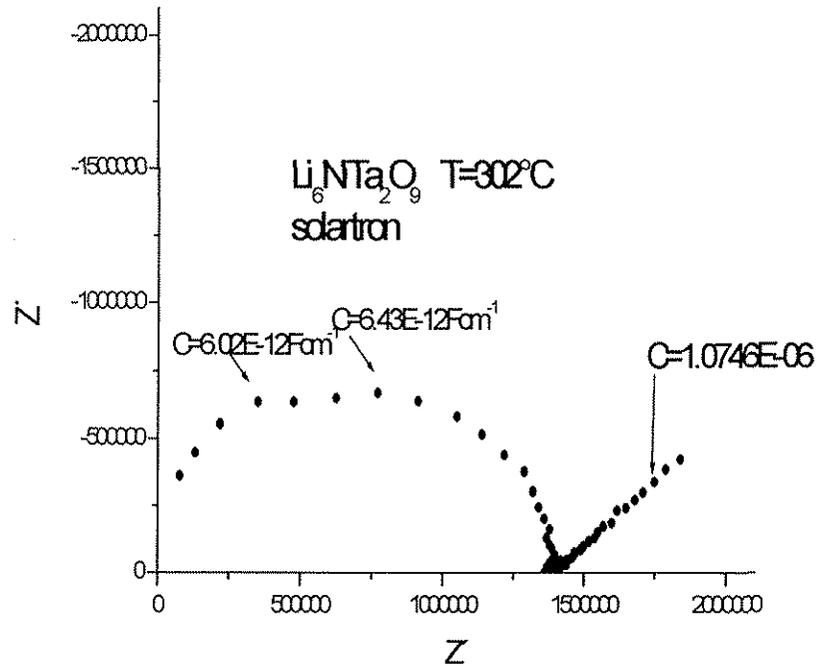


Fig. 4.2.1.2 Gráfica de impedancia del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) a 302°C de 0.01Hz a 63.1KHz.

4.2.2 Estudio preliminar de las composiciones ($x=0.015$) y ($x=0.025$) de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$.

Las pastillas de la composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.015$) y ($x=0.025$) recibieron un tratamiento previo de sinterizado a 950°C. La impedancia de estas muestras fue medida a varias temperaturas: para ($x=0.015$) de 243°C a 391°C y para ($x=0.025$) de 242°C a 507°C.

En la Fig. 4.2.2.1 se muestra una gráfica de impedancia de la composición ($x=0.015$). En esta gráfica se presenta un solo semicírculo, así como un arco incipiente de radio infinito a bajas frecuencias. Este tipo de comportamiento se atribuye al efecto de la polarización del electrodo que indica que los principales portadores de carga son iones, muy probablemente el Li^+ . Esta polarización esta asociada con el bloqueo del transporte de carga entre el electrodo y el electrolito.

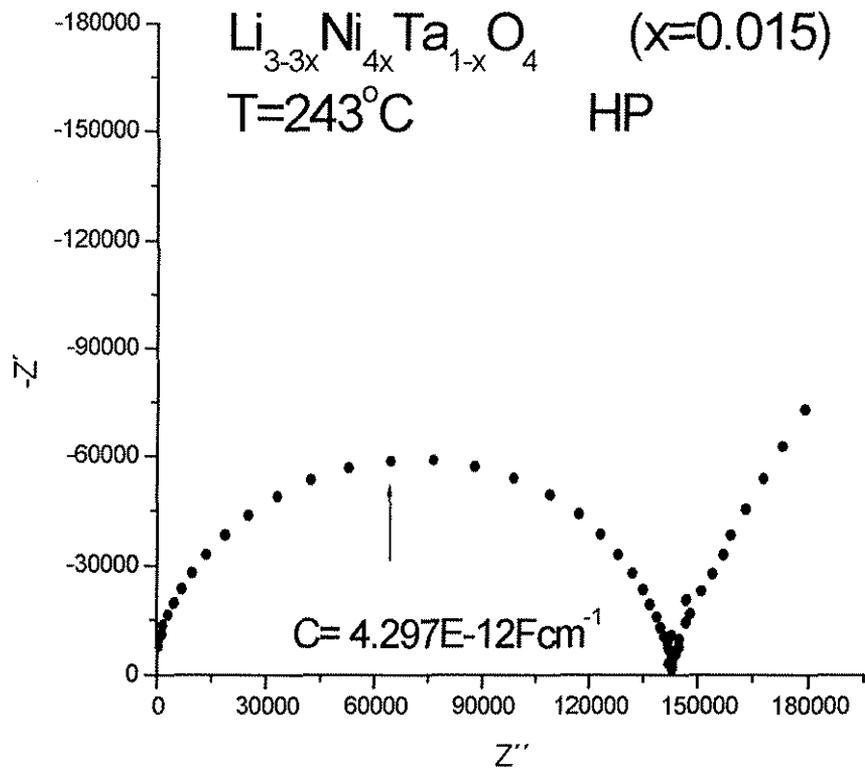


Fig. 4.2.2.1 Gráfica de impedancia compleja de la composición $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.015), T=243°C.

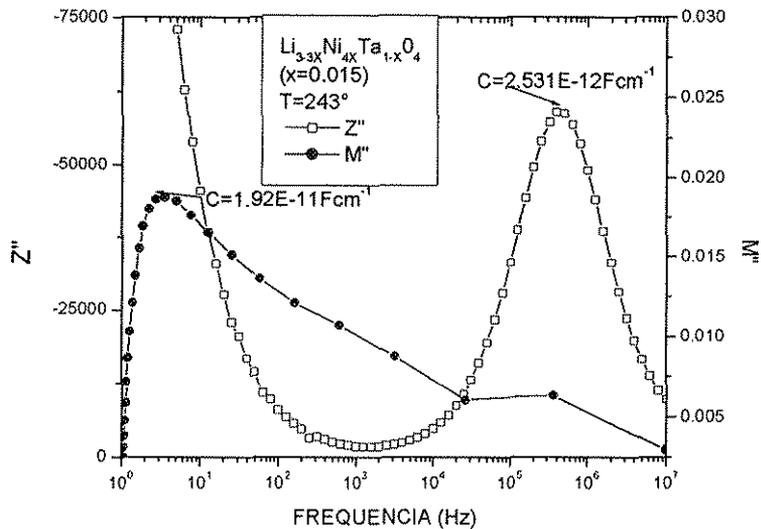


Fig. 4.2.2.2. Representación conjunta de $-Z''$ y M'' en función de la frecuencia de $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.015).

En la gráfica Fig. 4.2.2.2 se observa, en la representación conjunta de $-Z''$ y M'' en función de la frecuencia, la resolución de la señal correspondiente a la frontera de grano ($C=1.92E-11Fcm^{-1}$) de la señal del bulto ($C=2.531Fcm^{-1}$) de la composición $Li_{3-3x}Ni_{4x}Ta_{1-x}O_4$ ($x=0.015$) a $243^\circ C$.

4.2.3 Estudio de las composiciones ($x=0.1$) y ($x=0.3$) de la solución sólida $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$

El estudio preliminar de las composiciones $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$ ($x=0.1$) y ($x=0.3$), mostró pérdidas de litio de consideración a partir de $800^\circ C$, por lo que se sintetizó a baja temperatura $T=700^\circ C$ por una hora para evitar la descomposición de las muestras.

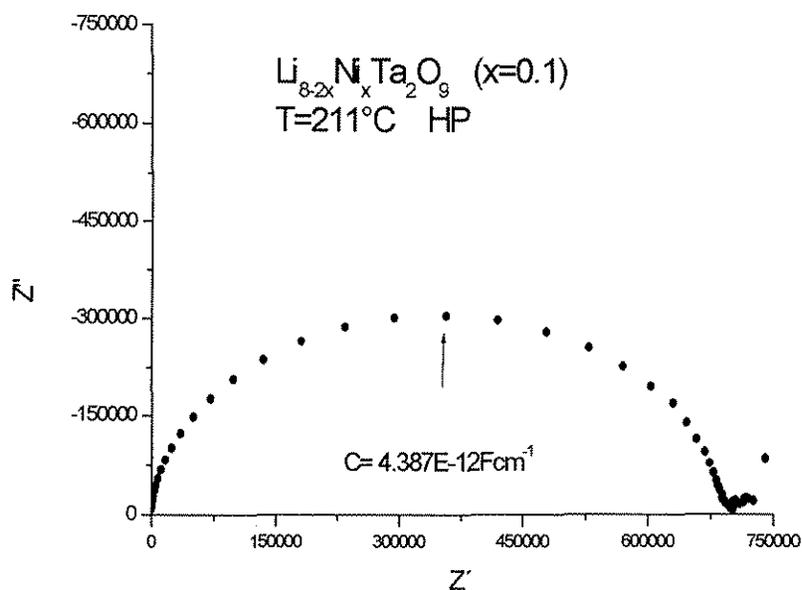


Fig. 4.3.2.1 Gráfica de impedancia compleja de la composición ($x=0.1$) de solución sólida $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$ $T=211^\circ C$

En la gráfica de impedancia compleja correspondiente a $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$) $T=212^\circ\text{C}$, Fig. 4.3.2.1, sólo se aprecia un semicírculo achatado.

Para observar mejor la zona de bajas frecuencias se realizaron mediciones de 0.01Hz a 63.1KHz. Las gráficas obtenidas mostraron un semicírculo de arco incipiente que surge de radio infinito, con valores de capacitancias del orden de 1×10^{-6} , que son atribuibles a la interfase electrodo-muestra; Fig. 4.3.2.2 Como se había mencionado anteriormente este tipo de comportamiento es un indicativo de la conducción iónica.

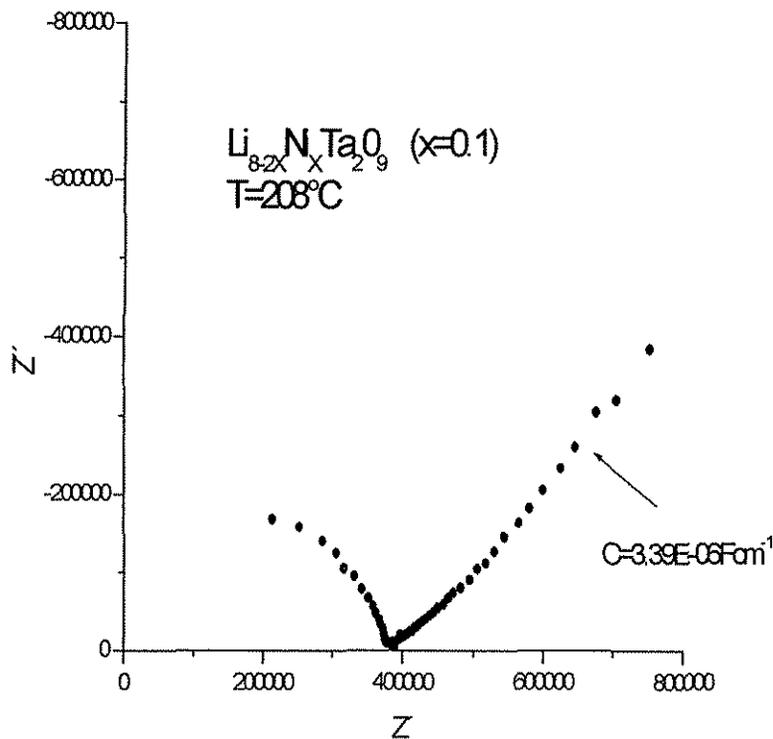


Fig. 4.3.2.3 Gráfica de impedancia compleja a bajas frecuencias de la composición $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$) a $T=208^\circ\text{C}$.

Como se ha visto, ninguna de las 4 muestras analizadas presentó señales de frontera de grano, esto se debe probablemente a que las condiciones de sinterizado fueron tiempos cortos y temperaturas bajas, para evitar pérdidas de litio.

4.2.4 Conductividad y energías de activación

Por otra parte, los valores de resistencia se obtuvieron de la intersección con el eje Z' a bajas frecuencias de los semicírculos obtenidos de las gráficas de impedancia Z'' vs Z' . Estos datos fueron convertidos a conductividades y graficados como $\log \sigma$ vs $1000/T$ para representar las ecuaciones de Arrhenius. En la Fig.4.2.4.1 se presentan los datos experimentales de las 5 muestras analizadas

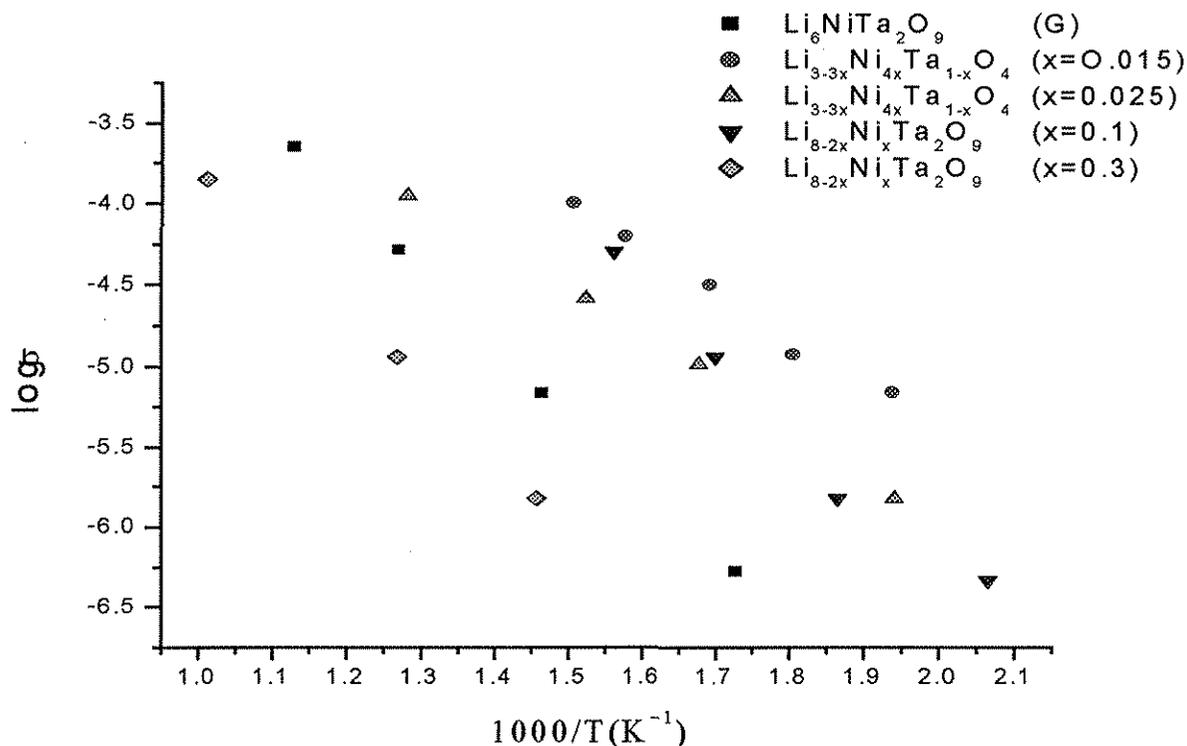


Fig. 4.2.4.1 Datos experimentales de las 5 muestras analizadas.

Se puede apreciar que la muestra que presenta una mayor pendiente es la composición de $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.015). Cabe recordar que esta muestra fue la que presentó una mayor inclinación de los ápices en la gráficas de impedancia.

De la pendiente de la regresión lineal de cada serie se obtuvieron la energía de activación de cada una de las muestras, como se ilustra en la Fig. 4.2.4.2 para la composición de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.015).

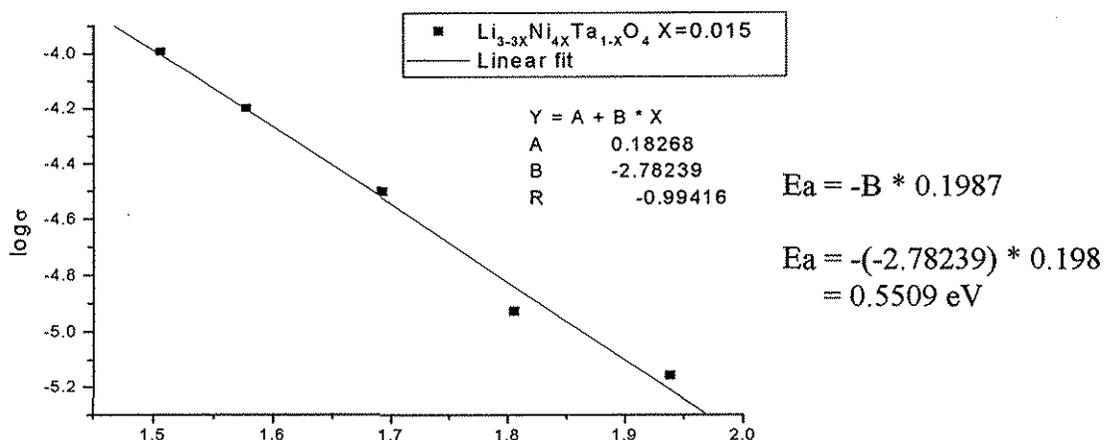


Fig.4.2.4.2 Gráfica de Arrhenius de la composición $Li_{3-3x}Ni_{4x}Ta_{1-x}O_4$ ($x=0.015$).

En la tabla 4.2.4.1, se presentan los valores de la energía de activación, así como los de conductividad medidos a 300°C

| MUESTRA | ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (eV) | CONDUCTIVIDAD σ 300°C ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ($S \text{ cm}^{-1}$) |
|---|----------------------------|--|
| $Li_6NiTa_2O_9$ (G) | 0.87 | 4.24×10^{-7} |
| $Li_{3-3x}Ni_{4x}Ta_{1-x}O_4$ ($x=0.015$) | 0.55 | 2.18×10^{-5} |
| $Li_{3-3x}Ni_{4x}Ta_{1-x}O_4$ ($x=0.025$) | 0.62 | 4.6×10^{-6} |
| $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$ ($x=0.1$) | 0.77 | 2.51×10^{-5} |
| $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$ ($x=0.3$) | 0.88 | 8.2×10^{-8} |

Tabla 4.2.4.1 Energías de activación y conductividad de las muestras analizadas en este estudio.

De la gráfica de la Fig. 4.2.4.1 y la tabla 4.2.4.1 se puede observar que en la solución sólida $Li_{8-2x}Ni_xTa_2O_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$), la composición con un contenido mayor de litio medida en este estudio ($x=0.1$) presenta mayor conductividad que la composición ($x=0.3$). Lo mismo ocurre en la solución sólida $Li_{3-3x}Ni_{4x}Ta_{1-x}O_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) donde la composición ($x=0.015$) tiene una mejor conductividad que la composición ($x=0.025$). En lo que respecta al compuesto $Li_6NiTa_2O_9$ (G), tiene un alto contenido de iones litio pero presenta una conductividad modesta.

Como se ha visto en las gráficas de impedancias, arco de radio infinito a bajas frecuencias es un indicativo de la conducción preferente por iones. Para saber que tan efectivos son estos compuestos como conductores, se pueden comparar los valores de conductividad medidos de las 4 muestras con los valores típicos en la tabla 4.2.4.2.

| | MATERIAL | CONDUCTIVIDAD $\sigma / \text{S cm}^{-1}$ |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|
| CONDUCTIVIDAD IÓNICA | Cristales iónicos | $<10^{-18}-10^{-4}$ |
| | Electrolitos sólidos | $10^{-3}-10^1$ |
| | Electrolitos fuertes líquidos | $10^{-3}-10^1$ |
| CONDUCCIÓN ELECTRÓNICO | Metales | 10^1-10^5 |
| | Semiconductores | $10^{-5}-10^2$ |
| | Aislantes | $<10^{-12}$ |

Tabla. 4.2.4.2 Valores típicos para la conductividad eléctrica (Chavéz, 1995).

Se puede observar que las muestras pertenecen a la categoría de conductividad iónica en su modalidad de cristales iónicos por tener un valor de conductividad dentro del intervalo de $10^{-18}-10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$.

Por otra parte también se pueden comparar los valores de energía de activación y conductividad de las muestras analizadas en este estudio con algunos valores de compuestos del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, revisados previamente en los antecedentes, tabla 4.2.4.3.

De todos los compuestos que han sido valorados eléctricamente dentro del sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{NiO}-\text{Ta}_2\text{O}_5$, el óxido Li_7TaO_6 a 227°C , es el único que puede ser catalogado como electrolito sólido, de acuerdo con la tabla 4.2.4.3.

| COMPUESTO | ENERGÍA DE ACTIVACIÓN (eV) | CONDUCTIVIDAD $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ | INTERPRETACIÓN DE LOS AUTORES |
|--|----------------------------|--|--|
| LiTaO_3 | 1.11 | 9.61×10^{-13} | conductor electrónico pobre (Huanosta, 1986) |
| $\text{Li}_{0.935}\text{Ta}_{1.013}\text{O}_3$ | 1.17 | 3.11×10^{-13} | conductor iónico malo (Huanosta, 1986) |
| $\text{Li}_{0.875}\text{Ta}_{1.025}\text{O}_3$ | 1.19 | 2.61×10^{-13} | conductor iónico malo (Huanosta, 1986) |
| $\text{Li}_{0.815}\text{Ta}_{1.037}\text{O}_3$ | 1.08 | 2.37×10^{-12} | conductor iónico malo (Huanosta, 1986) |
| $\text{LiTa}_3\text{O}_8\text{-H}$ | 0.78 | 6×10^{-4} a 300°C | Se le atribuyó la conductividad a los Iones Li^+ (Réau, 1976) |
| $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M) | 0.77 | 4×10^{-6} a 300°C | Conductor electrónico, semiconductor muy modesto (Fletcher, 1984) |
| Li_7TaO_6 | 0.66 | 4.3×10^{-8} a 27°C | electrolito para baterías (Delmas, 1979). |
| | | 1.2×10^{-3} a 227°C | |

Tabla 4.2.4.3 Energía de activación y conductividad de otros compuestos del sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$

4.2 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA

Por la técnica de espectroscopía electrónica se estudiaron las muestras: NiO , $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) y dos composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.0185$) y ($x=0.0128$); en la región de $4,000 \text{ cm}^{-1}$ a $40,000 \text{ cm}^{-1}$, correspondiente al ultravioleta-visible-infrarrojo cercano.

El óxido de níquel como se ha visto en la sección 1.2.1, presenta una estructura tipo NaCl, donde los átomos de níquel se encuentran en los sitios octaédricos. Por lo tanto, es de esperarse que los valores de las bandas obtenidos por esta técnica correspondan a la coordinación octaédrica de níquel. En la Fig. 4.2.1 se

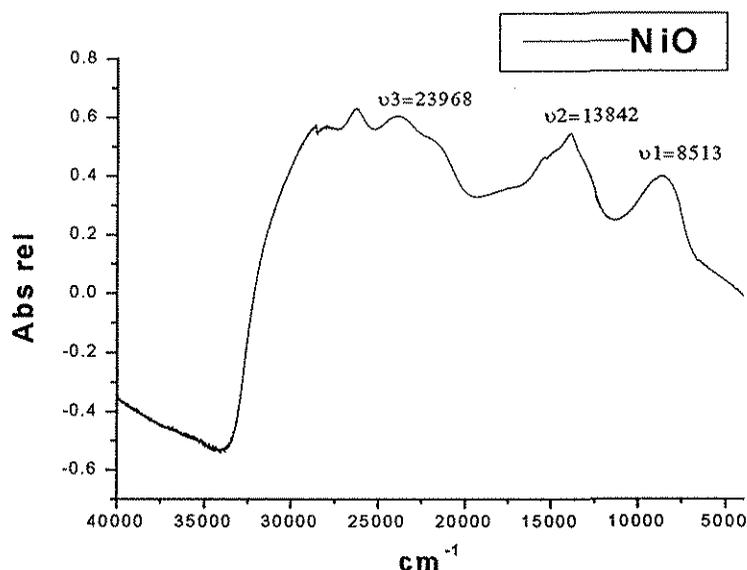


Fig. 4.2.1 Espectro de reflectancia difusa de NiO

presenta el espectro de reflectancia difusa de NiO, el cual presenta 3 bandas. Comparando los valores de estas bandas con los reportados en la tabla 4.2, (que presenta iones con átomos de Ni²⁺ en coordinaciones octaédrica y tetraédrica), se observa que son similares a los del ion [Ni(H₂O)₆]²⁺ en el que el átomo de Ni²⁺ se encuentra en una coordinación octaédrica también en un ambiente de oxígenos.

| COMPLEJO | ν_1/cm^{-1} | ν_2/cm^{-1} | ν_3/cm^{-1} | $10Dq/\text{cm}^{-1}$ |
|--|------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| <i>Octaédrico</i> | | | | |
| [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺ | 8,500 | 13,800 | 25,300 | 8,500 |
| [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ | 10,750 | 17,500 | 28,200 | 10,750 |
| <i>Tetraédrico</i> | | | | |
| [NiI ₄] ²⁻ | | 7,040 | 14,030 | 3,820 |
| [NiBr ₄] ²⁻ | | 7,000 | 13,230 14,140 | |

Tabla. 4.2 Valores típicos del espectro electrónico de algunos complejos de níquel (Greenwood, 1984)

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Por otra parte, las muestras de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.0185$) y ($x=0.0128$) también presentaron bandas similares al ion $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ Fig. 4.3.2. Este resultado concuerda con la información recabada del compuesto $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m), sección 1.2.1.3.2, donde se explicó que este óxido presenta una estructura tipo NaCl, con los átomos de litio y tántalo en las posiciones octaédrica. Se deduce que los átomos de níquel están sustituyendo átomos de litio o de tántalo en la red de $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ para formar la solución sólida.

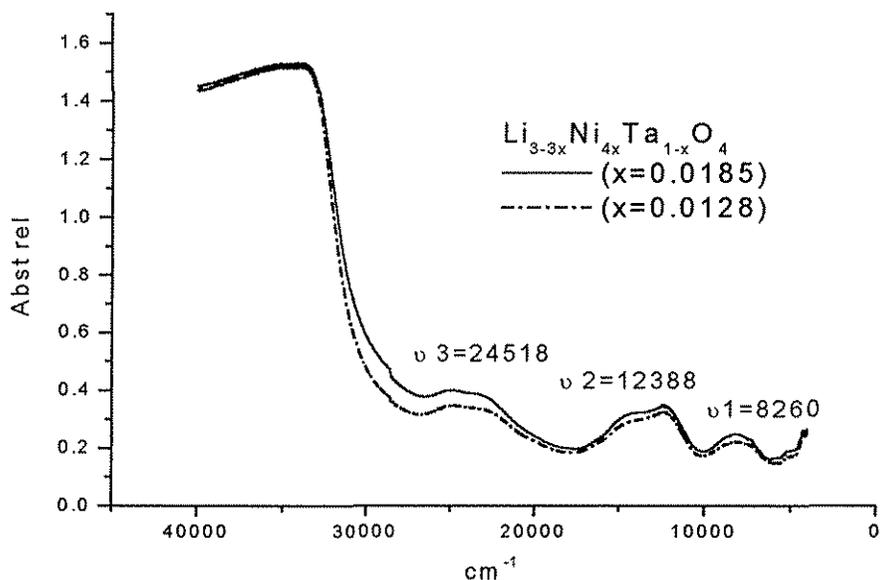


Fig.4.2.2 Espectro de reflectancia difusa de las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.0128$) y ($x=0.0185$).

Por su parte, el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), presentó el espectro de reflectancia difusa mejor resuelto, Fig.4.2.3, mostrando también 3 bandas muy bien definidas, similares a las bandas que presenta el ión $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.

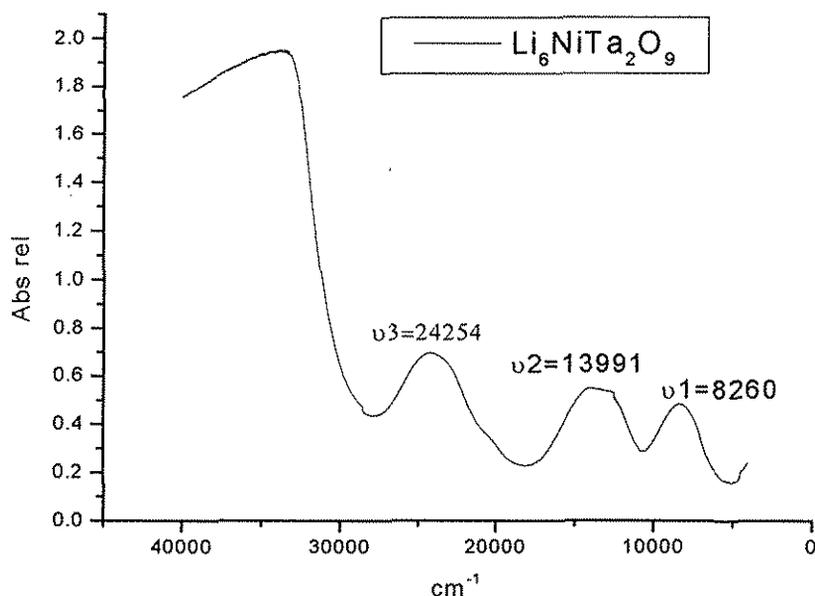


Fig. 4.2.3 Espectro de reflectancia difusa de $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G)

Este experimento nos da un indicio de la estructura del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$, hasta este momento desconocida, indicando que este compuesto tiene átomos de níquel en los sitios octaédricos.

4.3 SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA

Los iones de los átomos de Ni presenta generalmente dos estados de oxidación diferentes: 2+ y 3+. Con el propósito de confirmar que los productos obtenidos en este estudio conservan un estado de oxidación 2+, se determinaron los valores de susceptibilidad magnética del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) y de las composiciones de las nuevas soluciones sólidas, $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.2$), ($x=0.3$); y $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($x=0.025$). Los valores obtenidos experimentalmente se muestran en la tabla 4.3, junto con los valores típicos esperados, tabla 4.3.2.

| MUESTRA | μ EXPERIMENTAL (MB) |
|---|----------------------------|
| $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) | 3.19 |
| $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.025) | 3.35 |
| $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ (x=0.3) | 2.77 |

 Tabla 4.3. 1. Valores experimentales de μ

| GEOMETRÍA | MOMENTO MAGNÉTICO ESPERADO PARA Ni^{2+} | MOMENTO MAGNÉTICO ESPERADO PARA Ni^{2+} |
|------------|---|---|
| TETRAGONAL | 3.2-4.1 | |
| OCTAÉDRICO | 2.9-3.3 | 2.5 |

 Tabla 4.3.2 Valores de momento magnético para Ni^{2+} y Ni^{3+} (Greenwood, 1984)

En el caso del compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G) su valor de susceptibilidad magnética queda dentro del intervalo de los compuestos con átomos de Ni^{2+} en una coordinación octaédrica. En lo que respecta a la solución sólida representada por la composición $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ (x=0.025), su valor de susceptibilidad corresponde a Ni^{2+} , pero esta en los límites entre la coordinación tetraédrica y octaédrica. Este punto se aclara al observar resultados obtenidos por reflectancia difusa donde se observan perfectamente las transiciones características para una coordinación octaédrica.

4.4 TERMOCROMISMO

Se observaron los cambios de color a altas y bajas temperaturas en varios de los compuestos sintetizados en este estudio bajo la luz visible y de UV cercano:

Bajas temperaturas, (temperatura de nitrógeno líquido)

Se observaron las muestras de los compuestos y las soluciones sólidas $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), $\text{Li}_3\text{Ni}_2\text{TaO}_6$ (M), $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x < 0.3$), $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.03$); pero ninguno de estos presentó cambio alguno en su coloración en UV cercano.

Altas temperaturas, (T = 1000 °C)

Las composiciones de la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) presentaron fenómenos de termocromismo desde 900°C. Al salir la muestra de la mufla es color naranja, luego se torna color mostaza y termina en un color verde muy tenue a temperatura ambiente.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES

Se elaboró el diagramas de fases del sistema ternario $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$, mediante la síntesis de los productos por el método cerámico. Este diagrama se realizó en un intervalo amplio de temperaturas desde 700°C hasta 1100°C . Inicialmente se planteó realizar el diagrama a la temperatura de 950°C , sin embargo en la zona rica de Ta_2O_5 , fue necesario trabajar a temperaturas más elevadas para llevar a cabo las reacciones debido a la gran estabilidad del óxido Ta_2O_5 . Por otra parte en la región rica en Li_2O se trabajó a temperaturas más bajas, para evitar pérdidas de litio.

Al investigar las relaciones de fase dentro del diagrama, se realizaron composiciones en los 3 sistemas binarios limitantes, en 8 líneas de unión y en diversos puntos aislados en el diagrama. Se encontraron dos nuevas regiones de solución sólida de litio, níquel y tántalo de fórmula: $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 < x \leq 0.3$) y $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_{4x}\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$); dos pequeñas regiones de solución sólida de litio y tántalo de fórmula: $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) y $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$); un nuevo compuesto de litio, níquel y tántalo de fórmula: $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G); y 7 triángulos de compatibilidad en los que de manera inequívoca se observaron la mezcla de tres fases en cada uno de los triángulos. A la temperatura de 1100°C se encontraron los triángulos [I], [II], [III] y a $T = 950^\circ\text{C}$ los triángulos de compatibilidad [IV], [V], [VI], [VII] ambas temperaturas inferiores a las temperaturas de solidus.

El óxido complejo $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), presenta un difractograma complejo con alto número de reflexiones. Se indexó el patrón de difracción y se encontró que el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), cristaliza en un sistema triclinico.

Su estructura podría estar relacionada con la estructura sal de roca ya que presenta una relación 1:1 entre cationes y aniones; los átomos de Ni^{2+} se encuentran en una coordinación octaédrica, como lo muestran los estudios realizados por reflectancia difusa y susceptibilidad magnética. Además los óxidos Li_3TaO_4 (c) y NiO (c) que se utilizan como reactantes, ambos presentan la

estructura tipo sal gema, por lo que se podría esperar que el producto también presentara una estructura similar.

Finalmente se encontró en el estudio preliminar de impedancias que el compuesto $\text{Li}_6\text{NiTa}_2\text{O}_9$ (G), es un conductor preferente de iones a altas temperaturas, con un valor de conductividad modesto de $4.24 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a $T=300^\circ\text{C}$.

Por otra parte, la nueva solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.3$) presenta la estructura de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$. El estudio preliminar de impedancias mostró que esta solución sólida es un conductor preferente de iones a altas temperaturas. Se observó mayor conductividad en la composición $\text{Li}_{8-2x}\text{Ni}_x\text{Ta}_2\text{O}_9$ ($x=0.1$) con un valor de $2.51 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Por otra parte, de los estudios realizados a la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) por susceptibilidad magnética y reflectancia difusa se encontró que los átomos de Ni^{2+} sustituyen a los átomos de litio y/o tántalo de los sitios octaédricos en la red de $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m). De los resultados de impedancias se encontró que a altas temperaturas la solución sólida $\text{Li}_{3-3x}\text{Ni}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.03$) presenta conductividad preferentemente iónica, con valores modestos de conductividad. La composición ($x=0.015$), presentó el mejor valor de conductividad $2.18 \times 10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ de este estudio.

En la unión $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5$ dentro del intervalo $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, se encontraron dos regiones pequeñas de solución sólida. La primera de fórmula: $\text{Li}_{3+x}\text{TaO}_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) presenta la estructura de Li_3TaO_4 (c). Además se encontró que la fase Li_3TaO_4 (c) es metaestable, ya que presentó un incremento en el número de picos después de más de un año.

En composiciones más ricas en Li_2O , dentro del intervalo $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$, se encontró otra pequeña región de solución sólida $\text{Li}_{8-2x}\text{Ta}_2\text{O}_{9-x}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) con la estructura de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$. En este estudio fue posible realizar el indexado del patrón de $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ por primera vez y se encontró que es un compuesto que cristaliza en un sistema monoclinico.

Finalmente, sobre los estudios de morfología y análisis elemental realizados a las tres marcas comerciales de carbonato de litio, Aldrich, Baker y AnalaR, utilizadas como reactivos en la síntesis de Li_3TaO_4 , se encontraron diferencias notables en pureza y microestructura del carbonato de litio Aldrich. Estos factores podrían actuar como catalizadores en la síntesis de la fase $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-}\beta$ (m) a una temperatura $T=800^\circ\text{C}$, más baja que las reportadas anteriormente, $T=900^\circ\text{C}$ (Blasse G, 1964); 1000°C (Grenier, 1964) (Zocchi. M. , 1983).

APENDICE 1

RESUMEN DE LAS REGLAS DE LA IUPAC

Se mencionan algunas de las reglas que son pertinentes para nombrar los compuestos descritos en este trabajo:

- ❖ Los **polimorfos** deben ser indicados mediante un símbolo en letras itálicas denotando el sistema cristalino después de la fórmula.

ZnS (*c*) Blenda de zinc

ZnS (*h*) Wurtzita

- ❖ En los casos de una **estructura distorsionada** se indica con un símbolo ~
Ejemplo: (~*c*) Red cúbica distorsionada

- ❖ Cuando el compuesto por nombrar tiene una **estructura-tipo** muy conocida, ésta se indica entre paréntesis. Ejemplo AuCd (*tipo Cs Cl*)

- ❖ En los casos donde hay variedad de polimorfos con el mismo sistema cristalino, como es el caso de ZnS (*h*), se puede diferenciar entre ellos con la ayuda de los símbolos de Pearson.

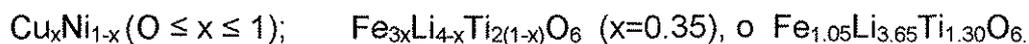
- ❖ Las proporciones de los constituyentes pueden ser indicados por **prefijos numéricos** (mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, etc). Ejemplo: Fe₃O₄ Tetraóxido de hierro.

- ❖ Cuando un compuesto cuenta con más de un **constituyente electropositivo**, el **orden** se indica citando en orden alfabético los nombres de manera espaciada. Los prefijos multiplicativos no son una parte inherente de los nombres de los cationes y deben ser ignorados con el propósito de determinar la secuencia.

- ❖ Los **estados de oxidación** se mencionan cuando no es obvio para alguno de los elementos de un compuesto. Al nombrar el compuesto se indican

mediante números romanos, después del nombre del compuesto, escritos entre paréntesis Fe_3O_4 Óxido de Hierro (II) dihierro(III) o bien en la misma fórmula del compuesto $\text{PbII}_2\text{PbIVO}_4$.

- ❖ En los casos de las **fases no estequiométricas**, es preferible utilizar las fórmulas en vez de los nombres. Cuando no se puede evitar se puede utilizar el siguiente estilo. Ejemplos: sulfuro de hierro (deficiente en hierro), Dicarburo de molibdeno (exceso de carbono).
- ❖ En las **soluciones sólidas** es preferible utilizar fórmulas en vez de los nombres. Se pueden representar indicando el intervalo de composiciones en las que se presentan o indicando una composición en especial. Ejemplos:



En algunos casos existen varias posibilidades de nombrar al mismo compuesto, pero se debe elegir aquella que nos de mayor información sobre la característica más importante que hace diferente al compuesto.

APENDICE 2

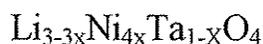
TRATAMIENTOS TÉRMICOS DE LAS COMPOSICIONES ESTUDIADAS EN EL SISTEMA $\text{Li}_2\text{O-NiO-Ta}_2\text{O}_5$.

SECCIÓN 3.1.2 INTERVALO $\text{Li}_{6+2x}\text{Ta}_2\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 1$)

| T (°C) | $\text{Li}_{6.5}\text{Ta}_2\text{O}_{8.25}$ 76.47% Li_2O , 23.52% Ta_2O_5 | $\text{Li}_7\text{Ta}_2\text{O}_{8.5}$ 77.77% Li_2O , 22.22% Ta_2O_5 |
|-----------|--|---|
| 650 | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$ (c) | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ |
| 700 | Li_3TaO_4 (c) ss | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ss bajo grado de cristalinidad |
| 750 | Li_3TaO_4 (c) ss | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ss bajo grado de cristalinidad |
| 800 | Li_3TaO_4 (c) ss | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ss |

| T °C | $\text{Li}_{7.5}\text{Ta}_2\text{O}_{8.75}$ 78.94% Li_2O , 21.05% Ta_2O_5 | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ 80% Li_2O , 20% Ta_2O_5 |
|---------|--|---|
| 650 | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_3\text{TaO}_4$ (c) | $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ |
| 700 | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ss | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ |

SECCIÓN 3.3 SISTEMA BINARIO $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-Ni}_3\text{Ta}_2\text{O}_6$



| x | % Li_2O | % NiO | % Ta_2O_5 | T (°C) | Tiempo (h) | Fases |
|-------|-------------------------|----------------|---------------------------|-----------|---------------|---|
| 0.01 | 73.51 | 1.98 | 24.50 | 950 | 168 | Li_3TaO_4 ss |
| 0.015 | 72.77 | 2.95 | 24.25 | | 168 | Li_3TaO_4 ss |
| 0.025 | 71.34 | 4.87 | 23.78 | | 168 | Li_3TaO_4 ss |
| 0.36 | 35.29 | 52.94 | 11.76 | | 168 | $\text{Li}_3\text{NiTa}_2\text{O}_6 + \text{NiO}$ |
| 0.45 | 28.44 | 62.06 | 9.48 | | 168 | $\text{Li}_3\text{NiTa}_2\text{O}_6 + \text{NiO}$ |
| 0.55 | 21.77 | 70.96 | 7.25 | | 168 | $\text{Li}_3\text{NiTa}_2\text{O}_6 + \text{NiO}$ |

SECCIÓN 3.5

SISTEMA BINARIO $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9 - \text{Ni}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ 

| X | %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|-----|--------------------|------|---------------------------------|--------|------------|--|
| 0.1 | 78 | 2 | 10 | 800 | 48 | Li ₈ Ta ₂ O ₉ |
| 0.2 | 76 | 4 | 20 | | | |
| 0.3 | 74 | 6 | 20 | | | |
| 0.4 | 72 | 8 | 20 | | | Similar a Li ₈ Ta ₂ O ₉ |
| 0.5 | 70 | 10 | 20 | | | Similar a Li ₈ Ta ₂ O ₉ |
| 0.7 | 65 | 15 | 20 | | | Li ₈ Ta ₂ O ₉ + ???? |

SECCIÓN 3.6

TRIÁNGULOS DE COMPATIBILIDAD

3.6.1 Triángulo de compatibilidad [I]



| X | %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | T (°C) | TIEMPO | FASES |
|-------|--------------------|------|---------------------------------|--------|--------|--|
| 0.025 | 23.75 | 1.25 | 75 | 1100 | 24 | LiTa ₃ O ₈ +NiTa ₂ O ₆ |
| 0.05 | 22.5 | 2.5 | 75 | 1100 | 24 | + Ta ₂ O ₅ |
| 0.25 | 12.5 | 12.5 | 75 | 1100 | 24 | |

3.6.2 Triángulo de compatibilidad [II]



| X | %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|------|--------------------|-------|---------------------------------|--------|------------|---|
| 0.02 | 23.113 | 7.547 | 69.339 | 1100 | 24 | LiTaO ₃ +LiTa ₃ O ₈ +NiTa ₂ O ₆ |

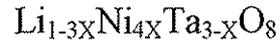
Composiciones aisladas

| %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | TIEMPO | T(°C) | FASES |
|--------------------|------|---------------------------------|--------|-------|--|
| 30 | 10 | 60 | 4 días | 1100 | LiTaO ₃ +LiTa ₃ O ₈ +NiTa ₂ O ₆ |

3.6.3 Triángulo de compatibilidad [III]

| %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | TIEMPO | T(°C) | FASES |
|--------------------|------|---------------------------------|--------|-------|--|
| 20 | 40 | 40 | 4 días | 1100 | LiTaO ₃ +NiTa ₂ O ₆ + NiO |

Línea de unión LiTa₃O₈-NiTa₂O₆



| X | %Li ₂ O | %NiO | %Ta ₂ O ₅ | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|-------|--------------------|-------|---------------------------------|--------|------------|---|
| 0.029 | 2.5193 | 44.96 | 52.51 | 1100 | 24 | LiTa ₃ O ₈ + NiTa ₂ O ₆ |
| 0.03 | 22.0873 | 5.825 | 72.08 | 1100 | 24 | |

SECCIÓN 3.7 SISTEMA BINARIO Li₃TaO₄-Ni₃Ta₂O₆



| X | %Li ₂ O | %NiO | % Ta ₂ O ₅ | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|-------|--------------------|------|----------------------------------|--------|------------|---|
| 0.05 | 72.5 | 2.5 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ TaO ₄ |
| 0.1 | 70 | 5 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ TaO ₄ +LiTaO ₃ |
| 0.3 | 60 | 15 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ TaO ₄ +LiTaO ₃ Li ₆ NiTa ₂ O ₉ |
| 0.5 | 50 | 25 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ TaO ₄ +LiTaO ₃ Li ₆ NiTa ₂ O ₉ |
| 0.167 | 66.65 | 8.35 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ TaO ₄ +LiTaO ₃ Li ₆ NiTa ₂ O ₉ |
| 0.7 | 40 | 35 | 25 | 1000 | 21 | Li ₃ Ni ₂ TaO ₆ +NiO + LiTaO ₃ |
| 0.8 | 35 | 40 | 25 | 1000 | 18 | Li ₃ Ni ₂ TaO ₆ +NiO + LiTaO ₃ |

SECCIÓN 3.8 COMPOSICIONES EN LA ZONA RICA DE Li_2O

SECCIÓN 3.8.1 Composiciones aisladas

| | % Li_2O | % NiO | % Ta_2O_5 | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|-----|-------------------------|----------------|---------------------------|-----------|---------------|--|
| (A) | 60 | 30 | 10 | 900 | 19 hrs | Mezcla compleja de fases sin identificar |
| (H) | 70 | 20 | 10 | | | |
| (F) | 75 | 10 | 15 | | | |
| (I) | 77 | 3 | 20 | | | $\text{Li}_8\text{Ta}_2\text{O}_9$ ss |

SECCIÓN 3.8.2 Sistema binario Li_7TaO_6 - $\text{Ni}_7\text{Ta}_2\text{O}_{12}$

| X | % Li_2O | % NiO | % Ta_2O_5 | T (°C) | TIEMPO (h) | FASES |
|-----|-------------------------|----------------|---------------------------|-----------|---------------|--|
| 0.1 | 85 | 2.5 | 12.5 | 850 | 12 | Mezcla compleja de fases sin identificar |
| 0.6 | 72.5 | 15 | 12.5 | | | |
| 1.2 | 57.5 | 30 | 12.5 | | | Mezcla de fases cúbicas |
| 1.5 | 50 | 37.5 | 12.5 | | | Mezcla de fases cúbicas |
| 1.7 | 45 | 42.5 | 12.5 | | | Mezcla compleja de fases sin identificar |

BIBLIOGRAFÍA

- ❖ Abbattista, F. Vallino M y Mazza D. *Mat. Res. Bull.*, Vol 22 p.p. 1019-1027, 1987.
- ❖ Adams, D. M., *Inorganic Solids. An Introduction to Concepts in Solid-state Structural Chemistry.* Wiley & Sons. Great Britain 1974.
- ❖ Alphabetical Index. *Powder Diffraction File. Sets 1-45.* International Centre for Diffraction Data., U. S.A. 1999.
- ❖ Bergeron and Risbud. "Introduction to Phase Equilibria in Ceramics" The American Ceramic Society. E.U.A. 1984.
- ❖ Belhomme, C. et al. *Journal of Materials Science* **35**, (2000), 2683-2688.
- ❖ Blasse, G. *Journal of Solid State Chemistry*. **72**, 72-79 (1938).
- ❖ Blasse, G. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie.* Band 331 44-50 (1964).
- ❖ Cheetham, A.K. and Peter Day. "Solid State Chemistry". Oxford Science Publications 1987. E. U. A
- ❖ Davison I.J., *Journal of solid State*, **105**, 410-416 (1993).
- ❖ Dahn J.R., et al. *Solid State Ionics* **44** (1990) 87-97
- ❖ Dell R., *Chemistry in Britain* vol. **36**, num 3, pag 34, 2000.
- ❖ Delmas C. Maazas A. Guillén, F. Fouassier, J.M. Réau y Hagenmuller. *Mat.Res.Bull.* Vol 14, pp. 619-625, 1979.
- ❖ *Dictionary of Inorganic Compounds. Chemical Database.* Vol 3 y 4. Chapman & Hall. Great Britain. 1992.
- ❖ Eberhart "Structural and Chemical Analysis of Materials". Wiley, Great Britain. 1989.
- ❖ Ehrenberg H., et al. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **184** (1998) 111 a 115.
- ❖ Fletcher J., *J. Mater. Chem.*, **4** (8), 1303-1305.
- ❖ Fletcher, J.G.; Mather, G.C.; West, A.; Castellanos, M; Gutiérrez, M.P.,
- ❖ Giacobozzo, C. et al. "Fundamentals of Crystallography". International Union of Crystallography. Oxford University. Great Britain 1992.
- ❖ Greenwood, N. N. And Earnshaw A. "Chemistry of the Elements". Pergamon Press. 1984.
- ❖ Grenier, J.C.; Martin, C. et Durif A. *Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 316-320. (1964).

- ❖ Gutiérrez Amador María del Pilar. Tesis: Óxidos Complejos del Tipo $\text{Li}_3\text{A}_2\text{BO}_6$ $\text{A}^{2+}=\text{NiO}$, Co y Zn, $\text{B}^{5+}=\text{Ta}$, Sb y Nb. México D.F. 1995.
- ❖ Halle G. Y Hk. Muller-Buschbaum Z. Anorg. Chem. 562 (1988).
- ❖ Hodeau et all. Journal of Solid State Chemistry. **51**,275-292 (1984).
- ❖ Irvine T.S , Derek Sinclair, and Anthony R. West Advanced Materials 2(1990) No. 3
- ❖ J. Mater Chemistry, 1994, **4** (8), 1303-1305
- ❖ Joo et al. Journal of Solid State Chemistry. **68**, 247-254 (1987).
- ❖ Jooste, B. R., Ceram. Eng.Sci.Proc. **18**, 4, 737-746, (1997).
- ❖ Jooste, B. R., J. Mater. Res., **13**, 2, 457-482, (1998).
- ❖ Kingery V.D., Introduction to Ceramics, 2a. Ed. USA 1976.
- ❖ Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology" John Wiley & Sons. 4^a edición ,Vol. 23., E. U.A. 1997.
- ❖ Lapicky, A. V. and Ju. P. Simanov. Structure Reports **17**, 392-393 (1953).
- ❖ Lee, J.D. Concise Inorganic Chemistry. Fourth Edition. Chapman & Hall. Singapore 1994. The Powder Diffraction File and Related Products. International Centre for Diffraction Data. 1995-1996.
- ❖ Lopes E., Kirk C., Blake S., Marr J., West A. ChemComm.,2000,**20**,1951-1952
- ❖ Marcus Paul. Chem. Mater. 1997, **9**, 3206-3214
- ❖ Marcus Paul Thesis. Synthesis and characterisation of transition on metal-doped lithium niobate and lithium tantalate. University of Aberdeen 1996.
- ❖ Marsh, R.E. Journal of Solid State Chemistry. **53**, 277-278 (1984).
- ❖ Martel, L.C. and Roth, R. S. Bull. Amer. Ceram. Soc. **60**,376 (1981).
- ❖ Mather G C. J. Mater Chem, 2000, **10**, 2219-2230
- ❖ Mather, Glenn C.; Smith, R.; Janet, M.S.; Skakle, Fletcher James, María A., Castellanos R.; M Pilar, Gutiérrez y Anthony R. West. Journal of Material Chemistry, **5** (8) 117-1182.
- ❖ Miao C. R. Journal of solid State Chemistry 145, 110-115 (1999).
- ❖ Mulay L.N. Theory and Application of Molecular Diamagnetism. Wiley-Interscience. New York .1976
- ❖ Nalbandyan V.B. Russian Journal of Inorganic Chemistry **34** (3) 1989.
- ❖ Omar Henry MRS Bulletin **11** 33 1999.
- ❖ Poisot Vázquez. Tesis "Estudios en el sistema $\text{Li}_2\text{O-NiO-Nb}_2\text{O}_5$.", UNAM 2001.

- ❖ Powder Diffraction File. Compilado por The Joint Committee on Powder Diffraction Standards E. U.A . Powder Diffraction File. Alphabetical Indexes Inorganic Phases. Sets 1-44. International Centre for Diffraction Data 1995. E.U.A.
- ❖ P. Quintana O.; Cuadernos de Posgrado 1, quím. Inorg. 1; Fac. de Química, UNAM; 140-152; 1981.
- ❖ Réau, J.M. et al. Mater. Res. Bull, **11**, 867 (1976)
- ❖ Rieck, Hoppe, A. Anorg. Allg. Chem., 392,193 (1972).
- ❖ Roth R.S. Journal of Solid State Chemistry **51**, 403-404 (1984).
- ❖ Salcedo Luna M.C. Tesis: "Estudio del sistema $\text{Li}_3\text{TaO}_4\text{-CuO}$." BUAP. México1995.
- ❖ Santoro et al. Acta cryst. (1997). 33,3945-3947.
- ❖ Scholder R., Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 327,1964.
- ❖ Smart L., Moore. E. "Química del estado sólido". Addison-Wesley, México (1995).
- ❖ Stoe User's manual. Enero 1999.
- ❖ Wells A. F. "Structural Inorganic Chemistry" 4ª edición, Clarendon Presss. Oxford. 1975.
- ❖ West A.R. "Basic Solid State Chemistry", 2a edición, Wiley 2000 UK.
- ❖ West A. R, Cruickshank, K.M., Paul M, and J. M. S. Skakle (1995) Nasosa Publ. 241-249.
- ❖ Zocchi M., Gatti M., Santoro A., Roth R. S., Journal of Solid State Chemistry, **48**, 240-430, (1983).