



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Estudio comparativo del intercambio protónico en aluminatos de litio y sodio
obtenidos por diferentes métodos”.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA

PRESENTA

WENDY FLORES GÓMEZ



México, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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: Martha Eva de los Angeles Rodríguez Pérez.

VOCAL: María de las Mercedes Margarita Meijueiro Morosini.

SECRETARIO: Alejandro Ibarra Palos.

1er. SUPLENTE: Margarita Chávez Martínez.

2do. SUPLENTE: Imelda Velásquez Montes.

Sitio en donde se desarrolló el tema: INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN
MATERIALES

ASESOR DEL TEMA:



Dr. Alejandro Ibarra Palos.

SUSTENTANTE:



Wendy Flores Gómez.

“Cuando yo, un químico, contemplo una flor, me viene a la mente todo lo que habría que hacer para sintetizar la totalidad de los elementos que la componen. Y sé que no es natural que exista. Es un milagro.”

Albert Hoffman

A Tuly con todo mi amor y admiración.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por brindarme el honor de ser universitaria y pintar mi alma de azul y oro.

A mis padres Tomás y Tuly, por su apoyo no solo en mi carrera, sino a lo largo de toda mi vida.

A mi hermano Tommy por sus consejos y por su apoyo incondicional.

Agradezco a mi tutor el Dr. Alejandro Ibarra, por toda la paciencia y cariño dedicado al presente trabajo. Por su sinceridad, tesón y por brindarme su amistad también.

A la Dra. Ma.Elena Villafuerte por la gran ayuda prestada en todo momento y el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Al Dr. Federico González por sus sabias palabras.

A la I.Q. Leticia Baños por su asesoría en la parte de Difracción de Rayos X.

Al I.Q. Gerardo Cedillo por su colaboración en la parte de Resonancia Magnética Nuclear en estado sólido.

A mis amigos de la Facultad de Química por la alegría y cariño compartidos.

A mis compañeros del Instituto de Investigaciones en Materiales por sus consejos y agradable compañía.

A los jurados por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis.

A ti, quien quiera que seas, en donde sea que estés.

ÍNDICE

OBJETIVOS	1
INTRODUCCIÓN	2
I FUNDAMENTOS TEÓRICOS	
1. <i>Química del estado sólido</i>	4
1.1 Índices de Miller	6
2. <i>Características del LiAlO_2</i>	
2.1 Estructura del LiAlO_2	7
3. <i>Métodos de síntesis</i>	9
4. <i>Reacciones de intercambio</i>	10
4.1 Reacciones de intercambio iónico	11
4.2 Reacciones de intercambio protónico	12
5. <i>Caracterización</i>	
5.1 Resonancia Magnética Nuclear	12
5.1.1 Espectrometría RMN	14
5.2 Rayos X	16
5.2.1 Difracción de rayos X	20
5.2.2 Ley de Bragg	22
5.2.3 Difracción de rayos X por el método de polvos	23
6. <i>Usos del LiAlO_2</i>	
6.1 Celdas de combustible	24
6.1.1 Celdas de combustible de carbonatos fundidos.	25
6.2 Generador de tritio en reactores de fusión	28

II DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. <i>Síntesis de NaAlO₂</i>	
1.1 Por reacción en estado sólido	30
1.2 Rutas alternas de síntesis	31
1.3 Transición $\gamma \rightarrow \beta$ en el NaAlO ₂	32
2. <i>Síntesis de LiAlO₂</i>	
2.1 Por reacción en estado sólido	32
2.2 Por intercambio iónico	33
3. <i>Reacción de intercambio protónico</i>	
Con bromuro de amonio a reflujo en etanol	35
4. <i>Caracterización</i>	
4.1 Rayos X	37
4.1.1 Difracción de rayos X con calentamiento in situ	38
4.2 Resonancia Magnética Nuclear	38

III RESULTADOS

1. <i>Síntesis de NaAlO₂ por reacción en estado sólido y caracterización</i>	39
1.1 Rutas alternas para sintetizar NaAlO ₂ y caracterización	42
1.2 Transición $\gamma \rightarrow \beta$ en el NaAlO ₂	44
1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido	44
1.2.2 Difracción de rayos X con calentamiento in situ.	46
2. <i>Síntesis de aluminato de litio</i>	
2.1 Por reacción en estado sólido y caracterización	49
2.2 Por intercambio iónico y caracterización	51

3. <i>Reacciones de intercambio protónico</i>	53
3.1 En el β -NaAlO ₂ obtenido por reacción estado sólido y caracterización	54
3.2 En el β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico y caracterización	57
3.3 En el γ -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico y caracterización	59
3.4 En el γ -LiAlO ₂ obtenido por reacción en estado sólido y caracterización	62
IV CONCLUSIONES	66
PERSPECTIVAS	67
BIBLIOGRAFÍA	68
ÍNDICE DE TABLAS	70
ÍNDICE DE FIGURAS	71
ANEXO	74

OBJETIVO GENERAL

- Analizar los diferentes productos de la reacción de intercambio protónico en LiAlO_2 y NaAlO_2 , en función del método de obtención de dichos precursores.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Sintetizar los aluminatos de sodio, $\beta\text{-NaAlO}_2$ y $\gamma\text{-NaAlO}_2$, por reacción en estado sólido.
- Sintetizar los aluminatos de litio, $\beta\text{-LiAlO}_2$ y $\gamma\text{-LiAlO}_2$, tanto por reacción en estado sólido, como por intercambio iónico.
- Realizar el intercambio protónico en los aluminatos de litio y sodio obtenidos.
- Caracterizar los productos obtenidos.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la importancia de los materiales cerámicos ha ido en aumento. La investigación de éstos surge con la necesidad de sustituir los materiales que se usan actualmente por otros con ventajas superiores en cuanto a facilidad de obtención, propiedades diferentes, costos y de menor toxicidad.

Dentro de los materiales cerámicos encontramos al aluminato de litio, que juega un papel importante; entre sus usos, lo podemos encontrar como generador de tritio en los reactores de fusión y como matriz en las celdas de combustible de carbonatos fundidos, entre otras aplicaciones.

En éste trabajo se realizó el estudio comparativo del intercambio protónico en aluminatos de litio y en aluminatos de sodio obtenidos por diferentes métodos de preparación. Primero se presenta una explicación de la síntesis de los aluminatos y posteriormente se describen las reacciones que dan lugar al intercambio protónico.

Tanto los aluminatos de sodio, como los aluminatos de litio presentan diferentes polimorfos; siendo de nuestro interés las fases beta (estable a baja temperatura) y gamma (estable a alta temperatura). El aluminato de sodio en sus dos polimorfos, se obtuvo por reacción en estado sólido; mientras que el aluminato de litio se obtuvo por dos rutas, por reacción en estado sólido e intercambio iónico, ya que el aluminato de litio fase beta se obtiene por ésta última ruta.

Para llevar a cabo el intercambio iónico, se parte del aluminato de sodio sintetizado previamente y una sal de litio fundida (LiCl o LiNO_3). Con ésta técnica se busca sustituir los iones sodio por iones litio. El polimorfo obtenido dependerá de la temperatura de fusión de la sal utilizada; una temperatura baja favorecerá la formación de la fase beta y una temperatura alta la fase gamma. Las sales de litio utilizadas son cloruro de litio para la fase gamma, que tiene un punto de fusión de

614°C y nitrato de litio para la fase beta ya que su punto de fusión es mas bajo (261°C).

La reacción para el intercambio protónico se realizó con los diferentes aluminatos, tanto de litio como de sodio, obtenidos previamente; colocando las muestras con bromuro de amonio a reflujo en etanol. Lo anterior, con el fin de comparar los compuestos obtenidos por las distintas rutas de síntesis utilizadas.

La caracterización de los productos obtenidos se llevó a cabo por difracción de rayos-X por el método de polvos y por resonancia magnética nuclear de aluminio, hidrógeno y litio.

Los resultados obtenidos muestran que el mejor material para llevar a cabo la reacción de intercambio protónico es el aluminato de litio fase γ obtenido por estado sólido, siguiéndole el aluminato de sodio y por último los aluminatos de litio obtenidos por intercambio iónico. Todo ello, basándonos en los análisis de resonancia magnética nuclear.

I. FUNDAMENTOS TEORICOS

1. *Química del estado sólido*

La química del estado sólido estudia tanto la síntesis química, como la estructura y propiedades físicas de los sólidos.

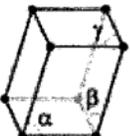
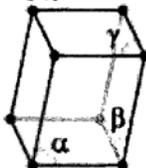
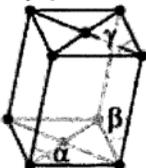
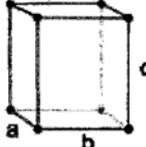
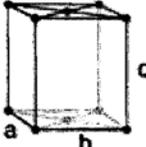
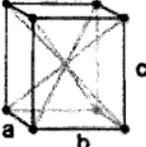
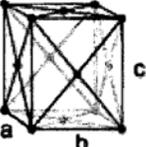
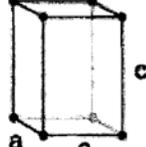
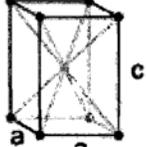
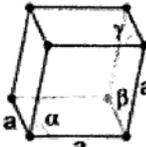
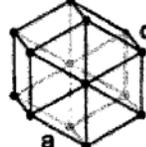
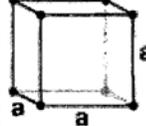
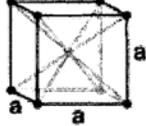
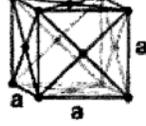
Todas las sustancias si se enfrían lo suficiente forman una fase sólida; los cuerpos sólidos están formados por átomos empaquetados por intensas fuerzas de interacción entre ellos. Los efectos de estas interacciones son responsables de las propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas de los sólidos.

Una característica importante de los sólidos es su estructura cristalina. Un cristal es un arreglo de átomos en tres dimensiones, este arreglo está representado por una repetición de unidades llamadas celda unitaria. La celda unitaria se define como la unidad más pequeña del cristal que se repite en todas direcciones. Hay cuatro tipos de celdas unitarias tridimensionales.

- P: celda unitaria primitiva.
- F: celda unitaria centrada en las caras.
- I: celda unitaria centrada en el cuerpo.
- A, B ó C: celda unitaria centrada en la cara.

En función de los parámetros de la celda unitaria, longitudes de sus lados (a,b,c) y ángulos que forman (α, β, γ), se distinguen 7 sistemas cristalinos.

Combinando los 7 sistemas cristalinos con las 4 diferentes tipos de celdas unitarias se generan 14 redes permitidas, que se conocen como redes de Bravais.

Sistema cristalino	Redes de Bravais			
Triclínico	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Monoclínico	P		C	
	$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 		$\alpha \neq 90^\circ$ $\beta, \gamma = 90^\circ$ 	
Ortorrómbico	P	C	I	F
	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 	$a \neq b \neq c$ 
	P	I		
	$a \neq c$ 	$a \neq c$ 		
Romboédrico (trigonal)	P			
	$\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$ 			
Hexagonal	P			
	$a \neq c$ 			
Cúbico	P	I	F	
				

1.1 Índices de Miller

Para poder identificar un sistema de planos cristalográficos, se les asigna un juego de tres números que reciben el nombre de índices de Miller. Los índices de un sistema de planos se indican genéricamente con las letras (h, k, l) . Como se observa en la Figura 1, los índices se deducen a partir de las intersecciones sobre los ejes cristalinicos del plano más próximo al origen. El origen de la celda se considera como el punto 0.

Los índices de Miller de un plano cristalográfico son los menores números enteros proporcionales a los recíprocos de las intersecciones del plano a los ejes cristalográficos, expresados en unidades del parámetro respectivo.

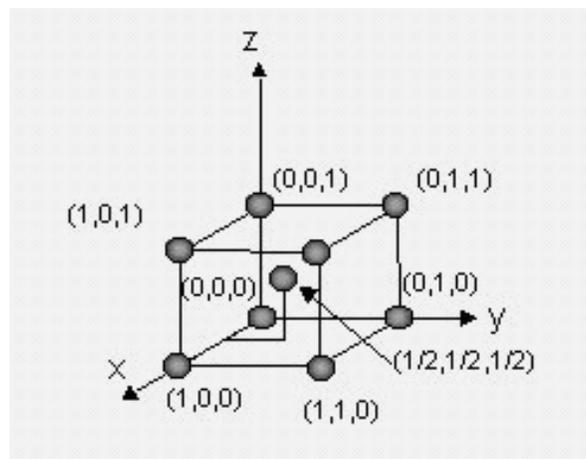


Figura 1 Representación de los índices de Miller.

Los índices de Miller se utilizan para caracterizar compuestos mediante técnicas de difracción, microscopía, espectroscopía, entre otras; ya que pueden relacionar las distancias interplanares con los ángulos de difracción y los parámetros de celda en un material cristalino.

2. Características del aluminato de litio

2.1 Estructura del LiAlO_2

El aluminato de litio (LiAlO_2) existe en tres diferentes formas cristalinas:

- El polimorfo α de alta densidad (3.40 g/cm^3) que es estable a baja temperatura, presenta una red cristalina trigonal con los siguientes parámetros de celda: $a = 2.801 \text{ \AA}$ y $c = 14.214 \text{ \AA}$ (representados en un sistema hexagonal) y en donde ambos cationes Li^+ y Al^{3+} se encuentran ocupando sitios octaédricos.
- El polimorfo γ de baja densidad (2.61 g/cm^3), estable a altas temperaturas, es tetragonal ($a = 6.169 \text{ \AA}$ y $c = 6.268 \text{ \AA}$) en donde ambos cationes, Li^+ y Al^{3+} se encuentran ocupando sitios tetraédricos.
- El polimorfo β estable, de densidad un poco mayor a la del polimorfo γ (2.689 g/cm^3). Presenta una estructura ortorrómbica, con parámetros de celda: $a = 5.283 \text{ \AA}$ y $c = 4.908 \text{ \AA}$, en donde ambos cationes se encuentran ocupando sitios tetraédricos.

Como ya se mencionó, en el polimorfo β cada catión ocupa un sitio tetraédrico y está asociado con cuatro átomos de oxígeno, teniendo un empaquetamiento del tipo **ABAB**, en donde **A** tiene un catión Li^+ ocupando el sitio tetraédrico y **B** tiene un catión Al^{3+} en ese mismo sitio.

Los polimorfos β y γ , tienen un empaquetamiento hexagonal de iones óxido con cationes distribuidos ocupando la mitad de los sitios tetraédricos.

En la Figura 2 se observa el arreglo de la celda unitaria, para el LiAlO_2 en su fase β y γ . En el polimorfo β es el siguiente: la capa con un catión Al^{3+} en el sitio tetraédrico (**B**) se encuentra localizada entre dos capas en las que el Li^+ ocupa el

sitio tetraédrico (**A**). Debido a éste arreglo se conforman tetraedros, en donde hay un átomo de oxígeno en cada vértice.

En el polimorfo γ , los cationes están distribuidos por igual entre las dos capas de sitios tetraédricos ordenados en ambas capas de átomos.

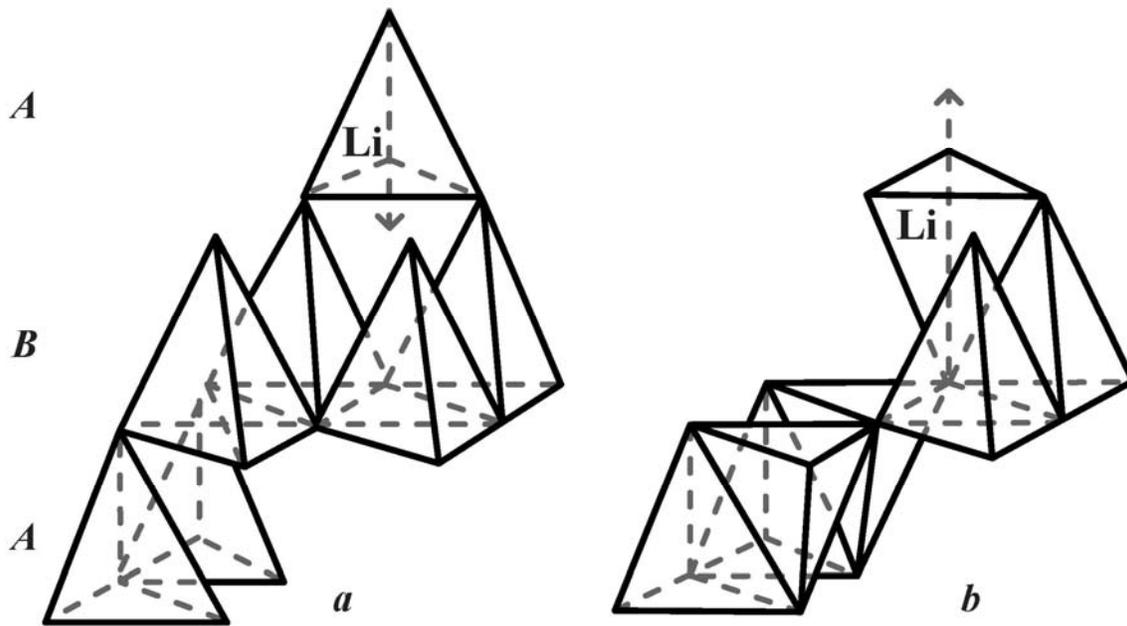


Figura 2 Relación estructural entre *a)* β - LiAlO_2 y *b)* γ - LiAlO_2 . **A** y **B** se refieren a la secuencia del empaquetamiento hexagonal.¹

De acuerdo a lo anterior, en la estructura de los polimorfos β los tetraedros comparten cada uno de los vértices con otros tres tetraedros y todos apuntan hacia arriba, mientras que en los polimorfos γ , los tetraedros comparten tanto caras como vértices, apuntando la mitad de los tetraedros hacia el lado opuesto de la otra mitad, es decir, unos apuntan hacia arriba y otros hacia abajo.

Se conoce que el polimorfo γ es el más estable, mientras que los polimorfos α y β se transforman a polimorfo γ a altas temperaturas. La temperatura a la que se lleva a cabo la transición de fase $\beta \rightarrow \gamma$ es alrededor de 900°C .²

Cuando se lleva a cabo la transición $\gamma \rightarrow \beta$, el átomo de Al que se encuentra en un sitio tetraédrico, “salta” a través de su base, para ocupar el sitio tetraédrico adyacente, conformando así la fase β .

3. Métodos de Síntesis de LiAlO_2

Existen varios métodos para sintetizar el aluminato de litio, siendo los más utilizados: reacción en estado sólido y sol-gel.

El método más común de preparación de materiales sólidos inorgánicos es por la reacción de los reactivos en estado sólido a altas temperaturas. Para la preparación de óxidos complejos generalmente los reactivos son molidos, compactados y calentados a altas temperaturas. El procedimiento de moler, compactar y calentar es repetido por lo general varias veces para lograr la fase deseada. Aunque el método presenta varias desventajas (largos tiempos de reacción, posible contaminación por la molienda o formación incompleta de fases), es ampliamente utilizado para la formación de cerámicos funcionales.

La reacción de estado sólido involucra una etapa de formación de núcleo y una de crecimiento de éste. La formación del núcleo requiere romper los enlaces de las estructuras cristalinas de los reactivos y la formación de nuevos enlaces en la fase deseada. Una vez formado un núcleo éste va aumentando de tamaño por la difusión de los iones involucrados.

Este método ha sido reportado por varios grupos³, mezclando una sal de litio y alúmina para posteriormente calentar la mezcla a altas temperaturas.

Kullberg⁴ preparó aluminato de litio gamma usando diferentes sales de litio y alúmina. Kinoshita⁵ también preparó aluminato de litio gamma mezclando alúmina con mezclas de carbonatos alcalinos o hidróxidos alcalinos. Becerril⁶ obtuvo el

aluminato de litio gamma y pequeñas cantidades de LiAl_5O_8 al calentar Li_2CO_3 y alúmina a 1000°C . Una de las conclusiones que tuvieron en común dichos grupos fue que la fase gamma del aluminato de litio solo se obtiene al trabajar a temperaturas por arriba de los 1000°C .

Otro método de obtención del aluminato de litio gamma utilizado recientemente es Sol-Gel, encontrándose que la morfología y sus propiedades térmicas dependen fuertemente del método de preparación.⁴

Kwon⁷ preparó aluminato de litio gamma mediante el método sol-gel, partiendo de alcóxidos de cadena larga como butóxido de litio y butóxido de aluminio. También probó otros precursores como polímeros, pero tomaba demasiado tiempo prepararlos sintetizándolos a temperaturas muy altas.

Se sabe que sólo el aluminato de litio gamma puede ser sintetizado por reacción en estado sólido a altas temperaturas, mientras que el aluminato de litio beta no puede sintetizarse por este método, el polimorfo beta se ha sintetizado por reacción de intercambio iónico a partir del NaAlO_2 y LiCl a una temperatura de 700°C .⁸ En ésta reacción se busca que los iones Li^+ reemplacen a los iones Na^+ , a una temperatura por arriba de la temperatura de fusión de la sal utilizada. Debido a que la diferencia de radios iónicos del Li^+ y Na^+ no es muy grande, es factible que esta reacción se lleve a cabo sin modificar la estructura del compuesto anfitrión.

4. Reacciones de intercambio

Una de las particularidades de los compuestos de inserción es que permiten la inserción/extracción de especies químicas mediante reacciones topotácticas reversibles, esto es, que la estructura del compuesto anfitrión no cambia notablemente durante los procesos de inserción ni de extracción de las especies químicas que entran o salen de la estructura. Esta característica, abre todo un

abranco de posibles aplicaciones para este tipo de compuestos, por ejemplo, si la especie química involucrada en las reacciones son iones, este tipo de compuestos se puede utilizar como conductor iónico o como electrolito sólido; a su vez es sabido que los electrolitos sólidos pueden encontrar aplicaciones en el campo de las celdas electroquímicas, tanto en baterías recargables de litio, como en baterías de combustible, por otra parte se pueden utilizar también en celdas de concentración de oxígeno, catalizadores, sensores, etc.

4.1 Intercambio Iónico

Es una ruta para obtener compuestos metaestables y fases nuevas derivadas de sistemas conocidos. El intercambio iónico más conocido es el que se lleva a cabo en medio acuoso y se ha estudiado extensamente en zeolitas, micas y algunas resinas. En estos materiales, la facilidad con que se realiza el intercambio iónico se debe a la presencia de canales interconectados o capas con la dimensión adecuada para permitir el transporte del ión. El intercambio entre cationes se puede llevar a cabo fácilmente a temperatura ambiente en soluciones acuosas o a la temperatura de la sal fundida.

La técnica de intercambio iónico, en nuestro caso tiene como fin, sustituir los iones Na^+ del aluminato por iones Li^+ . El método experimental es sencillo, el óxido inicial, en forma de pastilla, para facilitar el manejo, se coloca en un crisol, se añade una de las sales en cantidad suficiente para cubrir la pastilla y se introduce en el horno a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de la sal, hasta alcanzar el equilibrio. Una vez terminada esta etapa, se lava la pastilla con agua para eliminar la sal soluble.

El LiAlO_2 tiene una gran conductividad iónica a temperatura ambiente por lo que dicho material tiene varias aplicaciones. Este compuesto se preparó por reacción

de intercambio iónico partiendo de una β -NaAlO₂ con sales de litio fundidas a altas temperaturas.

Se han reportado algunos trabajos sobre dicha reacción, obteniendo muy buenos resultados ya que se comprobó mediante análisis químicos⁶ que los iones Li⁺ sustituyen a los iones Na⁺, gracias a que estos dos iones no tienen una gran diferencia en el tamaño de radio iónico, siendo estos: 0.59Å para Li⁺ y 0.99Å para Na⁺ en sitios tetraédricos⁹.

4.2 Intercambio Protónico

El interés en las reacciones de intercambio con protones (H⁺), se debe a que al efectuar esta reacción, es posible que se obtengan los correspondientes oxihidróxidos o bien en caso de que la hidrólisis resultara ser de tipo destructiva se podrían llegar a obtener óxidos amorfos de alta densidad superficial o materiales porosos, que podrían ser empleados en catálisis. Otra posibilidad es que se lleve a cabo una hidrólisis no destructiva en la que solo una parte de los iones sean intercambiados por hidrógeno.

Los reportes sobre intercambios protónicos en donde el litio es sustituido con hidrógeno (¹H), son escasos. Sin embargo, las reacciones de intercambio protónico son muy utilizadas en la industria.

5. Caracterización

5.1 Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopia de resonancia magnética nuclear o RMN, es una de las técnicas analíticas mas utilizada en la actualidad ya que proporciona información

estructural y estereoquímica de las moléculas. Se trata de una técnica no destructiva que tiene muchas aplicaciones en el campo de la química.

La resonancia magnética nuclear está basada en la medición de absorción de radiación de radiofrecuencia por un núcleo en un campo magnético fuerte. La absorción de la radiación hace que el espín nuclear se alinee o gire en dirección de mayor energía. Luego de absorber energía los núcleos reemitirán radiación en el rango de las radiofrecuencias y volverán al estado de energía más bajo.

El principio de RMN se basa en que los núcleos con número impar de protones, neutrones o ambos, tendrán un espín nuclear. Cuando un núcleo con un espín nuclear distinto de cero es ubicado en el campo magnético, el espín nuclear puede alinearse en la misma dirección o en dirección opuesta al campo. En la Figura 3 se observa que estas dos alineaciones de espín nucleares tienen diferentes energías. Un núcleo que posee su espín alineado con el campo (α espín) tendrá una energía más baja que cuando su espín está alineado en dirección opuesta al campo (β espín).

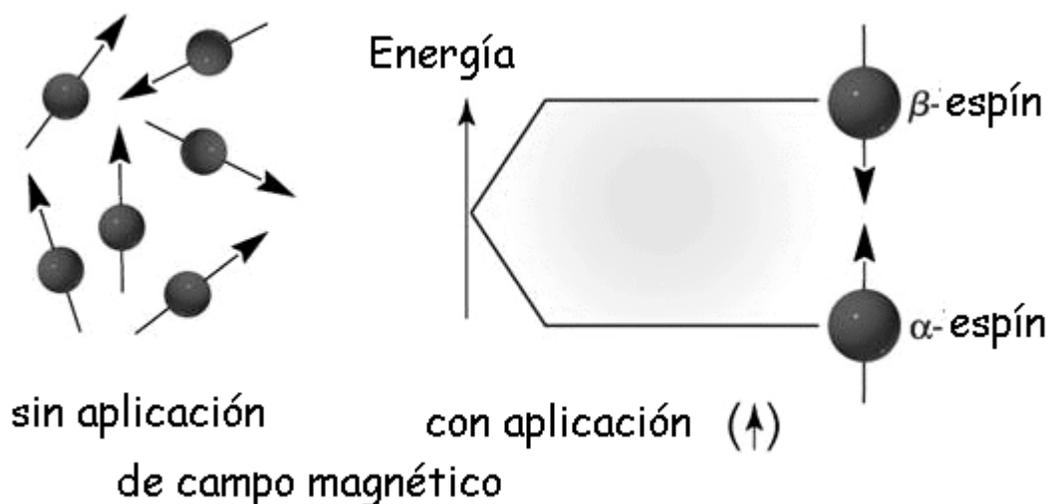


Figura 3 Principio de RMN.

La RMN en disolución es complementaria de la cristalografía de rayos-X ya que la primera permite estudiar la estructura tridimensional de los compuestos en fase líquido o disuelta en un cristal líquido, mientras que la cristalografía de rayos-X, como su nombre indica, estudia las moléculas en fase sólido.

La RMN puede utilizarse también para el estudio de muestras en estado sólido. Si bien, queda lejos de poder proporcionar con buen detalle la estructura tridimensional de un compuesto, como sucede en fase líquida.

En el estado sólido las moléculas están estáticas y no existe, como ocurre con las moléculas en disolución, un promedio de la señal de RMN por el efecto de la rotación térmica de la molécula respecto a la dirección del campo magnético. Las moléculas de un sólido están prácticamente inmóviles, y cada una de ellas experimenta un entorno electrónico ligeramente diferente, dando lugar a una señal diferente. Esta variación del entorno electrónico disminuye la resolución de las señales y dificulta su interpretación. Raymond Andrew fue uno de los pioneros en el desarrollo de métodos de alta resolución para resonancia magnética nuclear en estado sólido. Él fue quien introdujo la técnica de la rotación en el ángulo mágico Magic Angle Spinning (MAS) que permitió incrementar la resolución de los espectros de sólidos varios ordenes de magnitud. En MAS, las interacciones se promedian rotando la muestra a una velocidad de varios kilohertzios.

Alex Pines en colaboración con John Waugh revolucionaron también la RMN de sólidos introduciendo la técnica de la polarización cruzada que consigue incrementar la sensibilidad de núcleos poco abundantes.

5.1.1 El espectrómetro de resonancia magnética nuclear

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.

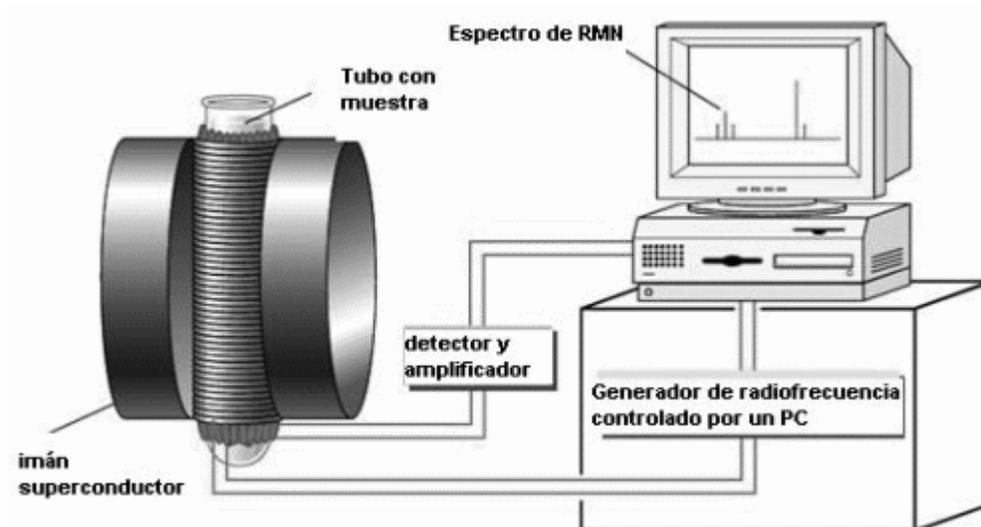


Figura 4 *Espectrómetro de RMN.*

Como se observa, el espectrómetro de RMN consta de cuatro partes:

- 1.- Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso.
- 2.- Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas.
- 3.- Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra.
- 4.- Una computadora y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

Para obtener un espectro de RMN, la muestra contenida en un recipiente, generalmente un tubo de vidrio (para muestras líquidas) y de óxido de zirconio (para muestras sólidas); se introduce en un campo magnético del aparato, el tubo se hace girar alrededor de su eje vertical; a continuación, se emiten las radiofrecuencias, para irradiar dicha muestra y con el fin de observar si se ha producido absorción necesitaremos un receptor de las mismas y un detector para comparar dichas radiaciones. Finalmente la computadora convierte las ondas observadas en un espectro de RMN interpretable.

La espectroscopia RMN es una de las herramientas más poderosas para analizar especies orgánicas e inorgánicas. También se ha comprobado que es útil para la determinación cuantitativa de especies de absorción.

5.2 Rayos X

Los rayos X fueron descubiertos en 1895 por el alemán Roentgen, se les dio ese nombre debido a su naturaleza desconocida. Se trata de una radiación electromagnética penetrante, con una longitud de onda menor a la luz visible, producida bombardeando un blanco metálico, con electrones de alta velocidad.

Son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10nm hasta unos 0.001nm. Cuanto menor es la longitud de onda de los rayos X, mayores son su energía y su poder de penetración. En el espectro electromagnético (Figura 5) se observa que los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta, se conocen como “rayos X blandos”; los de menor longitud de onda que están próximos a la zona de rayos gamma o incluso se traslapan con ésta, se denominan “rayos X duros”. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como “rayos X blancos”, para diferenciarlos de los “rayos X monocromáticos”, que tienen una única longitud de onda. Tanto la luz visible como los rayos X se producen por transiciones electrónicas. La luz visible corresponde a transiciones de electrones externos y los rayos X a transiciones de electrones internos.

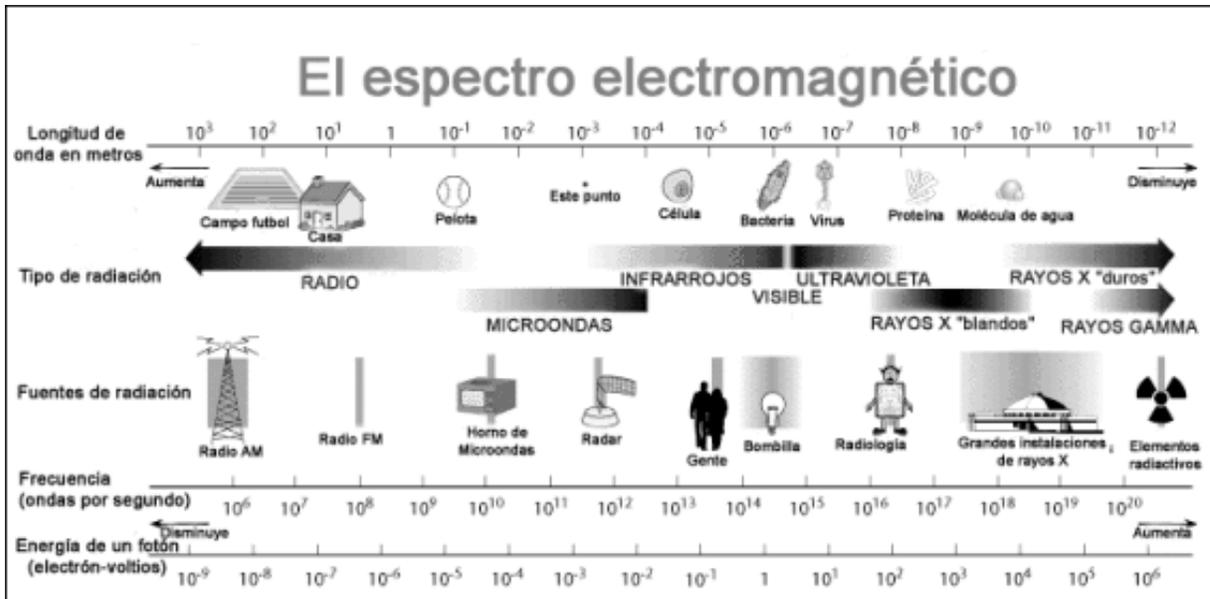


Figura 5 *Espectro electromagnético.*

Los rayos X se producen siempre que se bombardea el material con electrones de alta velocidad. La emisión de rayos X (Figura 6) sucede cuando el átomo emite un fotón energético al suplir la vacante de las capas donde los electrones fueron arrancados por la partícula incidente; produciendo una cascada de emisiones para suplir las vacantes subsecuentes al decaimiento de electrones a capas internas del átomo.

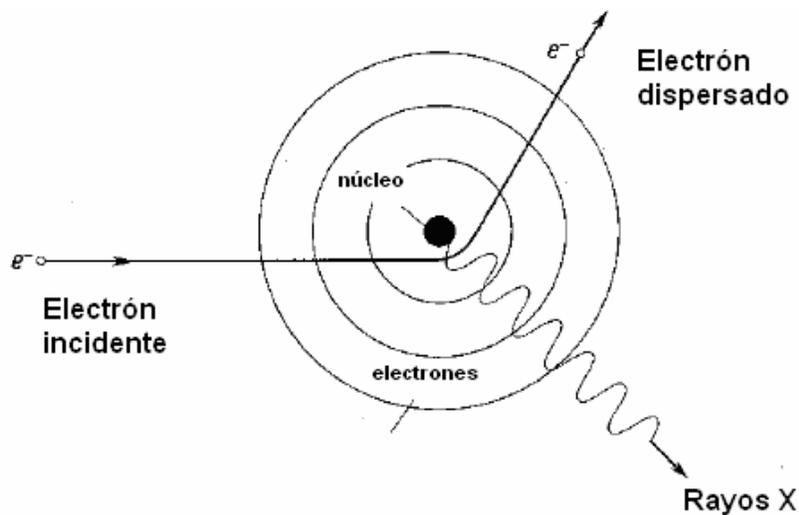


Figura 6 *Esquema de la emisión de Rayos X.*

La emisión de fotones de energía característica hará que el átomo retome su estado basal o nivel mas bajo de energía. La energía de los fotones emitidos cuando suplen las vacantes de capas inferiores es igual a la diferencia de energías de ionización de la capa correspondiente.

Los electrones de las capas superiores que suplen las vacantes son llamados electrones Auger. La energía del electrón Auger corresponde a la diferencia de energía de la transición electrónica primaria y la energía de ionización para la capa de la cual el electrón Auger fue emitido. Esos niveles de energía dependen del tipo de átomo y del ambiente químico en el cual el átomo estaba situado.

La siguiente figura muestra una transición Auger KLL . El primer electrón fue removido de la capa K . Un electrón L baja a ocupar la vacante y el exceso de energía es transferido a un segundo electrón L , el cual es emitido del átomo.

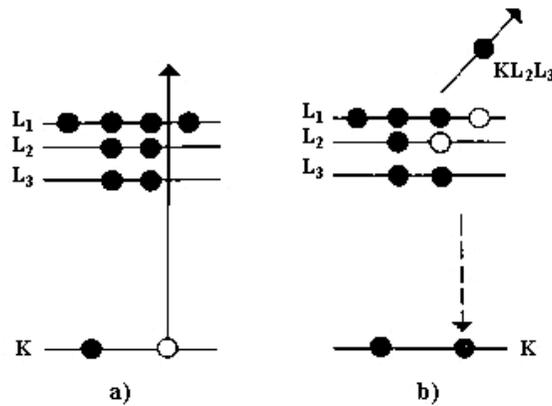


Figura 7 *Transición Auger.*

Según la mecánica cuántica, los electrones en el átomo se encuentran distribuidos alrededor del núcleo en gran variedad de niveles energéticos discretos, caracterizados por números cuánticos principales y de representación entera ($n=1, 2, 3, \dots$) o también llamados K, L, M, N, \dots respectivamente. Esto produce una gran variedad de fotones energéticos.

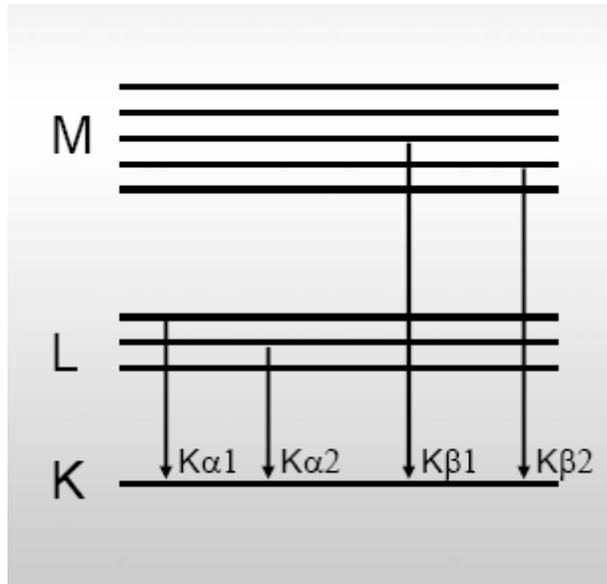


Figura 8 Representación de los niveles energéticos de electrones.

La probabilidad de que suceda una emisión de energía determinada depende sólo de las reglas de selección para llenar las vacantes, produciendo por ejemplo, para la capa K los fotones de energía K_{α} , K_{β} dependiendo de la capa desde donde se suple la vacancia, pasando lo mismo para las capas L, M,... como se muestra en la Figura 9.

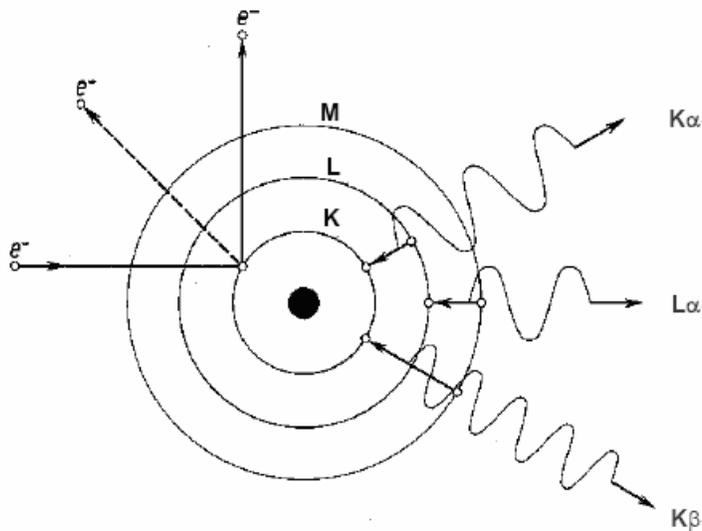


Figura 9 Transiciones entre niveles de energía.

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de ese haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X.

5.2.1 Difracción de Rayos X

El fenómeno de difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio, es decir, consiste en que un haz de rayos X incida sobre la muestra que se estudia.

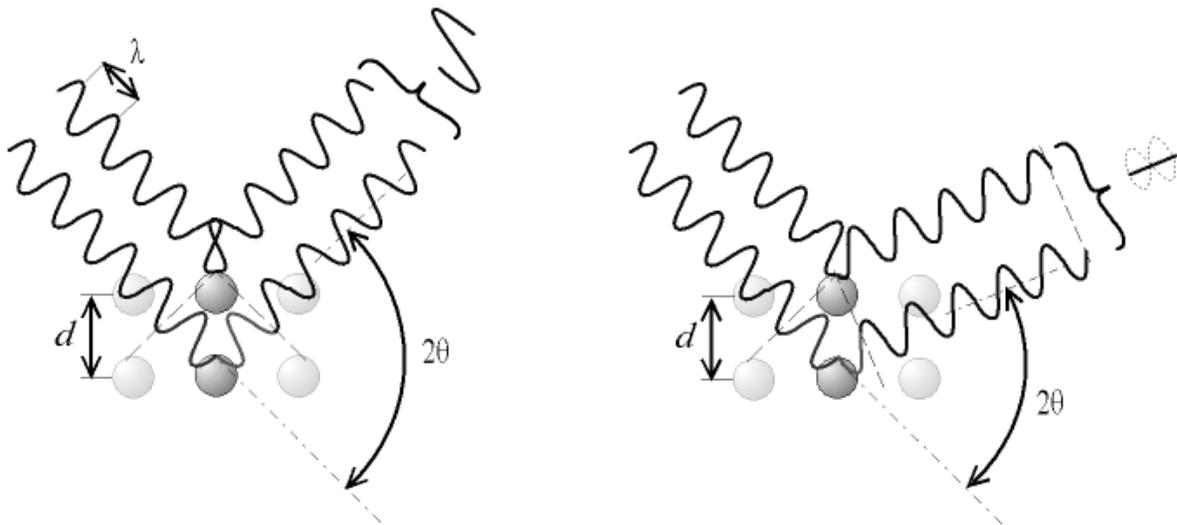


Figura 10 Representación de interferencia constructiva (izquierda) e interferencia destructiva (derecha).

Los tubos de rayos X son un dispositivo utilizado para generar éste tipo de radiación. Consisten en una ampolla de vidrio en cuyo interior se ha generado un vacío del orden de 10^{-7} mm de Hg. En el interior de éste tubo hay un cátodo, formado por un filamento, y un ánodo. Éste último es una placa metálica que se encuentra frente al filamento, recibe también el nombre de placa o anticátodo.

Para obtener la radiación X, se calienta el cátodo (lo que emite electrones) y entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial de varios miles de voltios. El alto voltaje provoca que los electrones viajen hacia el ánodo. Al incidir los electrones sobre la superficie de la muestra, los átomos alcanzan un nivel de excitación que provoca que emitan radiación en todas direcciones. De la energía total de los electrones generados únicamente una pequeña fracción, inferior al 1%, se convierte en rayos X y el resto en energía térmica.

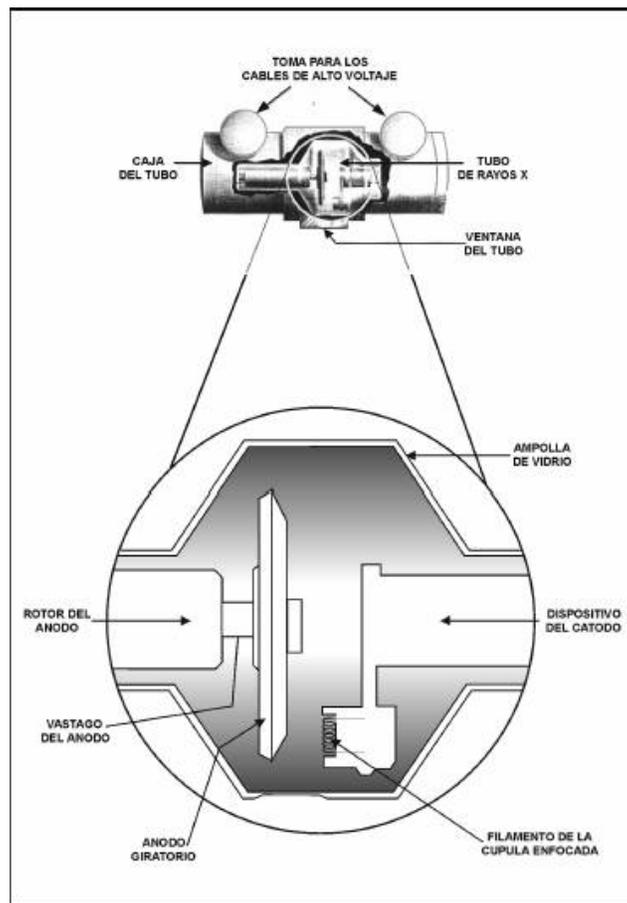


Figura 11 *Esquema de tubo de rayos X moderno.*

Algunas aplicaciones de la difracción de rayos X son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, así como cálculos de la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de parámetros de red.

5.2.2 Ley de Bragg

La ley de Bragg, como se muestra en la siguiente figura permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias, ya que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (material cristalino).

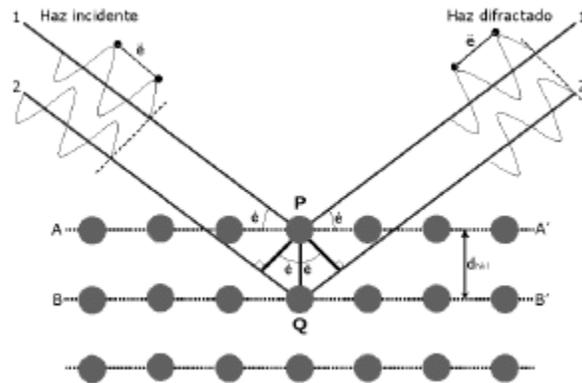


Figura 12 Representación de la ley de Bragg.

Cuando los rayos X con una longitud de onda conocida inciden sobre una muestra en forma de polvo, el haz de rayos X se difracta a un ángulo específico en relación con el haz incidente. Para que la difracción ocurra, los haces de rayos X dispersados deben estar en fase. De otra manera, ocurre una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente nada. En la interferencia constructiva, la diferencia en la longitud de onda de la trayectoria entre los haces de rayos X adyacentes es algún número entero de longitudes de onda de radiación.

Esta condición se expresa con la ley de Bragg :

$$n\lambda = 2 d \text{ sen } \theta$$

donde:

n es un número entero

λ es la longitud de onda de los rayos X

d es la distancia interplanar

θ es el ángulo de difracción

5.2.3 Difracción de rayos X por el método de polvos

Este método es la única técnica de difracción que se puede aplicar para identificar cualitativamente los elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un monocristal. Al utilizar ésta técnica se obtiene un espectro que muestra las distintas fases cristalinas que la componen, así como su orientación. Dicho espectro recibe el nombre de difractograma y consta de una serie de máximos de intensidad distribuidos en función de valores angulares.

Para la identificación de compuestos cristalinos, se utiliza el *Powder Diffraction file (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, USA)*, conocido como el archivo que contiene los difractogramas de cerca de 35 mil materiales.

En sus índices, los materiales se clasifican de acuerdo a sus picos más intensos, además proporciona los valores en forma decreciente de las distancias interplanares de las líneas de difracción, las correspondientes intensidades relativas y los índices de Miller de cada una de ellas. También proporciona parámetros cristalográficos, algunas propiedades físicas del compuesto, fórmula, nombre químico e información bibliográfica.

6. Usos del aluminato de litio

6.1 Celdas de combustible

La primera celda de combustible fue construida en 1839 por Sir William Grove, un juez y científico galés que demostró que la combinación del hidrógeno y oxígeno generaba electricidad además de agua y calor. El interés por las celdas surgió hacia el comienzo de 1960, para proporcionar electricidad y agua a las naves espaciales Gemini y Apollo.

Hoy en día, la aplicación espacial ya no es la única de tipo práctico ya que las celdas han alcanzado una etapa tecnológica que les permite competir con más tecnologías convencionales de generación eléctrica, ofreciendo grandes ventajas sobre ellas.¹⁰

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que transforma la energía química directamente en energía eléctrica sin la intervención de un ciclo térmico y con reducido impacto ambiental. Puede generar electricidad combinando hidrógeno y oxígeno electroquímicamente sin ninguna combustión (Figura 13). Una ventaja de estas celdas es que no se agotan en tanto se les provea de combustible. La manera en que operan es mediante una celda electroquímica que tiene dos electrodos, un ánodo y un cátodo separados por un electrolito. El oxígeno proveniente del aire pasa sobre un electrodo y el hidrógeno gas pasa sobre otro. El hidrógeno es ionizado en el ánodo perdiendo un electrón, una vez que el hidrógeno se haya oxidado, el protón y el electrón van por diferentes caminos migrando hacia el cátodo. El protón migra a través del electrolito mientras que el electrón migra por un material conductor externo. Al llegar al cátodo donde ocurre la reacción de reducción, el oxígeno gas gana electrones para así formar agua con el hidrógeno oxidado (protones).

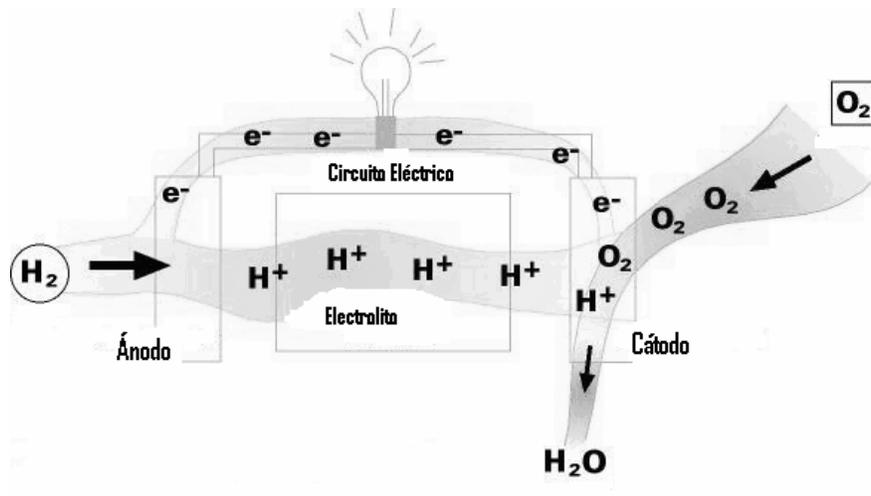


Figura 13 Principio de operación de una celda de combustible.

6.1.1 Celdas de combustible de carbonatos fundidos

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC por sus siglas en inglés, Molten Carbonate Fuel Cells) es uno de los métodos más eficientes para la producción de energía eléctrica, por lo que han tenido un gran desarrollo en nuestros días utilizándose en prototipos de plantas nucleares.¹¹

Las celdas de combustible de carbonatos fundidos, utilizan como electrolito una mezcla de carbonatos fundidos, consumen combustibles base carbón, incluyendo CO y biocombustibles. La composición del electrolito varía, por lo general es una solución líquida de carbonato de litio (Li_2CO_3), carbonato de potasio (K_2CO_3) y/o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Este electrolito es suspendido en una matriz hecha de un material cerámico poroso, aislante y químicamente inerte, siendo éste el γ - $LiAlO_2$.

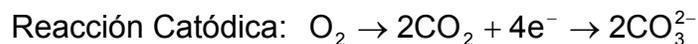
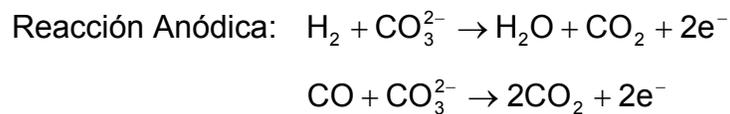
La temperatura de operación de estas celdas es de alrededor de $650^\circ C$, lo que permite la reformación del combustible (extracción del hidrógeno contenido en hidrocarburos) dentro de la propia celda. Debido a esta alta temperatura, los

catalizadores de metales nobles no son requeridos para los procesos electroquímicos de oxidación y reducción en la celda de combustible.

Las altas temperaturas de operación tienen una gran ventaja, implican mayores eficiencias y la posibilidad de usar mas tipos de combustibles y catalizadores menos costosos, ya que las reacciones para romper los enlaces entre los carbonos de hidrocarburos de cadenas mas largas ocurren más rápido a medida que la temperatura aumenta.

Otra ventaja es su elevada eficiencia, cercana al 60% y que puede llegar al 80% si el calor de desperdicio es reutilizado. Además, son menos propensas al monóxido de carbono que las celdas de combustible que operan a bajas temperaturas.

Las reacciones que ocurren dentro de una celda de combustible de carbonatos fundidos, son las siguientes:



El proceso anódico involucra una reacción entre el hidrógeno y los iones CO_3^{2-} desde el electrolito el cual produce agua y CO_2 , mientras los electrones se mueven hacia al ánodo. El proceso catódico combina oxígeno y CO_2 desde el vapor oxidante con electrones del cátodo para producir iones CO_3^{2-} , los cuales entran al electrolito. La necesidad por CO_2 en el vapor oxidante requiere un sistema para recolectar este gas desde el ánodo y mezclarlo con el vapor de alimentación del cátodo.

El γ -LiAlO₂, como se mencionó anteriormente, es el material utilizado para hacer la matriz, ya que funciona como aislante electrónico y comunicador iónico de CO₃²⁻ entre los electrodos. La matriz es un plato poroso, el cual contiene los carbonatos fundidos, sólidos a temperatura ambiente y semejante a una pasta a una temperatura de 650°C a la cual son corrosivos y la degradación de los componentes de la celda ocurre fácilmente.¹²

El aluminato de litio es uno de los materiales que se usa comúnmente para hacer la matriz de la celda ya que tiene una alta resistencia a la corrosión en carbonatos fundidos.

En los últimos años se ha observado que el γ -LiAlO₂ sufre cambios en el tamaño de poro, consecuencia de la transformación alotrópica a la fase α -LiAlO₂ durante el funcionamiento de la celda de combustible, ya que estas dos fases tienen densidades distintas.¹³

El aluminato de litio (LiAlO₂) tiene 3 formas alotrópicas, α , β y γ . Que tienen estructuras hexagonal, ortorrómbica y tetragonal respectivamente. Siendo el γ -LiAlO₂ el polimorfo más estable, los polimorfos α y β se transforman a fase γ a altas temperaturas. La densidad del polimorfo α es 3.40 g/cm³, mayor que la densidad del polimorfo γ siendo esta 2.61 g/cm³.¹⁴ Con estos datos podemos observar que el aluminato de litio fase γ es más poroso que polimorfo α , por lo que esta transición y las consecuencias que trae consigo ha sido objeto de estudio debido a su importancia en las celdas de combustible de carbonatos fundidos.

Se han realizado algunas investigaciones sobre el cambio de fase del aluminato de litio en las celdas de carbonatos fundidos. Tomimatsu¹⁵ encontró que el comportamiento del α -LiAlO₂ es diferente al comportamiento del γ -LiAlO₂ en la matriz. Veringa¹⁶ estudió también el comportamiento del γ -LiAlO₂ bajo las condiciones de este tipo de celdas y encontró que el tamaño de partícula es estable en carbonatos fundidos con Li⁺ ó K⁺ y bajo una alta presión parcial de CO₂.

Sotouchi¹⁷ dio una explicación sobre el comportamiento del γ -LiAlO₂ diciendo que el tamaño de partícula era constante. Takizawa y Hagiwara¹¹ investigaron el efecto de ciertos factores que afectan el tamaño de partícula y la transformación de fase. Veringa¹⁶ hizo un modelo teórico en el cual relaciona la inestabilidad y el arreglo de las partículas a altas temperaturas, pero no realizó más pruebas experimentales para confirmar la parte teórica.

6.2 Generación de tritio (³H) en reactores de fusión

La fusión nuclear es posiblemente la fuente alterna de energía más prometedora en la actualidad. Entre las líneas de investigación que se realizan se encuentra la de obtener materiales adecuados para los componentes de los reactores de fusión.

Se conoce por fusión nuclear el proceso por el que dos núcleos ligeros se funden dando lugar a un núcleo más pesado, emitiendo en el proceso una cierta cantidad de energía, ya sea en forma de calor o como energía cinética de algún otro producto de la reacción, como lo son el protón o el neutrón.

Conseguir una reacción de fusión no es fácil, ya que es necesario que los dos núcleos que van a fusionarse que están cargados positivamente, se acerquen venciendo su mutua repulsión electrostática. Tienen, por ello, que acercarse a gran velocidad, lo que implica que estas reacciones se lleven a cabo a altas temperaturas, las cuales dependen de los núcleos de que se trate. A estas temperaturas, los átomos pierden todos sus electrones, con lo que el combustible está formado de una sopa de iones y electrones que se conoce como plasma, que constituye el cuarto estado de la materia.

Las reacciones de fusión entre dos isótopos de hidrógeno, deuterio (D) y tritio (T), constituyen la base para un reactor de fusión ya que otras reacciones de fusión se

llevan a cabo a temperaturas más elevadas. El deuterio es un isótopo existente en la naturaleza, no radioactivo, que se puede extraer del agua (como media hay 35 g de deuterio por metro cúbico de agua). El tritio no se encuentra en forma natural en la Tierra, pero se genera en el reactor a partir del litio. Cada reacción produce una partícula alfa (α) es decir, un núcleo de helio y un neutrón de alta energía.

Los neutrones se escapan del plasma y son frenados en una capa o envoltura llamada manto fértil, que rodea el plasma. En este manto, el litio se transforma en tritio, el cual se recupera y se inyecta de nuevo en la cámara de vacío como combustible, y el calor generado por los neutrones puede ser utilizado también.

El manto que tiene contacto con el plasma, además de recubrir al reactor, su función es extraer energía, proporcionando el medio para que se genere tritio por medio de una reacción nuclear y convertir la energía en calor. Por lo que el aluminato de litio cumple con las características necesarias, ya que es resistente a altas temperaturas, tiene bajo número atómico para evitar efectos de impureza, es un material que se obtiene fácilmente y es barato.

II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Síntesis de NaAlO_2

1.1 Por reacción en estado sólido

El aluminato de sodio se sintetizó por reacción en estado sólido, pesando proporciones estequiométricas del óxido y carbonato utilizados (Al_2O_3 y Na_2CO_3). Para ésta reacción se utilizaron reactivos Aldrich con una pureza de 99.9 y 99.999% respectivamente.

El carbonato de sodio se trató térmicamente previo a realizar la reacción; metiéndolo a la estufa a 100°C durante un día, con el fin de eliminar el agua adsorbida en la superficie del material, ya que se trata de un compuesto higroscópico.

Los precursores (Al_2O_3 y Na_2CO_3) se mezclan durante un tiempo aproximado de 30 minutos, moliéndolos en un mortero de ágata, agregando acetona para facilitar el mezclado. Una vez evaporada la acetona y observando que la mezcla es homogénea, se coloca en un crisol de platino y se introduce en la mufla para llevar a cabo los tratamientos térmicos.

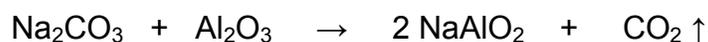
Para obtener el polimorfo γ se lleva a cabo un tratamiento térmico a 700°C durante 4 horas, para descarboxilar la muestra; una vez transcurrido ese tiempo, la mezcla se saca de la mufla y se muele de nuevo, ésta vez, sin agregar acetona. Posteriormente se le da otro tratamiento térmico a 1050°C durante 5 días.

Para obtener el polimorfo β , estable a bajas temperaturas, se sigue el mismo procedimiento a 700°C por 4 horas, molienda, y un tratamiento de 1050°C por un día, luego se baja la temperatura a 500°C durante 3 horas y posteriormente 400°C manteniéndola así durante 3 días.

El enfriamiento que se le dé a la muestra también depende del polimorfo buscado. Para la fase γ el enfriamiento debe ser brusco en hielo, esto es, se saca el crisol rápidamente de la mufla y se sumerge hasta los bordes en un recipiente con hielo, este paso debe realizarse con cuidado para evitar que le entre agua al crisol. Dicho enfriamiento debe realizarse lo más rápido posible para mantener la fase gamma.

La fase β debe tener un enfriamiento lento, bajando poco a poco la temperatura hasta llegar a temperatura ambiente. El enfriamiento se realizó partiendo de 400°C, posteriormente 200°C, 100°C y 25°C.

La reacción que se lleva a cabo es:



Es importante cuidar la temperatura para la obtención de fases, ya que la transición de fases $\beta \rightarrow \gamma$ se lleva a cabo a 470°C.

1.2 Rutas alternas de síntesis

La primera reacción fue utilizando nitrato de aluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ y carbonato de sodio $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ como precursores. Estos se molieron durante 30 minutos aproximadamente, obteniéndose una consistencia pegajosa. La muestra se colocó en un vidrio de reloj y se metió en la estufa a una temperatura de 100°C, para secarla y de ésta manera poder manejarla fácilmente, una vez que la muestra se había secado, se colocó en un crisol de platino para llevar a cabo el tratamiento térmico a 450°C durante 3 días. El producto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X por el método de polvos. La reacción propuesta es la siguiente:



Otra ruta propuesta es una reacción a partir de acetatos. Utilizando como precursores acetato de sodio [Na(CH₃COO)] e hidroxidiacetato de aluminio [(CH₃COO)₂AlOH], se molieron en un mortero de ágata durante 30 minutos aproximadamente, sin agregar acetona, es decir, se molieron en seco. Posteriormente la mezcla se colocó en un crisol de platino y se realizó el tratamiento térmico a 400°C durante 3 días. El producto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X por el método de polvos. La reacción propuesta es:



1.3 Transición $\gamma \rightarrow \beta$ en el NaAlO₂

Al haber realizado la síntesis del aluminato de sodio por reacción en estado sólido repetidas veces, se observó que el polimorfo gamma, sufre una transición de fase por debajo de los 470°C, es decir, se convierte en fase beta, lo cual logró confirmarse mediante un estudio de calorimetría diferencial de barrido, y difracción de rayos X con calentamiento *in situ*.

2. Síntesis de LiAlO₂

El aluminato de litio se sintetizó por dos vías, siendo éstas: reacción en estado sólido y por intercambio iónico a partir del aluminato de sodio.

2.1 Por reacción en estado sólido

Para la síntesis por ésta vía, se partió al igual que el aluminato de sodio, de los óxidos y carbonatos correspondientes. Utilizando para ésta reacción Li₂CO₃ y Al₂O₃. En ésta reacción también se calentó previamente el carbonato de litio a 100°C durante un día, para eliminar el agua adsorbida y de ésta manera lograr una reacción estequiométrica.

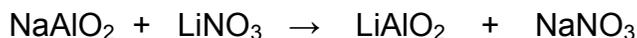
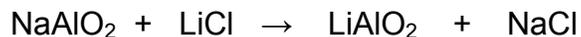
Las sales precursoras se mezclaron en un mortero de ágata durante un tiempo aproximado de 30 minutos agregando acetona, una vez que se forma una mezcla homogénea y no queda rastro alguno de la acetona, la mezcla se coloca en un crisol de platino y se llevan a cabo los tratamientos térmicos. Siendo el primero a 700°C durante 4 horas para descarboxilar la muestra, pasado éste tiempo la muestra se saca de la mufla y se muele para llevar a cabo el segundo tratamiento a 1050°C, manteniendo la temperatura durante 2 días. El enfriamiento debe ser brusco, sacando el crisol rápidamente de la mufla y sumergiéndolo en un baño de hielo. Esta síntesis solo resulta para la obtención del polimorfo γ , ya que el polimorfo β no puede obtenerse por reacción en estado sólido.

La reacción utilizada es:



2.2 Por intercambio iónico

La técnica de intercambio iónico se utilizó en éste trabajo con el fin de sustituir los iones Na^+ por iones Li^+ . Para llevar a cabo ésta reacción, se utilizaron pastillas del aluminato de sodio sintetizado previamente, lo que facilitó el manejo de la muestra. El intercambio iónico se realizó con dos diferentes sales de litio (LiCl y LiNO_3) y la temperatura del tratamiento térmico depende de la temperatura de fusión de la sal que está relacionada al polimorfo que se quiere obtener. Las reacciones que se llevaron a cabo son las siguientes:



Como ya se mencionó, las sales utilizadas son LiCl y LiNO₃, que tienen los siguientes puntos de fusión:

Tabla I *Puntos de fusión de las sales de litio empleadas en el intercambio iónico*

Sal	Punto de fusión (°C)	Polimorfo a obtener
LiNO ₃	261	β
LiCl	614	γ

La sal de menor temperatura de fusión se utiliza para el polimorfo β y la de temperatura mayor para el polimorfo γ.

Las pastillas de aluminato de sodio se prepararon pesando 0.4 gramos de muestra, colocándola dentro de una matriz de 13mm de diámetro en una prensa hidráulica, ejerciendo una presión de 5 toneladas métricas durante 60 segundos.

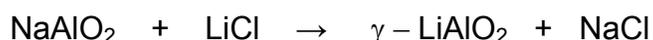
En un crisol de platino se coloca una cama de LiNO₃ ó LiCl (dependiendo del polimorfo que se desee obtener); sobre la que se depositan dos pastillas del aluminato de sodio y se cubren con la misma sal, LiNO₃ para obtener la fase β y LiCl para obtener la fase γ.

El cloruro de litio (punto de fusión 614°C) se utiliza cuando se quiere obtener un aluminato de litio fase γ, por lo cual, la temperatura a la que se realizó esta reacción fue de 700°C. Esta temperatura esta por arriba del punto de fusión del LiCl, lo que facilita la difusión de la sal de litio en el aluminato de sodio, además de estar muy por encima de la temperatura de transición γ – β, con lo que se estabiliza la fase gamma.

El enfriamiento se realizó bruscamente para mantener la fase, sacando el crisol de la mufla y sumergiéndolo hasta los bordes en un recipiente con hielo. Una vez que se enfrió la muestra, se filtró al vacío mientras se lavó varias veces con agua deionizada, este procedimiento se lleva a cabo con el fin de eliminar la sal formada

(NaCl), quedando en el papel filtro el aluminato de litio. La muestra se colocó dentro de la estufa a 100°C para secarla. Posteriormente se molió y se caracterizó.

La reacción llevada a cabo es la siguiente:



Para obtener el aluminato de litio fase β se utiliza como sal LiNO_3 , ya que su temperatura de fusión es de 261°C. Esta reacción se lleva a cabo a 300°C, una temperatura baja en la que se favorece la obtención de la fase β .

El enfriamiento se realizó bajando la temperatura lentamente hasta llegar a temperatura ambiente. Una vez que la muestra se enfrió, se filtró y se lavó utilizando el procedimiento descrito anteriormente para el caso del intercambio con LiCl . En este caso las aguas de lavado contienen NaNO_3 ; la muestra se secó a 100°C en la estufa. Posteriormente se molió y se caracterizó.

La reacción llevada a cabo es la siguiente:



3. Reacción por intercambio protónico con bromuro de amonio a reflujo en etanol.

Las reacciones de intercambio protónico se realizaron con muestras distintas, tanto de sodio como de litio, siendo éstas: $\beta\text{-NaAlO}_2$ y $\beta\text{-LiAlO}_2$ obtenidos por estado sólido; $\beta\text{-LiAlO}_2$ y $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenidos por intercambio iónico. Todo esto con el fin de encontrar que ruta favorece el intercambio protónico. La caracterización de los productos se realizó por difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear.

Para llevar a cabo el intercambio protónico la técnica utilizada es con bromuro de amonio a reflujo en etanol.

Para el aluminato de sodio fase beta, se pesaron 0.5018g del aluminato, se colocó en un matraz bola agregando 2.0501g de bromuro de amonio y 25ml de etanol. Posteriormente se montó un equipo de reflujo y se dejó la reacción toda la noche. Al desmontar el equipo, la muestra se decantó y se realizaron lavados con etanol caliente con el fin de eliminar el exceso de bromuro de amonio. El producto se secó colocándolo en la estufa a 100°C y se caracterizó mediante difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H y ^{27}Al .

Para el $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por reacción en estado sólido. El procedimiento experimental es el mismo; se puso a reflujo en etanol pesando 0.5292g de muestra y 2.0233g de bromuro de amonio. El producto se lavó con etanol caliente y se secó para posteriormente caracterizarlo por difracción de rayos X y RMN de ^{27}Al , ^7Li e ^1H .

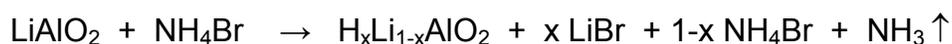
Para el compuesto $\beta\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico; se realizó el intercambio protónico de la misma manera, pesando 0.2510g de aluminato de litio y agregando 1.0357g de bromuro de amonio, a reflujo en etanol. El producto se secó calentándolo a 100°C en la estufa y se caracterizó por difracción de rayos X y RMN de ^{27}Al , ^7Li e ^1H .

Para llevar a cabo el intercambio protónico del $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico, se pesaron 0.2527g del aluminato y 1.0991g de bromuro de amonio, se pusieron a reflujo en etanol durante una noche. El producto se lavó varias veces con etanol caliente y se secó metiéndolo en la estufa a 100°C. Posteriormente se caracterizó por difracción de rayos X y RMN de ^{27}Al , ^7Li e ^1H .

En caso de que el intercambio protónico sea total, se lleva a cabo la siguiente reacción, la primera para los compuestos que contengan litio y la segunda para compuestos que contengan sodio.



En caso de que el intercambio protónico sea parcial, se lleva a cabo la siguiente reacción, la primera para los compuestos que contengan litio y la segunda para compuestos que contengan sodio.



4. Caracterización

4.1 Difracción de rayos X

La caracterización de los compuestos obtenidos se realizó utilizando la técnica de difracción de rayos X, por el método de polvos, en un difractómetro Bruker D8 Advance con radiación $K\alpha$ de cobre y monocromador secundario de grafito. El intervalo angular fue de 2 a 70° en 2θ con un paso de 0.01° y un tiempo de 0.6 segundos por paso.

Los compuestos a analizar se colocaron en un portamuestras de vidrio, deslizando un portaobjetos para compactar la muestra con el fin de obtener una superficie plana. El portamuestras con el polvo en el plano de difracción se coloca en el difractómetro y se caracteriza.

4.1.1 Difracción de rayos X con calentamiento *in situ*

Para los experimentos de difracción de rayos X con calentamiento *in situ*, se utilizó un difractómetro Siemens D5000 con cámara de temperatura, radiación $K\alpha$ de Cu y monocromador secundario de grafito. Las condiciones de voltaje y corriente fueron: 35 KV y 30 mA; para la obtención del difractograma se tomó un paso angular de 0.02° y tiempo de 0.6s por paso. Para aumentar la temperatura de la muestra, se empleó una platina de calentamiento de platino; la temperatura inicial fue de 300°C y se aumentó hasta 700°C , tomando un difractograma cada 25°C .

4.2 Espectrómetro de Resonancia Magnética Nuclear

Los estudios de resonancia magnética nuclear se llevaron a cabo en un espectrómetro Bruker Avance 400. El campo magnético empleado fue de 9.3 Tesla. Para RMN de ^1H se empleó una frecuencia de 400 MHz, mientras que para ^7Li fue de 155 MHz y para ^{27}Al de 104 MHz y en todos los casos, un “ángulo mágico” de 54.7° .

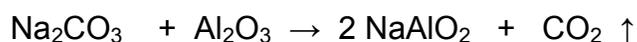
Para realizar la caracterización por RMN, la muestra primero debe molerse en un mortero de ágata con el fin de homogeneizar el tamaño de partícula; posteriormente se empaqueta en un rotor de óxido de zirconio de 4mm de diámetro y se realiza el análisis.

III. RESULTADOS

1. Síntesis de NaAlO_2 por reacción en estado sólido y caracterización.

Se sintetizó por el método de reacción en estado sólido, pesando una proporción estequiométrica de Na_2CO_3 y Al_2O_3 ; se mezcló en un mortero de ágata, utilizando acetona como vehículo para mejorar el homogeneizado. Una vez que ésta se evaporó, la mezcla se colocó en un crisol de platino, para llevar a cabo los tratamientos térmicos en hornos eléctricos.

La reacción de síntesis es la siguiente:



Para obtener la fase γ , estable a altas temperaturas, se realizó un enfriamiento brusco, sumergiendo el crisol hasta los bordes en un recipiente con agua y hielos. Para obtener la fase β , estable a bajas temperaturas, se dejó enfriar el compuesto lentamente, bajando la temperatura poco a poco, hasta llegar a la temperatura ambiente.

Después de sintetizados los compuestos, se caracterizaron por difracción de rayos X, en los difractogramas se observaron impurezas en algunos de los compuestos, así también como en algunos casos mezcla de las fases β y γ , por lo que se trataron térmicamente repetidas veces con el fin de purificarlos. Los tratamientos térmicos constan en calentar nuevamente la muestra, a 1050°C dándole un enfriamiento brusco para la obtención de la fase gamma y a 400°C para la fase beta.

Se presentan los aluminatos de sodio sintetizados, el polimorfo del que se trata, el número de tratamientos térmicos dados a la muestra para purificarla y algunas observaciones.

Tabla II Resultados de aluminatos de sodio sintetizados.

Compuesto	NaAlO ₂ β ó γ	Tratamientos térmicos	Resultados
A1	γ	6	Fase γ + impurezas
A2	β	--	Fase β y γ + Al ₂ O ₃
A3	γ	5	Fase γ y β
A4	β	3	Fase β
A5	β	1	Fase β + impurezas
A6	γ	1	Fase β y Al(OH) ₃
A7	γ	2	Fase β , Al(OH) ₃ + impurezas
A8	γ	2	Fase β
D1	β	3	Fase β
D3	β	3	Fase β

Se muestran los espectros de difracción de rayos X, que se obtuvieron de cada una de las fases.

En el caso del β-NaAlO₂ (Figura 14), podemos observar las difracciones características para ésta fase.

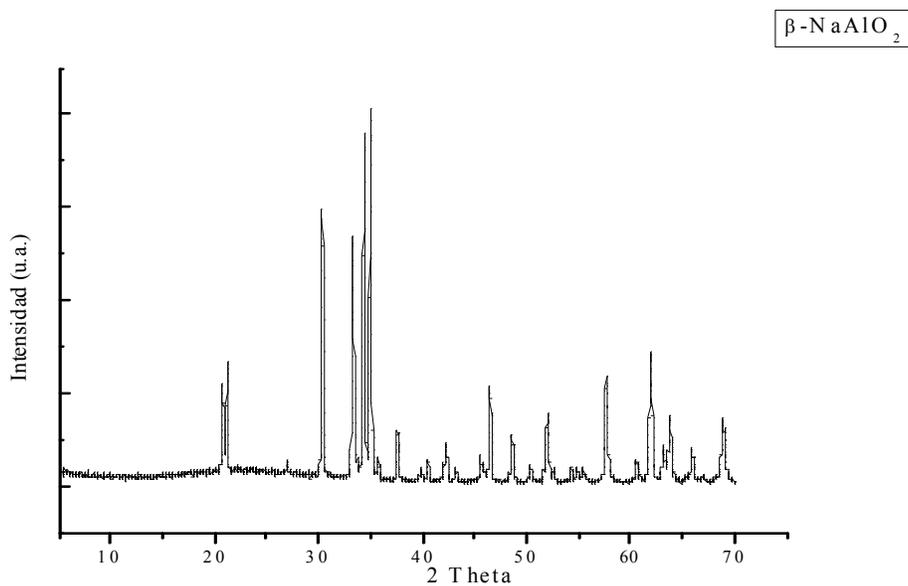


Figura 14 *Difractograma de $\beta\text{-NaAlO}_2$ obtenido por estado sólido.*

El difractograma del $\gamma\text{-NaAlO}_2$ (Figura 15), muestra máximos de difracción bien definidos, lo que nos habla de una fase bien cristalizada.

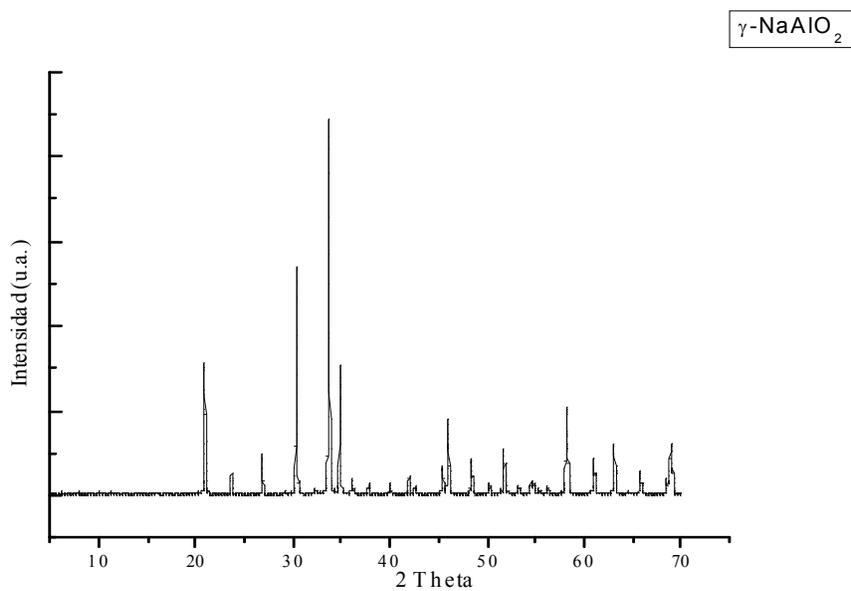


Figura 15 *Difractograma de $\gamma\text{-NaAlO}_2$ obtenido por estado sólido.*

En el cuadro de resultados mostrado anteriormente, observamos que el aluminato de sodio en su fase β , presenta algunas impurezas; ya sean precursores o productos no deseados; por lo que se plantearon rutas alternas para sintetizarlo, también realizadas por reacción en estado sólido.

1.1 Rutas alternas para sintetizar NaAlO_2 y caracterización.

La primera reacción fue utilizando nitrato de aluminio $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ y carbonato de sodio $[\text{Na}_2\text{CO}_3]$ como precursores. La caracterización de este compuesto por difracción de rayos X muestra que se formó como producto de la reacción NaNO_3 en exceso y el aluminato de sodio en menor cantidad, lo que se observa en el difractograma; ya que los máximos de difracción de mayor intensidad corresponden a NaNO_3 .

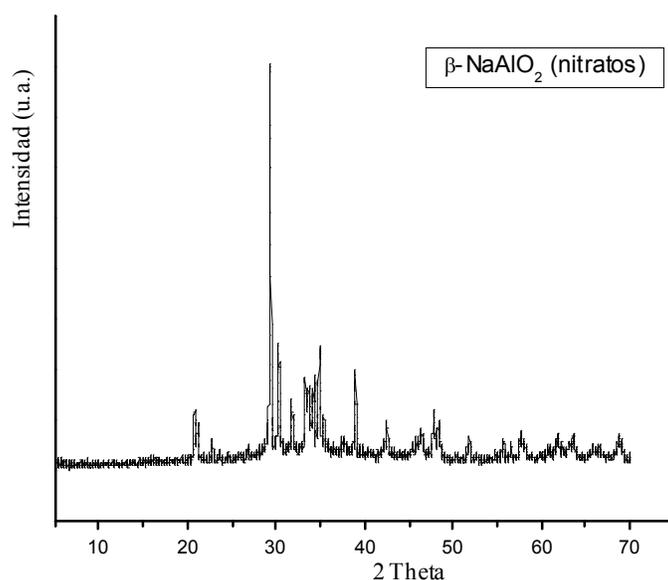


Figura 16 Difractograma de $\beta\text{-NaAlO}_2$ obtenido a partir de nitratos.

El nitrato de sodio, se logra eliminar, incrementando la temperatura de reacción por encima de los 500°C , pero al ser esta temperatura superior a la temperatura de transición $\beta - \gamma$, el polimorfo de NaAlO_2 que se obtiene, es el gamma.

Otra ruta propuesta es utilizando como precursores acetato de sodio $[\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})]$ e hidroxidiacetato de aluminio $[(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{AlOH}]$.

Se muestran los resultados obtenidos

Tabla III Resultados de las síntesis utilizando acetatos y nitratos como reactivos.

Compuesto	Precursores	Tratamientos térmicos	Resultados
B1	Nitratos	6	Mezcla de fases + NaNO_3
B2	Acetatos	3	Mezcla de fases
B3	Acetatos	1	Mezcla de fases
B4	Nitratos	1	Mezcla de fases
B5	Acetatos	1	NaAlO_2 fase β

Mediante la caracterización de los compuestos utilizando difracción de rayos X, pudimos observar que con las rutas propuestas es complicado obtener fases puras, ya que en la mayoría de las síntesis se obtuvo mezcla de fases. Solo en una muestra (B5) se obtuvo el polimorfo buscado, como se observa en el difractograma correspondiente (Figura 17). Si bien se obtiene la fase pura, los máximos de difracción que se observan son poco intensos y el difractograma presenta mucho ruido, lo que indica que se trata de un material no muy bien cristalizado con tamaño de cristal muy pequeño. Por lo que confirmamos que la mejor ruta para la obtención de aluminato de sodio es utilizando como precursores Na_2CO_3 y Al_2O_3 por reacción en estado sólido.

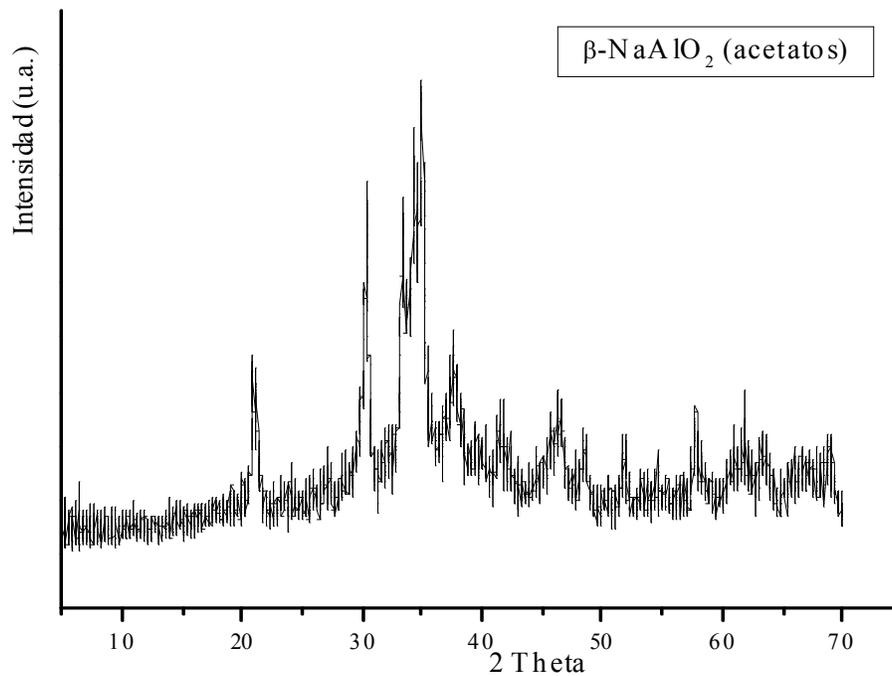


Figura 17 *Difractograma de β -NaAlO₂ obtenido a partir de acetatos.*

1.2 Transición $\gamma \rightarrow \beta$ en el NaAlO₂

1.2.1 Calorimetría diferencial de Barrido

Este análisis se realizó para confirmar la transición $\gamma - \beta$ que sufre el aluminato de sodio por debajo de los 470°C. Para dicho estudio, se utilizó un aluminato de sodio preparado por reacción en estado sólido. Mediante el uso de la calorimetría diferencial de barrido se lograron observar las transiciones de fase al aumentar y disminuir la temperatura (Figura 18).

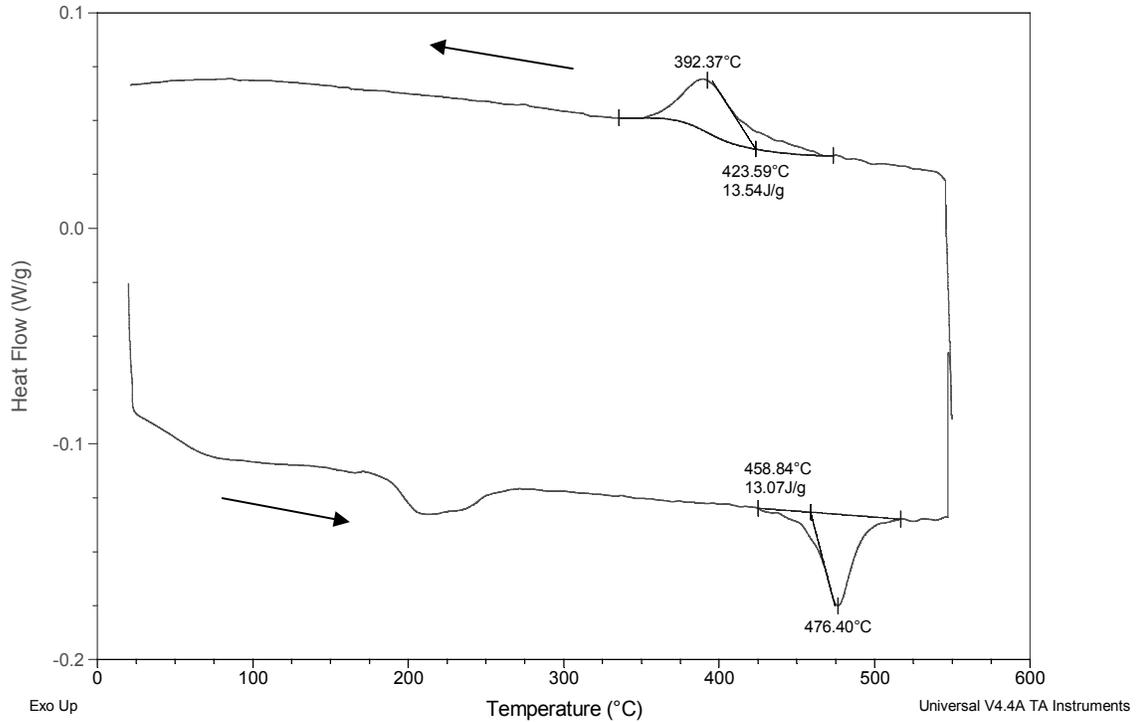


Figura 18 Calorimetría diferencial de barrido del aluminato de sodio.

Primero se calentó la muestra, partiendo de temperatura ambiente hasta llegar a 550°C, posteriormente se enfrió hasta los 20°C. Como resultado del estudio calorimétrico se observó que el aluminato de sodio, sufrió la transición $\beta \rightarrow \gamma$ cuando la temperatura alcanzó los 476°C, posteriormente, al enfriar la muestra se observó la transición $\gamma \rightarrow \beta$ a una temperatura 392°C. Lo que nos indica que esta transición es reversible.

1.2.2 Difracción de rayos X con calentamiento *in situ*.

Con el fin de confirmar la transición de fase, también se realizaron rayos X con calentamiento *in situ*, esto es, se calentó el aluminato de sodio a diferentes temperaturas, obteniendo los difractogramas correspondientes a cada temperatura. Partiendo de una temperatura de 300°C hasta 700°C.

En la Figura 19, se muestran los patrones de difracción en calentamiento a diferentes temperaturas. Desde 300°C hasta 450°C, se observa solo la fase beta; y a partir de 475°C, se observan algunos máximos de difracción característicos del polimorfo gamma, es decir, podemos ver que comienza a formarse la fase y conforme se incrementa la temperatura, la intensidad de dichos máximos va aumentando, mientras que los máximos de la fase beta van disminuyendo; pero no es hasta una temperatura de 650°C en donde observamos solo la fase gamma.

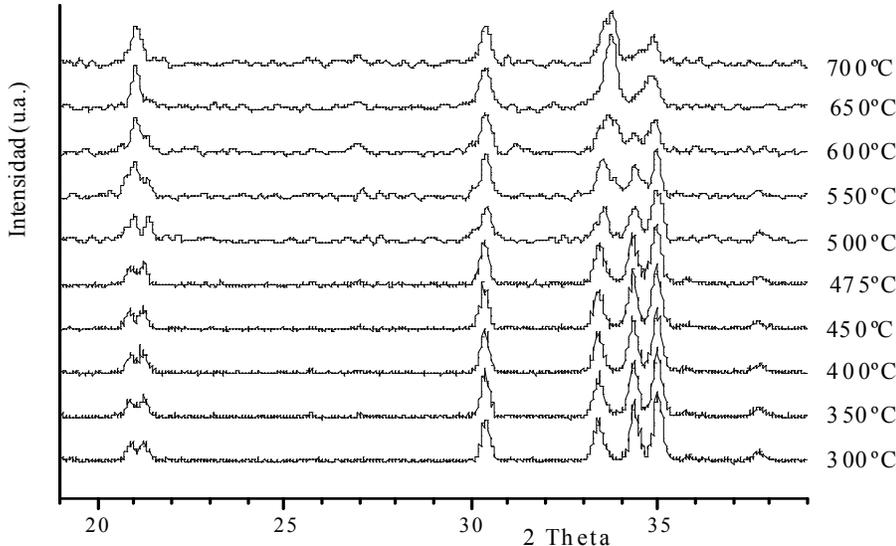


Figura 19 Difractogramas de rayos X con temperatura *in situ*.
Calentando de 300°C a 700°C.

En el caso contrario, en el que la muestra se enfría de 700°C a 300°C (Figura 20), vemos que la transición de fase comienza a los 600°C con la disminución de los máximos de la fase γ y la evolución de la fase β al disminuir la temperatura. La transición de fase logra observarse a 450°C con un singulete y un doblete característicos de la fase γ , los que se transforman en un doblete y triplete respectivamente.

Los resultados obtenidos en éste análisis son los esperados, ya que se confirma la transición de fase alrededor de 470°C.

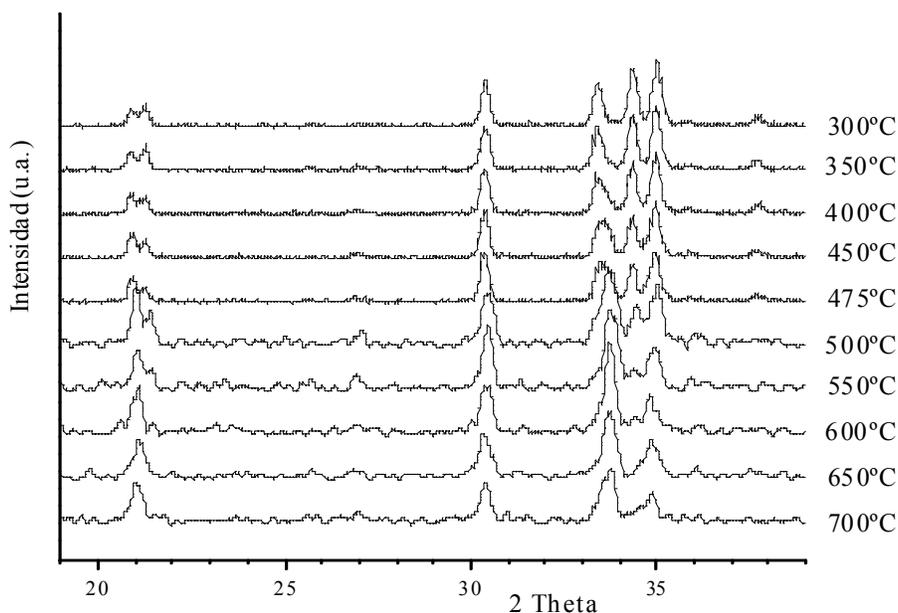


Figura 20 *Diffractograma de rayos X con temperatura in situ. Enfriando de 700°C a 300°C.*

Así que al analizar los resultados obtenidos de las síntesis del aluminato de sodio, podemos decir que las fases mas puras se obtuvieron al sintetizarlo por reacción en estado sólido, utilizando como reactivos óxido de aluminio y carbonato de sodio.

Después de llevar a cabo la síntesis de NaAlO_2 en repetidas ocasiones y caracterizar los compuestos obtenidos, se observó que el aluminato de sodio sufre la transición $\gamma \rightarrow \beta$ al paso de unos días, es decir, después de dejarlo a condiciones normales de presión y temperatura. Lo cual se muestra en el siguiente difractograma (Figura 21), en donde podemos ver que la muestra después de un enfriamiento brusco (para “congelar” o estabilizar la fase de alta temperatura), se presenta en fase gamma, pero después de dos días de haberlo sintetizado y dejarlo a temperatura ambiente, la fase que se observa es la beta.

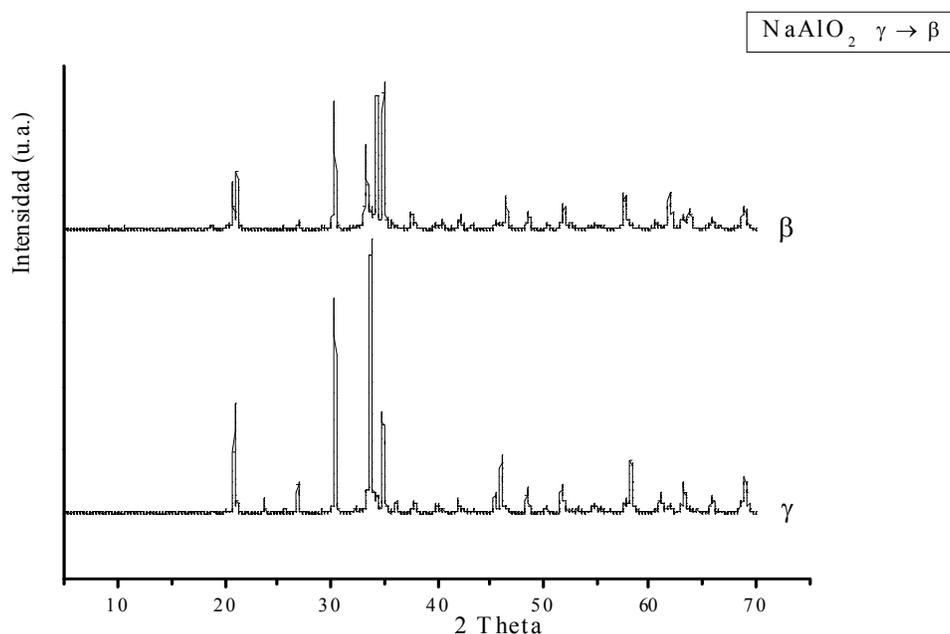


Figura 21 Difractogramas de NaAlO_2 . Fase gamma inicial con transición de fase después de dos días a condiciones normales.

2. Síntesis de LiAlO_2

El aluminato de litio se sintetizó por dos rutas: por reacción en estado sólido y por intercambio iónico.

2.1 Por reacción en estado sólido y caracterización.

La síntesis por reacción en estado sólido se realizó utilizando como precursores Li_2CO_3 y Al_2O_3 , dichos compuestos se molieron en un mortero de ágata agregando acetona, una vez evaporada la acetona y observando que la mezcla era homogénea, se colocó en un crisol de platino y se metió en la mufla para llevar a cabo un tratamiento térmico, desde temperatura ambiente hasta 700°C durante 4 horas para descarboxilar la muestra.

Posteriormente se elevó la temperatura a 1050°C durante 2 días. El crisol se sacó de la mufla dándole un enfriamiento brusco. La reacción llevada a cabo es:



En la siguiente tabla se muestran los compuestos sintetizados:

Tabla IV Resultados de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ sintetizado por estado sólido.

Compuesto	β ó γ	tratamientos térmicos	Resultados
A3	γ	2	Fase γ
A9	γ	5	Fase γ
C1	γ	3	Fase γ

La caracterización de γ -LiAlO₂ por difracción de rayos X, muestra máximos de difracción intensos y bien definidos, lo que confirma la eficiencia del método (reacción en estado sólido) para la síntesis de este compuesto, ya que se obtiene solo la fase buscada. Los tratamientos térmicos realizados a la muestra fueron para eliminar algunas impurezas presentes luego del primer calentamiento, que lograron eliminarse al cabo de varios tratamientos.

En la Figura 22, se muestra el difractograma correspondiente a la fase γ -LiAlO₂ obtenida.

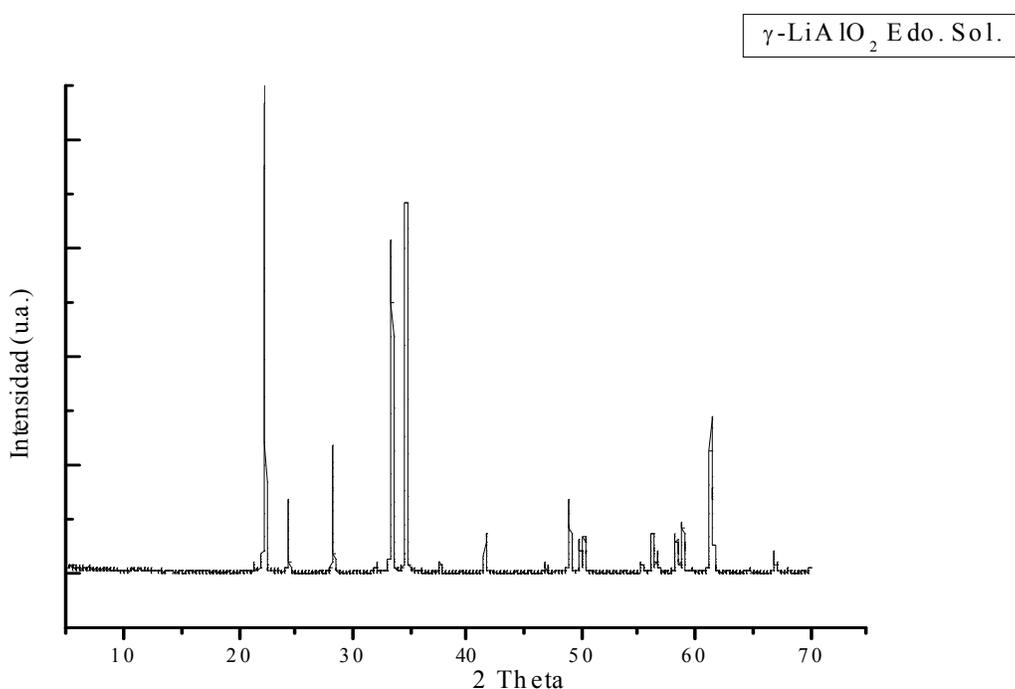


Figura 22 Difractograma de γ -LiAlO₂ obtenido por reacción en estado sólido.

Se sabe que el polimorfo β no puede obtenerse por reacción en estado sólido, por lo que se utilizó el método de intercambio iónico como un ruta alterna, teniendo como precursores aluminato de sodio (NaAlO₂) y nitrato de litio (LiNO₃).

2.2 Por intercambio iónico y caracterización.

El LiAlO_2 en sus dos polimorfos se sintetizó por esta ruta. La técnica de intercambio iónico se realizó colocando pastillas del $\beta\text{-NaAlO}_2$ (ya que la fase γ no es estable por debajo de 470°C), en un baño de sal de litio (LiCl ó LiNO_3). La temperatura de reacción se eligió dependiendo del punto de fusión de la sal utilizada. En este caso 700°C para las reacciones con LiCl y 300°C para las reacciones con LiNO_3 .

El cloruro de litio se utiliza para obtener el polimorfo γ , mientras que el nitrato de litio para obtener el polimorfo β .

El aluminato de sodio utilizado para hacer las pastillas para realizar las reacciones de intercambio iónico, se eligió observando los difractogramas, buscando un aluminato que solo presentara una fase y careciera de impurezas que pudieran afectar el intercambio iónico. Por ello, se seleccionó la muestra D1.

En la siguiente tabla se presentan los resultados de los compuestos sintetizados.

Tabla V Resultados de LiAlO_2 en sus dos polimorfos (β y γ) sintetizado por intercambio iónico.

Compuesto	LiAlO_2 β ó γ	Tratamientos térmicos	Resultados
D1 – 1	β	2	βLiAlO_2 + impurezas
D1 – 2	β	1	βLiAlO_2
D1 – 3	γ	2	γLiAlO_2
D1 - 4	γ	2	γLiAlO_2

Como puede verse en los difractogramas, los aluminatos de litio obtenidos por intercambio iónico presentan las fases buscadas y pocas impurezas.

En el difractograma de β -LiAlO₂ (Figura 23) se observan los máximos de difracción característicos de esta fase, aunque presentan intensidades bajas y picos anchos, lo que muestra que el producto obtenido presenta tamaños de cristal pequeños y mal cristalizado; además de un poco de ruido, debido a que se contaba con una pequeña cantidad de muestra.

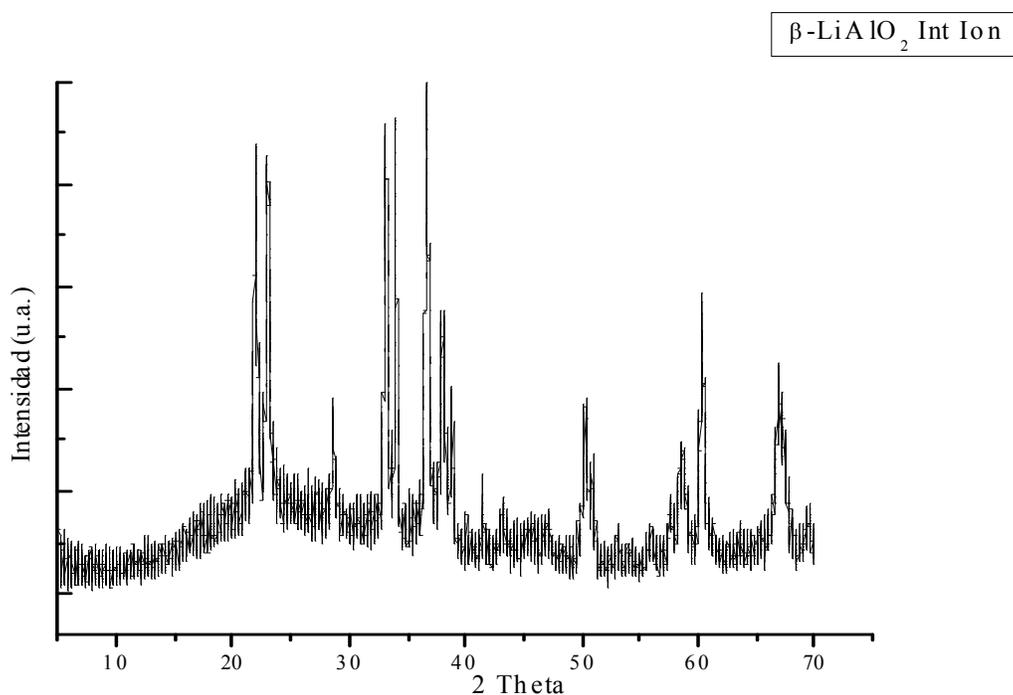


Figura 23 Difractograma de β -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico.

Para el γ -LiAlO₂ confirmamos que se obtuvo la fase gamma pura, como se observa en la Figura 24, los máximos de difracción intensos y delgados nos hablan de una fase bien cristalizada. Con esto podemos decir que el método de intercambio iónico es eficiente para la obtención de aluminato de litio en sus dos polimorfos.

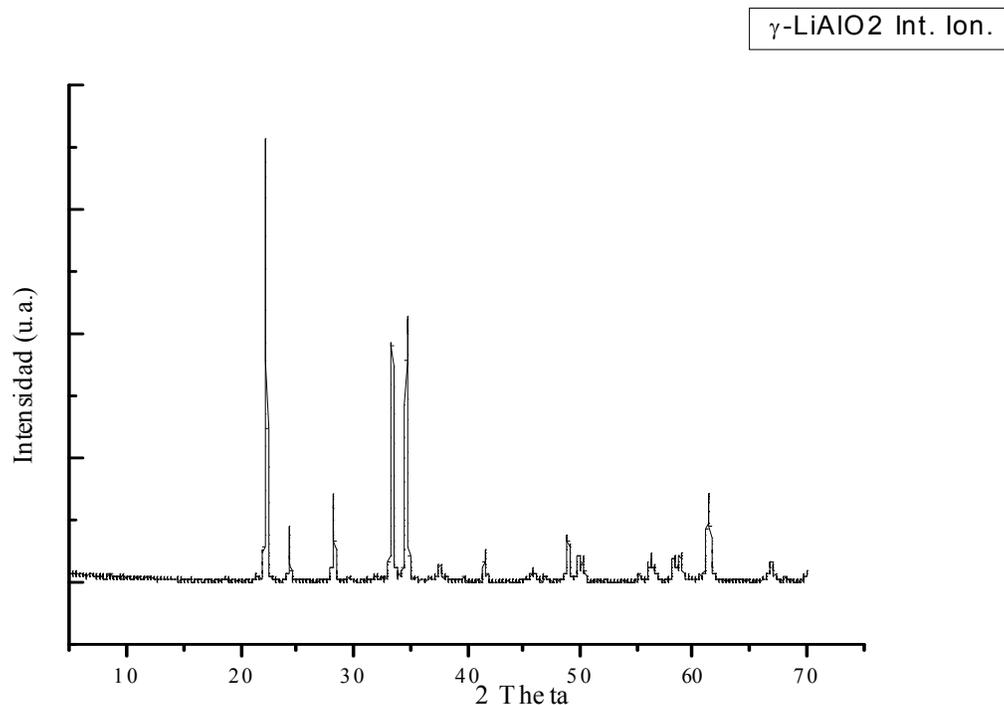


Figura 24 Difractograma de γ -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico.

También podemos decir que no es importante que la fase del aluminato de sodio del que se parta no sea la misma que la buscada para el aluminato de litio, ya que la fase se favorece con la temperatura a la cual se lleve a cabo la reacción y como ya se mencionó anteriormente la temperatura de reacción depende de si se utiliza LiCl o LiNO₃.

3. Reacciones de intercambio protónico.

Las reacciones de intercambio protónico se realizaron, con bromuro de amonio a reflujo en etanol; en muestras de litio y sodio, en los polimorfos β y γ , obtenidos por las dos rutas reportadas en la presente tesis (reacción en estado sólido e intercambio iónico). La caracterización se realizó por dos métodos, difracción de rayos X y Resonancia Magnética Nuclear.

En la siguiente tabla se muestran los resultados de los compuestos con los que se realizó el intercambio protónico.

Tabla VI *Resultados del intercambio protónico con bromuro de amonio a reflujo en etanol.*

Compuesto	Tipo de reacción	Catión Na ó Li	Polimorfo β ó γ	Observaciones
D3	Estado sólido	Na	β	Sí hubo intercambio
D1-2	Intercambio iónico	Li	β	Sí hubo intercambio
D1-3	Intercambio iónico	Li	γ	Sí hubo intercambio
A9	Estado sólido	Li	β	Sí hubo intercambio

3.1 En el β -NaAlO₂ obtenido por reacción en estado sólido.

El aluminato de sodio fase beta fue utilizado para llevar a cabo el intercambio protónico, ya que el aluminato de sodio fase gamma sufre la transición a fase beta a bajas temperaturas.

El aluminato de sodio se colocó a reflujo en un matraz bola con el bromuro de amonio y el etanol. El producto se caracterizó mediante difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹H y ²⁷Al. En la Figura 25, se muestra el difractograma del producto obtenido después del intercambio protónico realizado en β -NaAlO₂.

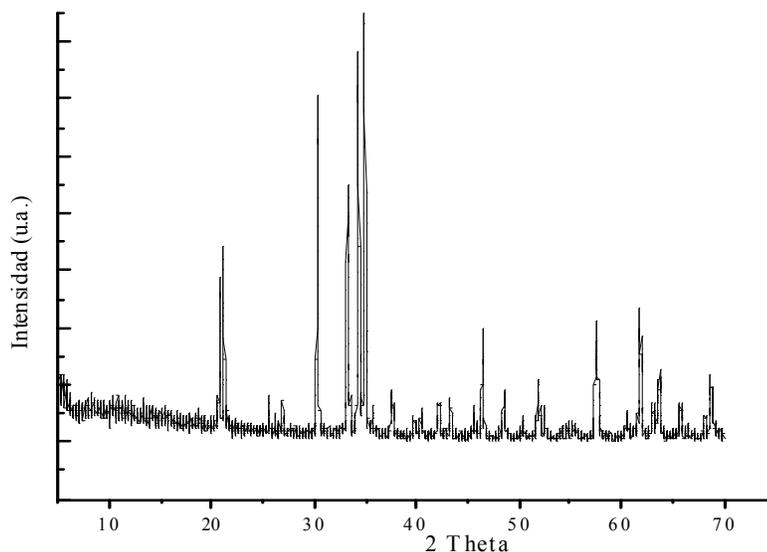


Figura 25 *Difractograma de β -NaAlO₂ después del intercambio protónico.*

El difractograma del β -NaAlO₂ después del intercambio protónico no muestra cambios considerables, con respecto al β -NaAlO₂ de partida. Se observaron solamente ligeras variaciones en algunas intensidades, lo que nos dice que la fase se mantiene. La diferencia en las intensidades de algunos máximos de difracción, se puede deber al intercambio de sodio por protón, es decir, estamos sacando de la red un ión más pesado que el que está entrando, pero la estructura se conserva. Como se dijo anteriormente, los elementos ligeros tienen un factor de dispersión de los rayos X muy pequeño, por lo que esta técnica no es suficiente para concluir si se llevó a cabo un intercambio, por lo que realizamos estudios por resonancia magnética nuclear.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de aluminio e hidrógeno obtenidos, se muestran a continuación. El espectro de ²⁷Al (Figura 26) muestra que hay un cambio en el entorno del aluminio ya que se incrementa la señal del aluminio tetraédrico después del intercambio protónico.

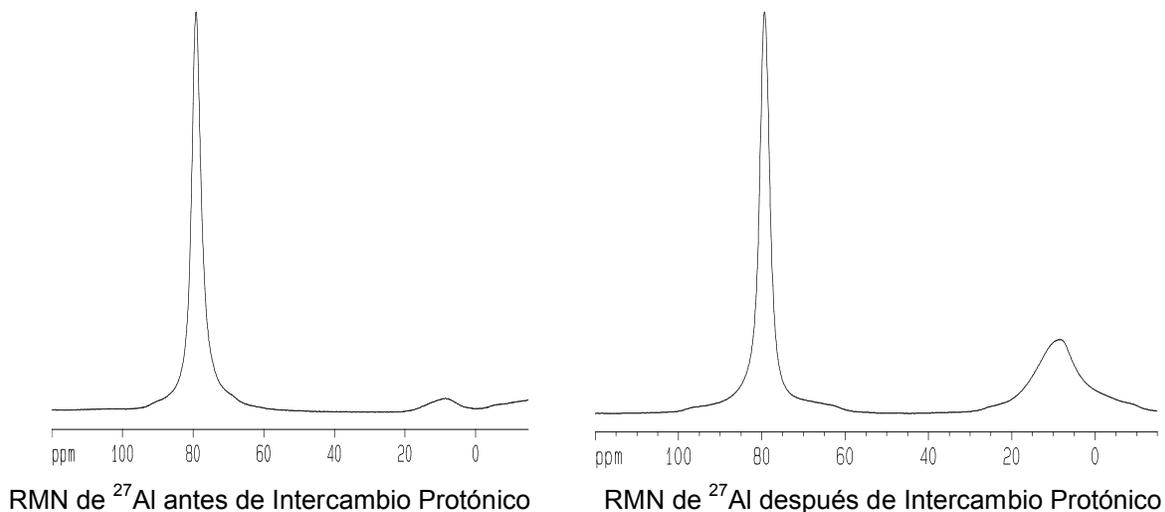


Figura 26 Espectros RMN de ^{27}Al antes y después del Intercambio Protónico para aluminato de sodio.

Los espectros de ^1H se presentan en la Figura 27. Se observa que antes del intercambio protónico no hay hidrógeno presente en la muestra; mientras que en el espectro después del intercambio protónico, observamos una banda ancha entre -10 y 10 ppm (que es la zona característica donde aparece la señal de protón), lo que nos indica que el hidrógeno que entró en la muestra esta en forma de H^+ .

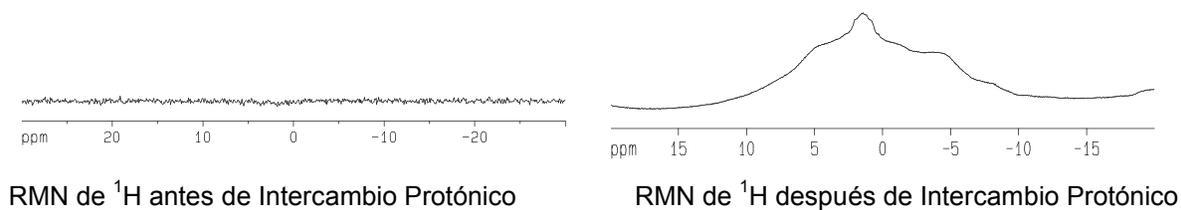


Figura 27 Espectros de RMN de ^1H antes y después del Intercambio Protónico para aluminato de sodio.

3.2 En el β -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico.

Para el compuesto β -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico; se realizó el intercambio protónico de la misma manera y el producto se caracterizó por difracción de rayos X y RMN de ²⁷Al, ⁷Li e ¹H.

En la Figura 28 se presenta el difractograma de rayos X de β -LiAlO₂ después del intercambio protónico. Se observa que los máximos de difracción característicos de ésta fase se mantienen. Como en el caso anterior, solo se aprecian ligeras modificaciones en las intensidades de algunos máximos.

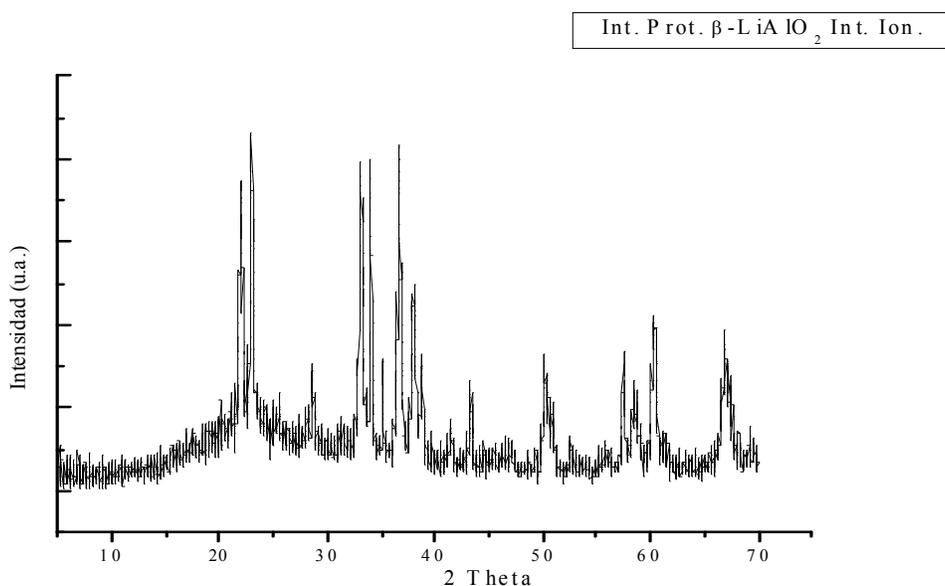


Figura 28 Difractograma del intercambio protónico de β -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico.

Al observar los espectros de RMN ²⁷Al para ésta muestra (Figura 29), vemos como se mantiene la señal de aluminio octaédrico y se intensifica la señal de aluminio tetraédrico; lo que nos indica que el entorno de los iones aluminio está cambiando, podemos suponer entonces, que algunos iones de litio están siendo sustituidos por protones o bien que se crearon vacancias, lo que provoca los cambios en el

entorno del aluminio que ahora empieza a verse con coordinación tetraédrica en algunos aluminios y octaédrica en otros, lo que indica que el intercambio es parcial.

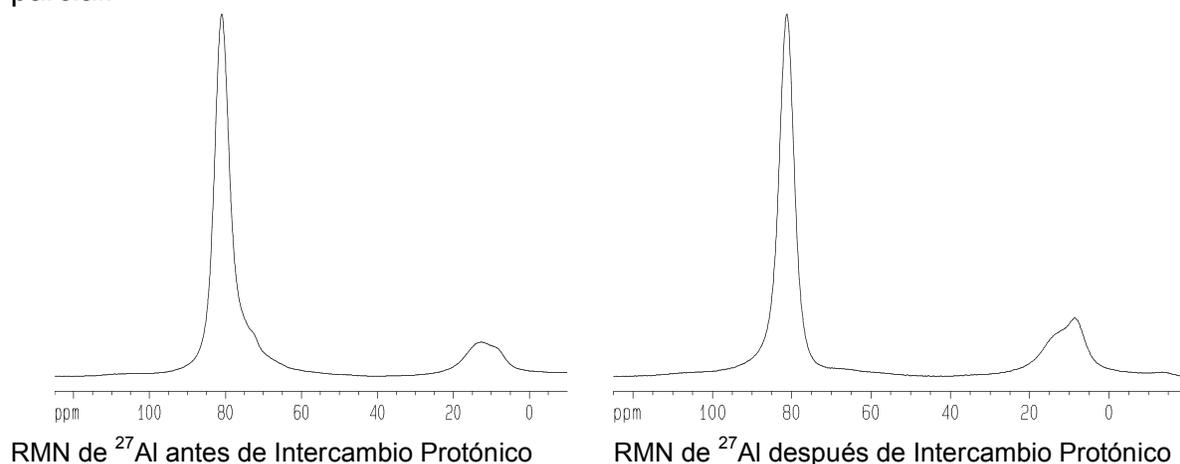


Figura 29 Espectros de RMN de ^{27}Al antes y después de intercambio protónico, para $\beta\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

En los espectros de litio (Figura 30) no se observan cambios significativos entre el espectro antes del intercambio protónico y el espectro correspondiente a la muestra después de dicho intercambio.

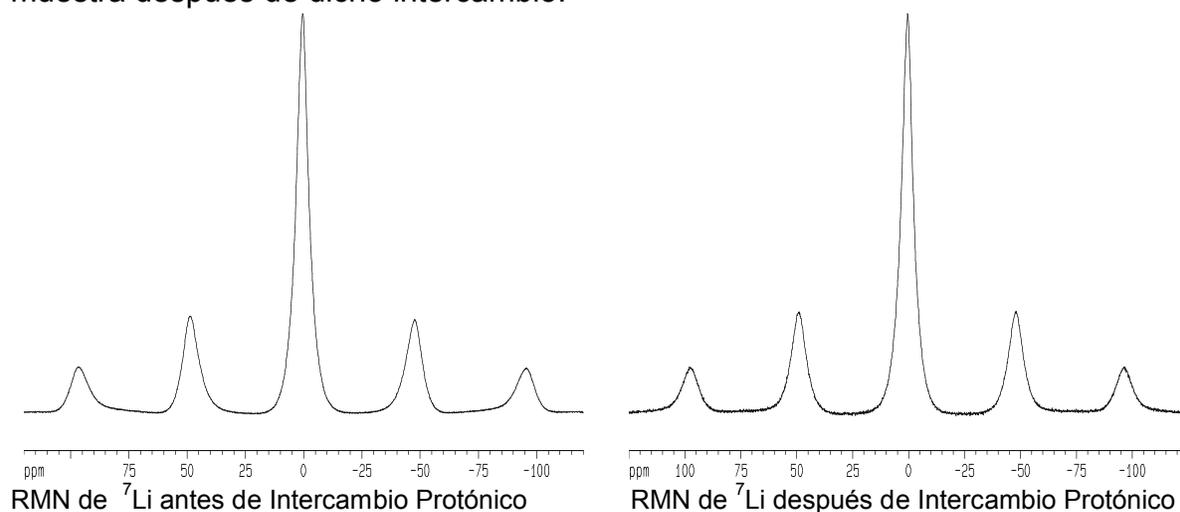


Figura 30 Espectros de RMN de ^7Li antes y después del intercambio protónico, para $\beta\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

Los espectros de resonancia magnética de hidrógeno se muestran en la Figura 31. El espectro antes del intercambio, presenta una banda ancha, pero con mucho ruido, de hecho la figura que se presenta se amplificó varias veces para poder ver dicha señal, mientras que el correspondiente espectro, después del intercambio protónico, muestra una señal intensa lo que nos indica que algo de hidrógeno entró en la muestra y por el desplazamiento químico que se observa, podemos afirmar que se debe a protones.

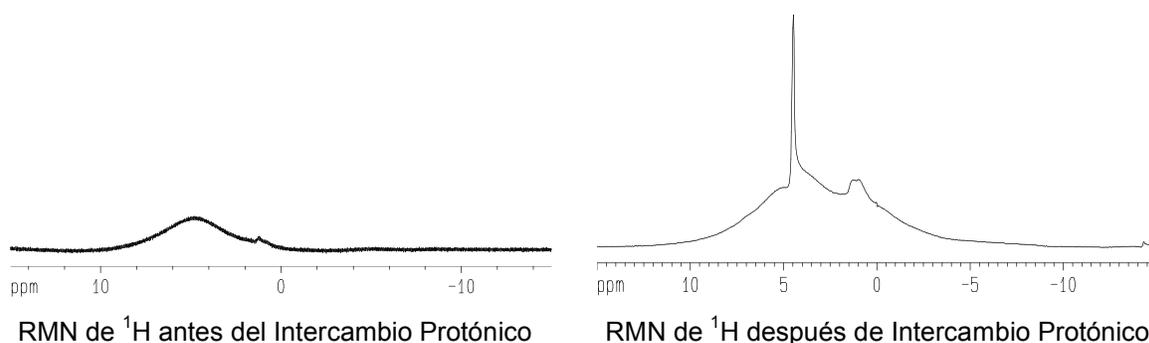


Figura 31 Espectros de RMN de ^1H antes y después del intercambio protónico, para $\beta\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

3.3 En el $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

De la misma manera se realizó el intercambio protónico del $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico. En la Figura 32 se muestra el patrón de difracción de rayos X correspondiente al $\gamma\text{-LiAlO}_2$ después de la reacción de intercambio protónico. No se observan cambios en las posiciones ni en las intensidades relativas de los máximos de difracción, con respecto al difractograma de la muestra antes del intercambio protónico. Lo que es evidente es una disminución en la intensidad de todo el patrón, y un aumento en el ruido de fondo, lo que puede deberse a que debido al tratamiento con el bromuro de amonio, la muestra pierde cristalinidad.

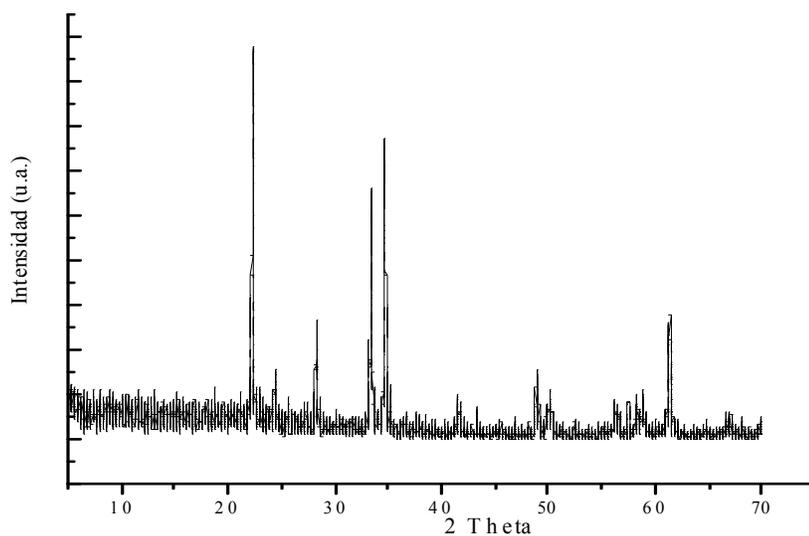
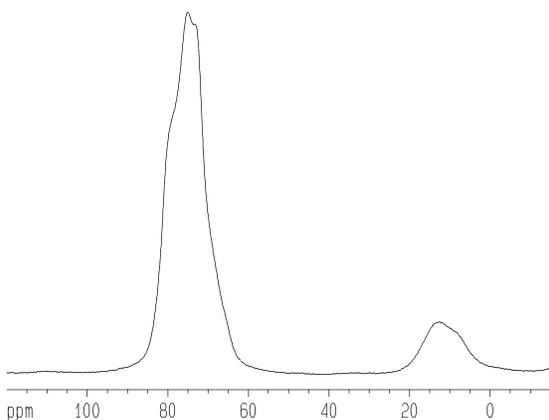
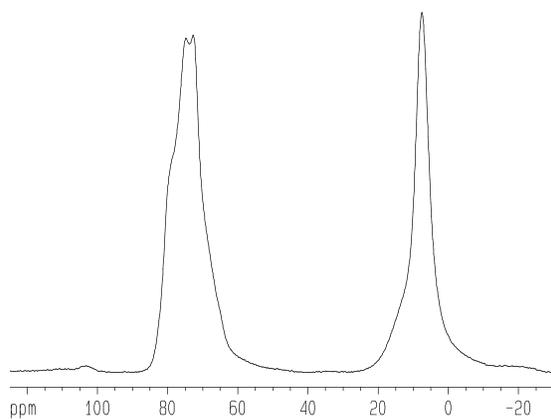


Figura 32 Difractograma de intercambio protónico de γ -LiAlO₂ obtenido por intercambio iónico.

Los espectros de ²⁷Al correspondiente al aluminato de litio fase gamma obtenido por intercambio iónico se muestran en la Figura 33; tanto el espectro antes como el correspondiente después del intercambio protónico, muestran un doblete característico del aluminato fase gamma, que corresponde al aluminio octaédrico. En el espectro después del intercambio protónico, observamos que la señal del aluminio tetraédrico se intensifica, lo que nos dice que está cambiando el entorno del aluminio y ahora hay mas iones aluminio con una coordinación tetraédrica, pero sin desaparecer los de coordinación octaédrica, indicando una vez mas, que el intercambio fue parcial.



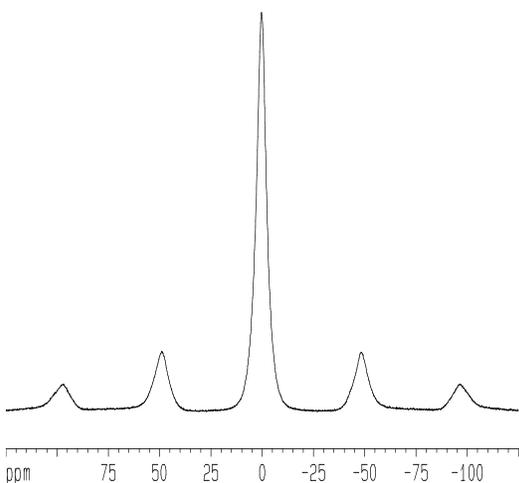
RMN de ^{27}Al antes de Intercambio Protónico



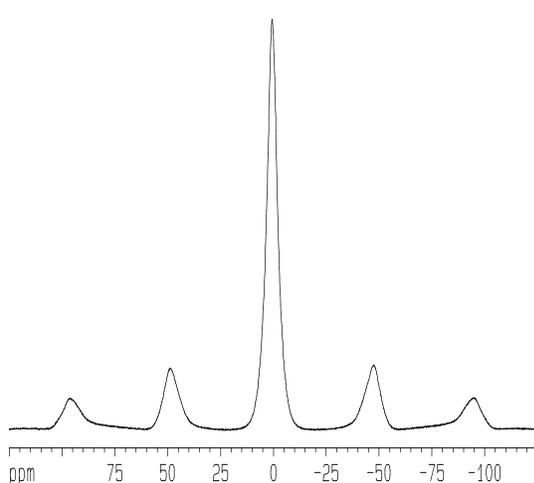
RMN de ^{27}Al después de Intercambio Protónico

Figura 33 Espectros de RMN de ^{27}Al antes y después del intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

Los espectros de ^7Li se presentan en la Figura 34. No se aprecia algún cambio significativo en el espectro correspondiente a la muestra después del intercambio protónico con respecto al espectro del $\gamma\text{-LiAlO}_2$ antes del intercambio.



RMN de ^7Li antes de Intercambio Protónico



RMN de ^7Li después de Intercambio Protónico

Figura 34 Espectros de RMN de ^7Li antes y después del intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

Con respecto a los espectros de ^1H , que se presentan en la Figura 35, se observa que antes del intercambio, la muestra contenía hidrógeno, pero por el ruido de

fondo, el desplazamiento químico al que se presenta la señal y la forma del pico, se puede atribuir a que la muestra no estaba completamente seca; ya que esta señal corresponde mas que a protones a hidrogeno de agua. Por otra parte, el espectro después del intercambio protónico muestra una señal con un pico mas estrecho que se sobrepone a la banda ancha, lo que podría indicar la entrada de hidrógeno a la muestra en forma de protones, esto ultimo debido al desplazamiento químico en que aparece la señal.

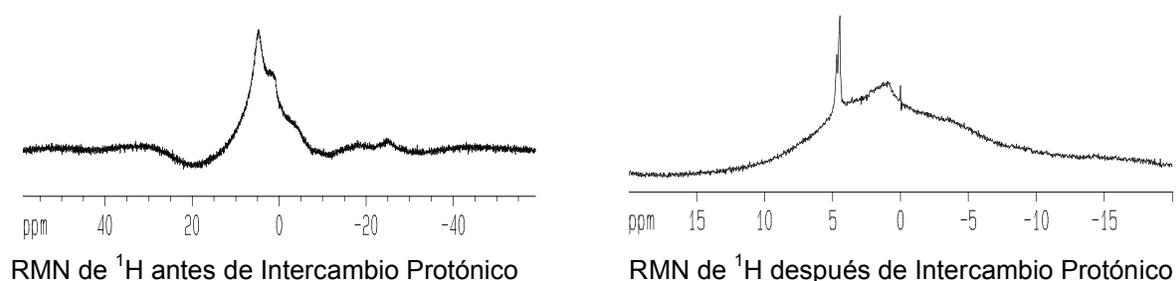


Figura 35 Espectros de ^1H antes y después del intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.

3.4 En el $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por reacción en estado sólido.

Por último, el $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por reacción en estado sólido. El procedimiento experimental es el mismo y el producto se caracterizó por difracción de rayos X y RMN de ^{27}Al , ^7Li e ^1H .

El difractograma después del intercambio (Figura 36) no muestra cambios significativos con respecto al correspondiente patrón de difracción de la muestra antes del intercambio. Se observan máximos de difracción intensos, bien definidos y delgados, lo que indica que se trata de una fase muy limpia y cristalina, con tamaños de cristal grandes.

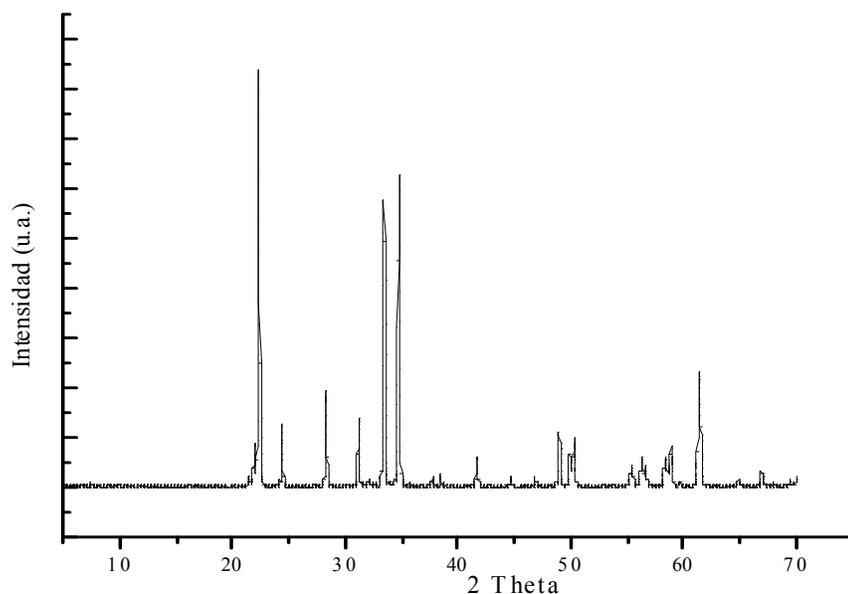


Figura 36 *Difractograma de intercambio protónico de γ -LiAlO₂ obtenido por estado sólido.*

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ²⁷Al se muestran en la Figura 37; en ambos espectros, antes y después del intercambio protónico, se observa la señal característica del aluminato fase gamma, esto es un doblete a un desplazamiento químico de aproximadamente 75 ppm, correspondiente a aluminio en coordinación octaédrica. En el espectro después del intercambio protónico, se observa, además, un pico alrededor de 7 ppm, que corresponde a aluminio en coordinación tetraédrica. La aparición de este pico, indica que luego del tratamiento con bromuro de amonio, se están creando algunas vacancias que están cambiando el entorno del aluminio, y dado que el pico que corresponde a la coordinación octaédrica no desaparece, podemos concluir que el intercambio es parcial, y se obtiene un producto que presenta tanto aluminio octaédrico como tetraédrico.

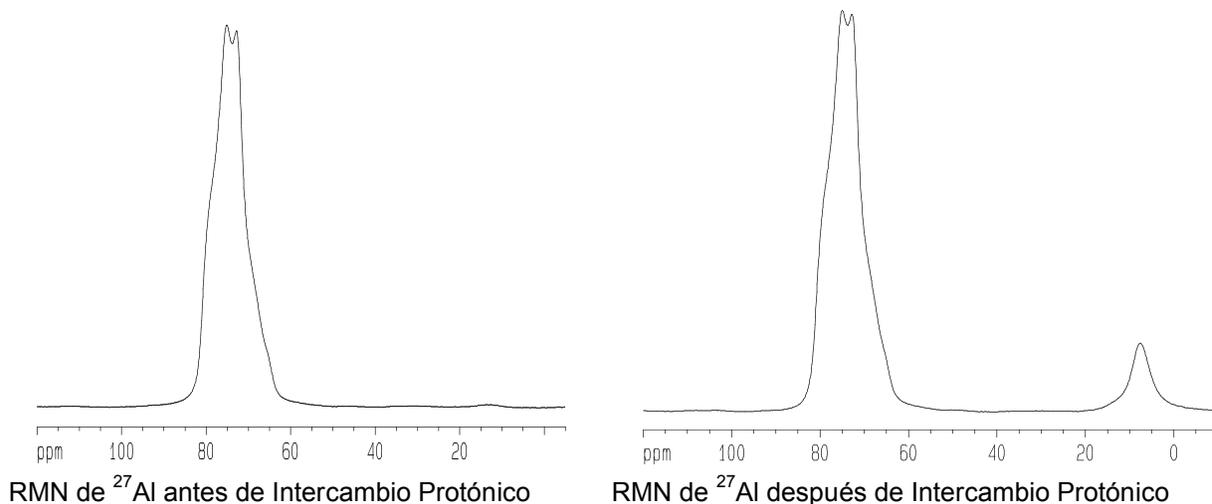


Figura 37 Espectros de RMN de ^{27}Al antes y después de intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.

En la Figura 38 se observan los espectros de RMN de ^7Li para $\gamma\text{-LiAlO}_2$, en donde no se aprecian cambios significativos del producto del intercambio protónico con respecto al compuesto antes de dicha reacción; como en los casos anteriores, lo que indica que el entorno en los iones de litio no está siendo afectado por la reacción con el bromuro de amonio.

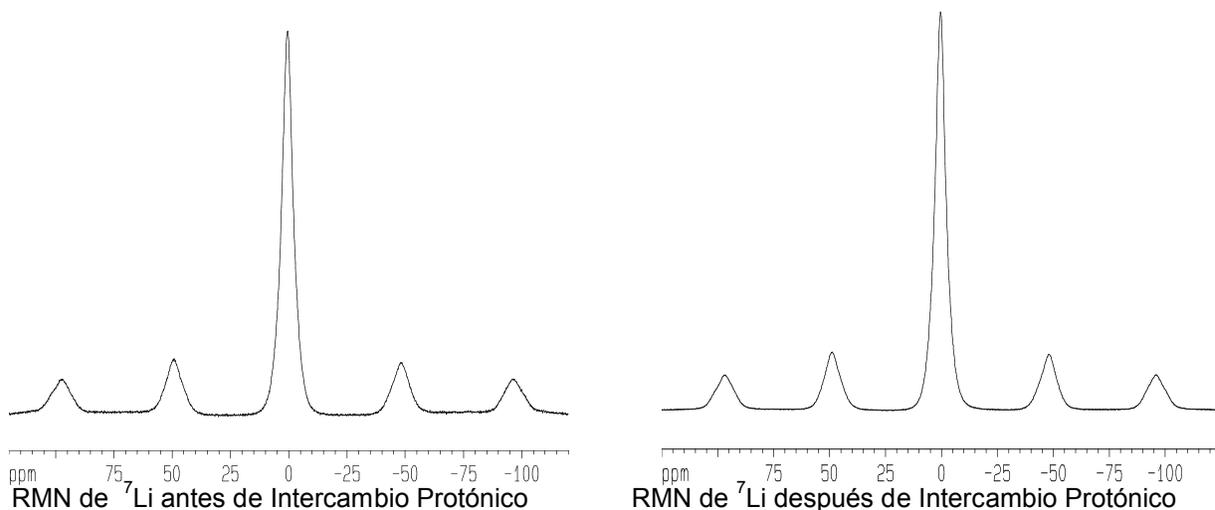


Figura 38 Espectros de RMN de ^7Li antes y después del intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.

Por último, en los espectros de RMN de ^1H , Figura 39, es evidente la existencia de hidrógeno en la muestra después del intercambio protónico, mientras que en el espectro de la muestra antes de la reacción con bromuro de amonio, no se observa presencia alguna de hidrógeno. Además como en los casos anteriores, la forma del pico y el desplazamiento químico en el que aparece, nos indica que el hidrógeno que está entrando en el aluminato de litio, lo hace en forma de protones.

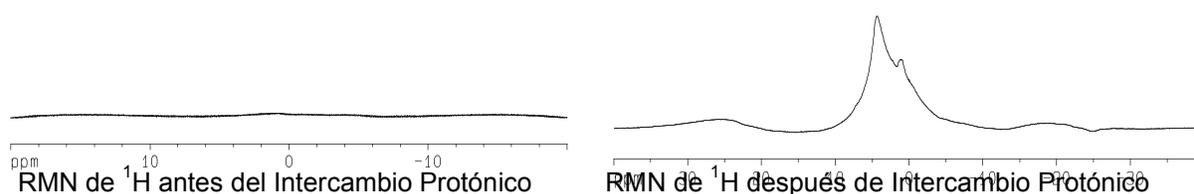


Figura 39 Espectro de RMN de ^1H antes y después del intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.

En base a los resultados obtenidos, podemos decir que el intercambio protónico se llevó a cabo en los cuatro compuestos analizados; a pesar de que la caracterización no fue cuantitativa, observamos que el compuesto de partida que más favorece el intercambio protónico es el aluminato de litio obtenido por reacción en estado sólido. Aunque el aluminato de sodio obtenido por la misma ruta, muestra un espectro de ^1H parecido al del aluminato de litio, la intensidad de la señal en la muestra con sodio es menor, lo que nos indica que dicha muestra contiene menor cantidad de hidrógeno.

En cuanto a los aluminatos de litio sintetizados por intercambio iónico se obtuvieron resultados similares tanto en la fase beta como en la gamma; observando que sí se llevó a cabo el intercambio protónico. Cabe destacar que las muestras ya presentaban hidrógeno antes de la reacción con bromuro de amonio; probablemente debido a una hidratación durante el proceso de lavado, necesario en esta ruta de síntesis.

IV. CONCLUSIONES

- Se sintetizó el aluminato de sodio en sus polimorfos β y γ , y el aluminato de litio en su polimorfo γ por reacción en estado sólido.
- Se confirmó que el aluminato de sodio sufre una transición $\beta \rightarrow \gamma$ a una temperatura de 470°C. Y que el polimorfo gamma es estable solo por arriba de ésta temperatura, una vez obtenido, si se deja a temperatura ambiente se transforma en beta.
- Se sintetizó el aluminato de litio en sus polimorfos β y γ por intercambio iónico, sin importar la fase del aluminato de sodio utilizado como precursor, ya que la fase correspondiente al aluminato de litio, se obtiene de acuerdo a la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción.
- Se realizaron los intercambios protónicos con bromuro de amonio a reflujo en etanol.
- Se caracterizaron los compuestos por difracción de rayos X, por el método de polvos.
- Para el intercambio protónico, los compuestos se caracterizaron por Resonancia Magnética Nuclear de ^{27}Al , ^7Li e ^1H .

PERSPECTIVAS

Para continuar con el desarrollo de este proyecto, se propone:

- Sintetizar el aluminato de litio por el método sol-gel, ya que disminuye el tamaño de partícula, lo que puede hacer que se favorezca el intercambio protónico.
- Realizar análisis por Retrodispersión de Rutherford; porque es un método cuantitativo, lo que nos ayudaría a ver en qué material se favorece el intercambio protónico.
- Hacer un estudio de conductividad, con el fin de ver si en los compuestos sintetizados, el hidrógeno se mueve dentro de la red cristalina.

BIBLIOGRAFÍA

- A.R. West, *Nature* 249 (1974) 245-246.
- ² M. Chatterjee, M.K. Naskar. *Journal of Materials Science Letters* 22, (2003) 1747-1749.
- ³ R.C. Anderson, W.J. Thomson, *Advanced Ceramics* 27 (1994) 13.
- ⁴ T.C. Franneza-Kullberg, D.P. McDonald, K.J. Davis, *Ceram. Trans. Powder Sci.* III 12 (1990) 147.
- ⁵ K. Kinoshita, J.W. Sim. G.H. Lucera. *Materials Research Bulletin*. 14 (1979) 1357.
- ⁶ J. Becerril, P. Bosch, S. Bulbulian. *Journal of Nuclear Materilas*. 185 (1991) 303.
- ⁷ S.W. Kwon, S.B. Park. *Journal of Nuclear Materials* 246 (1997) 131-138
- ⁸ V. Jayaraman, G. Periaswami, T.R.N. Kutty. *Materials Research Bulletin* 33 (1998) 1811-1820
- ⁹ R.D. Shannon. *Acta Crystallographica* (1976) A32, 751-767.
- ¹⁰ Hirschenhofer, J.H. *Materials Research Bulletin* 33 (1998).
- ¹¹ K. Takizawa, A. Hagiwara. *Journal of Power Sources* 109 (2002) 127-135.
- ¹² S.D. Kim, S.H. Hyun, M.Y. Shin, T.H. Lim, S.A. Hong, H.C. Lim. *Journal of Power Sources* 143 (2005) 24-29.
- ¹³ E. Bergaglio, A. Sabattini, P. Capobianco. *Journal of Power Sources* 149 (2005) 63-65.
- ¹⁴ R.A. Ribeiro, G.G. Silva, N.D.S. Mohallem. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 62 (2001) 857-864.
- ¹⁵ N. Tomimatsu, H. Ohzu, Y. Akasaka, K. Nakagawa. *Journal of Electrochemistry Society*. 144 (1997) 4182-4186.
- ¹⁶ H.J. Veringa. *Journal of Materials Science* 26 (1991) 5985-5995.
- ¹⁷ H. Sotouchi, Y. Watanabe, T. Kobayashi, M. Murai. *Journal of Electrochemistry Society* 139 (1992) 1127-1130.
- ¹⁸ A. García, G. Torres Treviño and A.R. West. *Solid State Ionics*, 40/41 (1990) 13-17.
- ¹⁹ L.M. Carrera, J. Jimenez-Becerril. *Journal of the American Ceramic Society*. 78 (1995) 933-938.
- ²⁰ Z. Wen, Z. Gu, X. Xu, X. Zhu. *Journal of Nuclear Materials*. 329-333 (2004) 1283

- ²¹ Villafuerte-Castrejon ME, Mondragon C, Sanchez-Arjona AM, Olguin MT, Bosch P, Bulbulian S. 5th European Ceramic Conference. *Euro Ceramics V. Extended Abstracts*. Versailles, France. 22-26 June 1997.
- ²² West A.R. *Solid State Chemistry and its applications*. John Wiley and sons Ltd. 1984.
- ²³ Shackelford, J.F. *Ciencia de Materiales para ingenieros*. Prentice Hall. 1992.
- ²⁴ Askeland D.R. *La ciencia e Ingeniería de los materiales*. Grupo Editorial Iberoamérica. 1985
- ²⁵ <http://www.smcr.fisica.unam.mx/8temasutiles/articulosutiles/Bas-XRD.pdf>
- ²⁶ http://www.worldwide.fuelcells.org/sp_base.cgim?template=sp_fctypes#proton
- ²⁷ <http://www.iie.org.mx/reno99/apli.pdf>
- ²⁸ http://www.cab.cnea.gov.ar/divulgacion/reactores/c_reactores_fd.html
- ²⁹ <http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>
- ³⁰ http://www.fisicanet.com.ar/quimica/uniones/ap03_estado_solido.php
- ³¹ http://es.wikipedia.org/wiki/Redes_de_Bravais#Caracter.C3.ADsticas_de_las_celdas_unitarias_y_las_celdas_convencionales
- ³² http://es.geocities.com/qo_10_rmn/
- ³³ <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/rmn.html>

ÍNDICE DE TABLAS

I	Puntos de fusión de las sales de litio empleadas en el intercambio iónico.	34
II	Resultados de aluminatos de sodio sintetizados.	40
III	Resultados de las síntesis utilizando acetatos y nitratos como reactivos.	43
IV	Resultados de γ -LiAlO ₂ sintetizado por estado sólido.	49
V	Resultados de LiAlO ₂ en sus dos polimorfos (β y γ) sintetizado por intercambio iónico.	51
VI	Resultados del intercambio protónico con bromuro de amonio a reflujo en etanol.	54

ÍNDICE DE FIGURAS

1.	Representación de los índices de Miller.	6
2.	Relación estructural entre β -LiAlO ₂ y γ -LiAlO ₂ .	8
3.	Principio de RMN.	13
4.	Espectrómetro de RMN.	15
5.	Espectro electromagnético.	17
6.	Esquema de la emisión de rayos X.	17
7.	Transición Auger.	18
8.	Representación de los niveles energéticos de electrones.	19
9.	Transiciones entre niveles de energía.	19
10.	Representación de interferencia constructiva y destructiva.	20
11.	Esquema de tubo de rayos X moderno.	21
12.	Representación de la Ley de Bragg.	22
13.	Principio de operación de una celda de combustible.	25
14.	Difractograma de β -NaAlO ₂ obtenido por estado sólido.	41
15.	Difractograma de γ -NaAlO ₂ obtenido por estado sólido.	41
16.	Difractograma de β -NaAlO ₂ obtenido a partir de nitratos.	42
17.	Difractograma de β -NaAlO ₂ obtenido a partir de acetatos.	44

18.	Calorimetría diferencial de barrido del aluminato de sodio.	45
19.	Difractograma de rayos X con temperatura in situ. Calentando de 300°C a 700°C.	46
20.	Difractograma de rayos X con temperatura in situ. Enfriando de 700°C a 300°C.	47
21.	Difractogramas de NaAlO ₂ . Fase gamma inicial con transición de fase después de dos días a condiciones normales.	48
22.	Difractograma de γ -LiAlO ₂ obtenido por estado sólido.	50
23.	Difractograma de β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	52
24.	Difractograma de γ -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	53
25.	Difractograma de β -NaAlO ₂ después de intercambio protónico.	55
26.	Espectros de RMN de ²⁷ Al antes y después del intercambio protónico para aluminato de sodio.	56
27.	Espectros de RMN de ¹ H antes y después del intercambio protónico para aluminato de sodio.	56
28.	Difractograma del intercambio protónico de β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	57
29.	Espectros de RMN de ²⁷ Al antes y después del intercambio protónico, para β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	58
30.	Espectros de RMN de ⁷ Li antes y después del intercambio protónico, para β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	58
31.	Espectros de RMN de ¹ H antes y después del intercambio protónico, para β -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	59
32.	Difractograma de intercambio protónico de γ -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	60
33.	Espectros de RMN de ²⁷ Al antes y después del intercambio protónico de γ -LiAlO ₂ obtenido por intercambio iónico.	61

34.	Espectros de RMN de ^7Li antes y después del intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.	61
35.	Espectros de RMN de ^1H antes y después del intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por intercambio iónico.	62
36.	Difractograma de intercambio protónico de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.	63
37.	Espectros de RMN de ^{27}Al antes y después del intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.	64
38.	Espectros de RMN de ^7Li antes y después del intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.	64
39.	Espectros de RMN de ^1H antes y después del intercambio protónico, para $\gamma\text{-LiAlO}_2$ obtenido por estado sólido.	65

γ -LiAlO₂

Pattern : 00-038-1464		Radiation = 1.540600		Quality : High																																																																																																																																																																																										
<p>γ-LiAlO₂</p> <p>Lithium Aluminum Oxide Also called: lithium aluminate</p>																																																																																																																																																																																														
<p>Lattice : Tetragonal</p> <p>S.G. : P4212 (90)</p> <p>a = 5.17150</p> <p>c = 6.28400</p> <p style="text-align: center;">Z = 4</p>		<p>Mol. weight = 65.92</p> <p>Volume [CD] = 188.06</p> <p>Dx = 2.605</p>																																																																																																																																																																																												
<p><i>Sample preparation:</i> ACS Li₂CO₃ and Linde α-alumina 0.3 micron were dried overnight in vacuum and weight loss factors for them were established by thermogravimetric analysis. Stoichiometric amounts were weighed in a glove box; and the mixture was homogenized repeatedly under acetone and then calcined for 20 hours each at 550, 675 and 1000 C, followed by grinding and reheating at 1000 C for 20 hours.</p> <p><i>Additional pattern:</i> To replace 00-018-0714.</p> <p><i>Polymorphism:</i> There is a low temperature α form below 600 C (hexagonal) and an orthorhombic β form (3). A cubic form has also been reported (4).</p> <p><i>Additional pattern:</i> See ICSD 23815 (PDF 01-073-1338).</p> <p><i>Color:</i> Colorless</p> <p><i>Structure:</i> The structure was determined by Marezio (1) and Bertaut et al. (2).</p> <p><i>Temperature of data collection:</i> The mean temperature of data collection was 25.1 C.</p> <p><i>Data collection flag:</i> Ambient.</p>		<table border="1"> <thead> <tr> <th>2θ</th> <th>i</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>22.247</td><td>100</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>24.332</td><td>19</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td></tr> <tr><td>26.215</td><td>29</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr> <tr><td>33.322</td><td>70</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>34.846</td><td>76</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>37.572</td><td>4</td><td>0</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>41.568</td><td>10</td><td>2</td><td>1</td><td>2</td></tr> <tr><td>45.373</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>46.745</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>48.852</td><td>20</td><td>2</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>49.833</td><td>9</td><td>2</td><td>2</td><td>0</td></tr> <tr><td>50.151</td><td>9</td><td>1</td><td>1</td><td>3</td></tr> <tr><td>55.218</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>56.210</td><td>9</td><td>3</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>56.490</td><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>58.341</td><td>11</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>58.736</td><td>13</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td></tr> <tr><td>59.485</td><td>1</td><td>2</td><td>0</td><td>3</td></tr> <tr><td>61.307</td><td>32</td><td>3</td><td>0</td><td>2</td></tr> <tr><td>64.503</td><td>1</td><td>1</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>66.860</td><td>4</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>67.986</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>70.044</td><td>7</td><td>3</td><td>0</td><td>4</td></tr> <tr><td>72.366</td><td>14</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td></tr> <tr><td>73.417</td><td>6</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>74.840</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>1</td></tr> <tr><td>77.545</td><td>3</td><td>4</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>78.401</td><td>7</td><td>3</td><td>3</td><td>0</td></tr> <tr><td>80.119</td><td>1</td><td>3</td><td>3</td><td>4</td></tr> <tr><td>80.557</td><td>3</td><td>2</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>80.760</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr> <tr><td>81.221</td><td>1</td><td>3</td><td>2</td><td>1</td></tr> <tr><td>85.248</td><td>1</td><td>4</td><td>3</td><td>1</td></tr> <tr><td>85.679</td><td>3</td><td>3</td><td>1</td><td>4</td></tr> <tr><td>88.485</td><td>1</td><td>2</td><td>1</td><td>5</td></tr> <tr><td>88.845</td><td>1</td><td>4</td><td>0</td><td>3</td></tr> </tbody> </table>		2 θ	i	h	k	l	22.247	100	1	0	1	24.332	19	1	1	0	26.215	29	1	1	1	33.322	70	1	0	2	34.846	76	2	0	0	37.572	4	0	0	1	41.568	10	2	1	2	45.373	2	2	2	0	46.745	1	1	0	3	48.852	20	2	2	2	49.833	9	2	2	0	50.151	9	1	1	3	55.218	3	3	0	0	56.210	9	3	0	0	56.490	7	2	0	3	58.341	11	2	0	2	58.736	13	2	0	0	59.485	1	2	0	3	61.307	32	3	0	2	64.503	1	1	1	4	66.860	4	1	2	1	67.986	1	3	2	3	70.044	7	3	0	4	72.366	14	3	2	2	73.417	6	3	3	1	74.840	1	4	0	1	77.545	3	4	3	0	78.401	7	3	3	0	80.119	1	3	3	4	80.557	3	2	2	1	80.760	1	1	2	3	81.221	1	3	2	1	85.248	1	4	3	1	85.679	3	3	1	4	88.485	1	2	1	5	88.845	1	4	0	3		
2 θ	i	h	k	l																																																																																																																																																																																										
22.247	100	1	0	1																																																																																																																																																																																										
24.332	19	1	1	0																																																																																																																																																																																										
26.215	29	1	1	1																																																																																																																																																																																										
33.322	70	1	0	2																																																																																																																																																																																										
34.846	76	2	0	0																																																																																																																																																																																										
37.572	4	0	0	1																																																																																																																																																																																										
41.568	10	2	1	2																																																																																																																																																																																										
45.373	2	2	2	0																																																																																																																																																																																										
46.745	1	1	0	3																																																																																																																																																																																										
48.852	20	2	2	2																																																																																																																																																																																										
49.833	9	2	2	0																																																																																																																																																																																										
50.151	9	1	1	3																																																																																																																																																																																										
55.218	3	3	0	0																																																																																																																																																																																										
56.210	9	3	0	0																																																																																																																																																																																										
56.490	7	2	0	3																																																																																																																																																																																										
58.341	11	2	0	2																																																																																																																																																																																										
58.736	13	2	0	0																																																																																																																																																																																										
59.485	1	2	0	3																																																																																																																																																																																										
61.307	32	3	0	2																																																																																																																																																																																										
64.503	1	1	1	4																																																																																																																																																																																										
66.860	4	1	2	1																																																																																																																																																																																										
67.986	1	3	2	3																																																																																																																																																																																										
70.044	7	3	0	4																																																																																																																																																																																										
72.366	14	3	2	2																																																																																																																																																																																										
73.417	6	3	3	1																																																																																																																																																																																										
74.840	1	4	0	1																																																																																																																																																																																										
77.545	3	4	3	0																																																																																																																																																																																										
78.401	7	3	3	0																																																																																																																																																																																										
80.119	1	3	3	4																																																																																																																																																																																										
80.557	3	2	2	1																																																																																																																																																																																										
80.760	1	1	2	3																																																																																																																																																																																										
81.221	1	3	2	1																																																																																																																																																																																										
85.248	1	4	3	1																																																																																																																																																																																										
85.679	3	3	1	4																																																																																																																																																																																										
88.485	1	2	1	5																																																																																																																																																																																										
88.845	1	4	0	3																																																																																																																																																																																										
<p>Wong-Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Drago, A., NBS, Gaithersburg, MD, USA., ICDD Grant-in-Aid (1986)</p> <p>CAS Number: 12003-67-7</p>																																																																																																																																																																																														
<p>Radiation : CuKα1</p> <p>Lambda : 1.54060</p> <p>SS/FOM : F30= 68(0.0084,47)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal</p> <p>d-sp : Diffractometer</p> <p>Internal standard : Ag</p>																																																																																																																																																																																												

β - NaAlO₂

Pattern : 00-033-1200		Radiation = 1.540600		Quality : High		
NaAlO ₂ Sodium Aluminum Oxide		2 θ	<i>I</i>	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>
		20.722	35	1	1	0
		21.162	35	0	1	1
		26.948	4	1	1	1
		30.315	85	0	2	0
		33.218	75	0	0	0
		34.346	85	0	0	1
		34.967	100	1	1	1
		35.671	7	1	0	1
		37.555	14	1	1	1
		39.728	4	1	1	1
		40.472	3	1	1	1
		42.030	10	0	1	3
		42.215	12	0	0	3
		42.215	12	0	0	3
		43.124	2	0	1	0
		45.619	8	1	1	1
		46.459	25	1	1	1
		46.541	16	0	0	1
		50.345	3	0	0	3
		51.611	8	0	0	3
		51.861	25	0	0	4
		52.569	4	0	0	4
		54.261	3	0	0	1
		54.791	9	0	0	1
		55.328	4	0	0	1
		55.510	5	0	0	1
		57.602	35	0	0	4
		60.520	8	0	0	4
		61.918	35	0	0	4
		63.098	16	0	0	4
		63.760	22	0	0	4
		65.860	14	0	0	4
		66.920	2	0	0	4
		68.119	3	0	0	4
		68.820	25	0	0	4
		72.423	10	0	0	4
		72.423	10	0	0	4
		73.843	9	2	1	1
		73.843	9	2	1	1
		76.264	3	1	1	1
		78.176	2	1	1	3
		79.417	2	1	1	3
<p>Unit cell parameters:</p> <p>Lattice : Orthorhombic S.G. : Pna21 (33) a = 5.36680 b = 7.03340 c = 5.21820 a/b = 0.76589 c/b = 0.74192</p> <p>Mol. weight = 81.97 Volume [CD] = 197.70 Dx = 2.754</p> <p>Z = 4</p>		<p>Color: Colorless Sample source or locality: The sample was obtained from ICN-K&K Laboratories, Inc., Plainview, New York, USA. Sample preparation: Pattern was partially hydrated and was heated in air to 875 C for 1 hour. It changed back readily to a hydrate. Temperature of data collection: Pattern taken at 25 C. Additional pattern: To replace 00-019-1177. Data collection flag: Ambient.</p>				
<p>Netl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, volume 16, page 62 (1961)</p> <p>CAS Number: 1302-42-7</p>						
<p>Radiation : CuKα1 Lambda : 1.54080 SS/FOM : F30= 60(0.0129,39)</p>		<p>Filter : Monochromator crystal ϕ-ap : Diffractometer Internal standard : Si</p>				