

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES**



**SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS
CERAMICOS EN EL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$**

T E S I S

**EN OPCION AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA**

PRESENTA:

MARIA GUADALUPE SANCHEZ ANGUIANO

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1992

TM

QC610

.4

S2

C.1



1080074540

BIBLIOTECA, DIVISION
ESTUDIOS SUPERIORES

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES



SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS
CERAMICOS EN EL SISTEMA $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-TiO}_2$

PRESENTADA COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE

OPTAR AL TITULO DE **T E S I S**

OPCION AL GRADO ACADEMICO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA

PRESENTA:

MARIA GUADALUPE SANCHEZ ANGUIANO

MONTERREY, N. L.

SEPTIEMBRE DE 1982

FM
96
610
4
52



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON.

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS

CERAMICOS EN EL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$

T E S I S

PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA

OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN

CIENCIAS. ESPECIALIDAD: QUIMICA ANALITICA

POR: MARIA GUADALUPE SANCHEZ ANGUIANO

SEPTIEMBRE DE 1992

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES

SEPTIEMBRE DE 1992

Q.I. ANDRES CERDA ONOFRE :

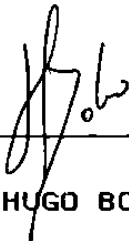
DIRECTOR DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

LA TESIS ELABORADA POR LA Q.F.B. MARIA GUADALUPE SANCHEZ ANGUIANO TITULADA "SINTESIS Y CARACTERIZACION DE OXIDOS CERAMICOS EN EL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ ", HA SIDO ACEPTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR AL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS ESPECIALIDAD QUIMICA ANALITICA.

Leticia M. Torres.

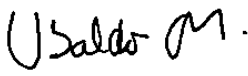
DRA. LETICIA M. TORRES G.

ASESOR



M.C. HUGO BOLIO ARCEO

SINODAL



DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ

SINODAL



Vo.Bo

DRA. MARIBEL SUAREZ CARDENAS

COORDINADORA DE LA MAESTRIA EN CIENCIAS

A MIS PADRES:

VIVIANO SANCHEZ ALVAREZ (Q.E.P.D.)

MARIA NATIVIDAD ANGUIANO

A MIS HERMANOS:

JOSE LUIS

GRACIELA

SILVIA M.

GERARDO

LUZ MARIA

P R O L O G O

La presente tesis nace de una inquietud personal, un deseo de superar las deficiencias personales, para tratar de adquirir y asimilar nuevos conocimientos en el amplísimo campo que nos proporciona la química.

Particularmente el área de química del estado sólido, que es la que nos ocupa ahora, ofrece campos nuevos de investigación que aún no han sido explorados, y es una pequeña parte de esa área, la que me permite aprender y dejar plasmados los conocimientos adquiridos en estas páginas, para obtener el grado de Maestría en Ciencias.

Lo anterior debo agradecerlo principalmente a la Dra. Leticia M. Torres Guerra, por su acertada dirección en todo el desarrollo de la investigación, así como por su ayuda y apoyo personal para salir adelante en la escritura del trabajo. Deseo hacer patente mi gratitud también al Profesor A.R. West, de la Universidad de Aberdeen, Escocia, por su ayuda, asesoría y por permitirme hacer uso de las instalaciones para medición de conductividad del laboratorio de química del estado sólido de la misma universidad.

Agradezco a las personas que de una u otra manera me brindaron su ayuda durante la investigación y escritura de

la tesis: Dr. Jacobo Gomez Lara (Universidad Nacional Autónoma de México), M.C. José Chavez C. (Universidad de Aberdeen), Dr. Alejandro Varez (Universidad Complutense de Madrid), L.Q.I. Remo Azael Castillo G. (Universidad Autónoma de Nuevo León). Así como a la Dra. Patricia Quintana O.y al Ing. Hugo Bolio A. por la revisión del trabajo.

Finalmente quiero agradecer a la Secretaría de Educación Pública, que financió en parte este proyecto con equipo y con apoyo a mi estancia en la Universidad de Aberdeen, Escocia, donde fué posible finalizar el trabajo de investigación con la medición de propiedades eléctricas; a la Facultad de Ciencias Químicas, institución donde presto mis servicios y a su actual director, sin cuyo apoyo no hubiera sido posible el finalizar este trabajo, gracias a la ayuda que me brindó durante mi estancia de investigación en la facultad, la cual se vió cristalizada en esta tesis.

Deseo también brindar un reconocimiento a las personas que me iniciaron en el camino de la investigación y a aquellas que a lo largo de él, he sentido su apoyo de alguna manera: Q.I. Juan Manuel Cuevas M., L.Q.I. Jesus R. Páez Garza, Q.I. Andres Cerda Onofre, L.Q.I. Aida González Huizar, L.Q.I. Heriberto Castro Sandoval.

INDICE GENERAL

	Página
RESUMEN	2
INTRODUCCION	5
CAPITULO 1	
Procedimiento experimental	
1.1.-Material y equipo	15
1.2.-Método de preparación y análisis de fases	17
1.3.-Medición de conductividad	20
1.4.-Determinación de densidades	21
CAPITULO 2	
Resultados del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	24
2.1.-Confirmación de la existencia de fase B	
en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	26
2.2.-Subtriángulo B- SrTiO_3 - TiO_2	29
2.3.-Subtriángulo B- Li_2TiO_3 - TiO_2	30
2.4.-Area de compatibilidad B- $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	30
2.5.-Subtriángulo B- SrTiO_3 - Li_2TiO_3	31
2.6.-Area SrTiO_3 - Li_2TiO_3	32
2.7.-Resultados de densidad	33

CAPITULO 3

Resultados de conductividad del sistema SrO-Li ₂ O-TiO ₂ .	59
3.1.-Resultados de conductividad de la fase B	
3.1.1 Fase B. Composición número 17	62
3.1.2 Fase B. Composición número 18	62
3.1.3 Fase B. Composición número 20	63
3.1.4 Fase B. Composición número 24	64
3.1.5 Fase B. Composición número 25	65
3.2.-Resultados de conductividad de la fase B sintetizada a diferentes condiciones de reacción	66
3.3.-Resultados de conductividad para el compuesto 17 con impurezas	68
CAPITULO 4	
Resultados de otros sistemas	90
4.1.-Sistema SrO-Li ₂ O-SnO ₂	91
4.2.-Sistema CaO-Li ₂ O-TiO ₂	92
4.3.-Otros resultados	93
CONCLUSIONES	104
REFERENCIAS	108

INDICE DE FIGURAS

		Página
Fig. 1	Fases puras A, B, C, D y E pertenecientes al sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ [20]	12
Fig. 2	a) Sistema binario $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ [21] b) Plano de impedancia compleja mostrando regiones de cuerpo y frontera de grano	13
Fig. 3	Celda electroquímica para medición de conductividad eléctrica	22
Fig. 4	Algunas composiciones preparadas inicialmente en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	34
Fig. 5	a) Fase B del sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ b) Fase B del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	35
Fig. 6	Composiciones que muestran el límite del área de la fase B en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	36
Fig. 7	Difractogramas de algunos compuestos del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	37
Fig. 8	Difractogramas del compuesto $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ que indican la fusión congruente a) a la	

	temperatura de reacción b) después de realizar la fusión	38
Fig. 9	Subtriángulo de compatibilidad B-SrTiO ₃ -TiO ₂	39
Fig. 10	Algunos subtriángulos de compatibilidad delimitados en el sistema ternario SrO-Li ₂ O-TiO ₂	40
Fig. 11	IV. Subtriángulo B-SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃ V. Área SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃	41
Fig. 12	Número de fases en el equilibrio presentes en cada subtriángulo del sistema SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃ -TiO ₂	42
Fig. 13	Gráficas de Arrhenius de las com- posiciones número 17, 18, 24 y 25 del sistema SrO-Li ₂ O-TiO ₂	69
Fig. 14	Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 de la Fase B a 110 ^o C	70
Fig. 15	Plano de Impedancia Compleja para el compuesto 18 de la Fase B a 100 ^o C	71
Fig. 16	Plano de impedancia compleja para el compuesto 20 de la Fase B a 108 ^o C	72

Fig. 17	Plano de impedancia compleja para el compuesto 24 de la Fase B a 192 ^o C	73
Fig. 18	Plano de impedancia compleja para el compuesto 25 de la fase B a 120 ^o C	74
Fig. 19	Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 sintetizado a diferentes condiciones de reacción (Cap.3.2)	75
Fig. 20	Plano de impedancia compleja para el compuesto 18 sintetizado a diferentes condiciones de reacción (Cap.3.2)	76
Fig. 21	Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 con 0.2 moles de niobio a 190 ^o C	77
Fig. 22	Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 con 0.2 moles de aluminio a 75 ^o C	78
Fig. 23	Composiciones realizadas en el sistema ternario SrO-Li ₂ O-SnO ₂	95
Fig. 24	Preparaciones realizadas en el sistema ternario CaO-Li ₂ O-TiO ₂	96
Fig. 25	Difractogramas del compuesto 17 con impurezas de niobio y aluminio	97

INDICE DE TABLAS

		Pagina
Tabla 1.	Distancias interplanares medidas en la composición 17 de la fase B de los sistemas $(\text{Sr},\text{Ba})\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$	43
Tabla 2	Resultados de difracción de rayos X de las composiciones preparadas inicialmente en el sistema $\text{SrO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$	45
Tabla 3	Resultados de difracción de rayos X que confirman la existencia de la fase B	46
Tabla 4	Resultados de difracción de rayos X Area I	47
Tabla 5	Resultados de difracción de rayos X del subtriángulo $\text{B}-\text{SrTiO}_3-\text{TiO}_2$	48
Tabla 6	Resultados de difracción de rayos X de la línea $\text{B}-\text{SrTiO}_3$	50
Tabla 7	Resultados de difracción de rayos X del subtriángulo $\text{B}-\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7-\text{TiO}_2$	51
Tabla 8	Resultados de difracción de rayos X del Area $\text{B}-\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	52

Tabla 9	Resultados de difracción de rayos X del subtriángulo B-SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃	53
Tabla 10	Resultados de difracción de rayos X del área SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃	54
Tabla 11	Resultados de difracción de rayos X de composiciones preparadas sobre la línea SrTiO ₃ -TiO ₂ del sistema ternario	55
Tabla 12	Resultados de difracción de rayos X de composiciones preparadas sobre la línea SrTiO ₃ -Li ₂ TiO ₃ del sistema ternario	56
Tabla 13	Resultados de densidad para compuestos de la fase B	57
Tabla 14	Compuestos a los cuales se realizaron mediciones de conductividad.	79
Tabla 15	Resultados de conductividad para el compuesto 17	80
Tabla 16	Resultados de conductividad para el compuesto 18	81

Tabla 17	Resultados de conductividad para el compuesto 20	82
Tabla 18	Resultados de conductividad para el compuesto 24	83
Tabla 19	Resultados de conductividad para el compuesto 25	84
Tabla 20	Resultados de conductividad para el compuesto 17 sintetizado segun sección 2, Capítulo 3	85
Tabla 21	Resultados de conductividad para el compuesto 18 sintetizado segun sección 2, Capítulo 3	86
Tabla 22	Resultados de conductividad para el compuesto 17 con 0.2 moles de Al_2O_3	87
Tabla 23	Resultados de conductividad para el compuesto 17 con 0.2 moles de Nb_2O_5	88
Tabla 24	Distancias interplanares de SnO_2 , $SrSnO_3$ y de la preparación número 17 del sistema $SrO-Li_2O-SnO_2$	98

Tabla 25	Resultados de las preparaciones del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ obtenidos mediante difracción de rayos X	99
Tabla 26	Distancias interplanares de CaTiO_3 , $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y de la preparación número 17 del sistema $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	100
Tabla 27	Resultados de las preparaciones del sistema $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ obtenidos por difracción de rayos X	102
Tabla 28	Resultados del compuesto número 17 con Nb_2O_5 y Al_2O_3 obtenidos mediante difracción de rayos X	103

ABREVIATURAS

D	Débil
M	Mediana
F*	Fuerte
F	Farads
p	página
ps	páginas

R E S U M E N

R E S U M E N

La presente investigación se basa principalmente en la búsqueda, síntesis y caracterización de nuevos compuestos cerámicos. Un objetivo importante que se cubre, es el estudio del sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, específicamente el correspondiente a la región $\text{SrTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$. Se encontró la existencia de un área que forma soluciones sólidas cuya fórmula ideal es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$. Se delimitaron cinco líneas y cuatro subtriángulos de compatibilidad entre diferentes compuestos dentro del sistema.

Las síntesis se llevaron a cabo por el método de reacción en estado sólido y la caracterización de los compuestos obtenidos mediante difracción de rayos X en polvos, utilizando una cámara Hägg Guinier con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ y un difractor de polvos Stoe Stadi P $\text{CuK}\alpha_1$.

A las soluciones sólidas sintetizadas se les determinó el comportamiento eléctrico en un intervalo de temperaturas de 30 a 400 °C, utilizando para ello un analizador de respuesta a la frecuencia Hewlett-Packard controlado por sistema computarizado.

Los resultados de conductividad obtenidos fueron del orden de $1 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. De la misma manera, se le determinó

la conductividad a uno de los compuestos de la fase pura cuya fórmula ideal es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, preparado introduciéndole pequeñas cantidades de Nb_2O_5 y Al_2O_3 , con el propósito de determinar la influencia de impurezas en la conductividad eléctrica; los resultados fueron similares que para el compuesto puro.

Adicionalmente, se midió la conductividad a uno de los compuestos sintetizado bajo condiciones diferentes de reacción, con el fin de mejorar los resultados obtenidos en los compuestos formados por el método del estado sólido; obteniéndose resultados similares.

Se realizaron mediciones de densidad a los sólidos, mediante la técnica gravimétrica, por desplazamiento de tolueno hasta peso constante, con el fin de obtener información que ayude a esclarecer el mecanismo de formación de la solución sólida.

Además, se realizó el estudio de los sistemas $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, y $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ no observándose la formación de fases nuevas.

I N T R O D U C C I O N

I N T R O D U C C I O N

La presente investigación nace como consecuencia del interés de encontrar nuevos materiales cerámicos semiconductores, mejorar los ya existentes y de crear cimientos para continuar investigando en el área de química del estado sólido. En los últimos 30 años se ha registrado una revolución en el campo de la electroquímica del estado sólido, debido al descubrimiento de los sólidos inorgánicos con conductividades iónicas comparables a la de algunos electrolitos acuosos.

Desde 1974 hasta la fecha, el sistema $BaO-TiO_2$ ha sido objeto de estudio ya que contiene varios materiales eléctricos muy importantes tecnológicamente. El $BaTiO_3$ es un material cerámico con alta constante dieléctrica, el cual es útil en la fabricación de capacitores cerámicos multilaminares, transductores y componentes electro-ópticos. Los compuestos ricos en titanio de este sistema, tales como $BaTi_4O_9$ y $Ba_2Ti_4O_{20}$ son adecuados para la manufactura de resonadores de microondas miniaturas (1990) [1-4].

También se ha encontrado que las propiedades eléctricas del $BaTiO_3$ son extremadamente sensitivas a la relación de Ba/Ti, impurezas y microestructura cerámica [1].

Las cerámicas dieléctricas basadas en el sistema $\text{BaTiO}_3\text{-TiO}_2$ se caracterizan por su alta temperatura de estabilidad (1500°C) y su alta constante dieléctrica (35-40).

Como consecuencia de los interesantes resultados y aplicaciones obtenidos de las investigaciones realizadas en el sistema BaO-TiO_2 , se han encontrado adicionalmente en la literatura diversos estudios relacionados con este sistema agregando otros óxidos, buscando mejorar las propiedades del titanato de bario [5-7]. Por ejemplo, se ha estudiado el efecto del aluminio en las propiedades eléctricas y mecánicas de las cerámicas del BaTiO_3 en función de la temperatura de sinterización (1989) [8-10].

También han sido estudiados los equilibrios de fases y cristalografía del sistema ternario $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (1987), lográndose sintetizar y caracterizar diez soluciones sólidas [11-13]. El sistema $\text{BaO-TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ contiene fases con propiedades eléctricas importantes; el estudio de adiciones de Nb_2O_5 a polititanatos de bario es interesante. Los diagramas de fases de los tres sistemas binarios ya han sido publicados [14].

Adicionalmente se encuentra publicado el sistema

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$. Estos sistemas han sido estudiados con éxito pues se han podido preparar nuevos materiales cerámicos dieléctricos [15,16].

En 1989 se llevó a cabo un estudio muy novedoso: se publican elevados valores de conducción eléctrica de nuevos materiales sintetizados dentro del sistema $\text{BaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{MO}_2$ ($M = \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Zr}$). El alto valor de la conductividad obtenida a 300°C fué de $4 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ y la energía de activación para la conducción es de 35 KJ mol^{-1} [17-19]. Sin embargo, estos materiales no fueron aislados ni caracterizados, solo se estudiaron las propiedades de las mezclas. Por lo cual, posteriormente otros investigadores llevaron a cabo el estudio del sistema $\text{BaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, en el que se sintetizaron y caracterizaron cinco fases nuevas, denominadas A, B, C, D y E (Fig.1 p 12) [20].

El diagrama de fases binario para el sistema $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ ha sido estudiado (fig.2 p 13), y se encontró la existencia de cuatro compuestos con fórmula Li_4TiO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ y Li_2TiO_3 este último forma solución sólida entre 74 y 76 % molar de TiO_2 . También publican dos polimorfos del compuesto Li_2TiO_3 . El polimorfo λ - Li_2TiO_3 forma un extenso intervalo de solución sólida de 44 a 66% molar de TiO_2 , y el polimorfo

λ - Li_2TiO_3 forma solución sólida de 47 a 51 % molar de TiO_2 .

La formación de estas soluciones sólidas conduce a una estabilización de la estructura de λ - Li_2TiO_3 a bajas temperaturas (1050 °C en el área rica en litio y 950 °C en el área rica en titanio) [21].

Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que tiene composición variable. En general existen dos tipos de soluciones sólidas: sustitucionales e intersticiales.

Una solución sólida sustitucional es aquella en la que se introducen átomos o iones que reemplazan a átomos o iones de la misma carga en la estructura. En la solución sólida intersticial, las especies introducidas ocupan un sitio vacío en la estructura del cristal y por lo tanto no hay reemplazo de átomos o iones [24].

El mecanismo de formación de solución sólida puede ser deducido conociendo el volumen de la celda unitaria y la densidad del material en un intervalo de composiciones de la solución sólida. Un mecanismo intersticial conduce a un incremento en la densidad porque hay un aumento de átomos o iones en la celda unitaria, si hay sitios vacíos en la estructura conduce a descensos en los valores de densidad,

estos valores solamente dan información general sobre el mecanismo, no proporcionan detalles de la estructura [24]. Frecuentemente ciertas propiedades de los materiales, como la conductividad, son modificadas por un cambio en la composición de la solución sólida [22,23].

La conductividad es un fenómeno físico mediante el cual se produce el transporte de energía eléctrica, y esta ocurre por migración de sus electrones o de sus iones. Por lo general, uno de los dos tipos de conducción predomina. La conductividad específica (σ) se define como el producto de la concentración y movilidad de los portadores de carga:

$$\sigma = (n_i z_i e) \mu_i$$

donde "n" es el número de partículas cargadas, "e" es la carga electrónica (1.6×10^{-19} C), "z" es la valencia y " μ " es la movilidad de las especies.

La conductividad depende de la temperatura y es usualmente relacionada mediante la ecuación de Arrhenius:

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

donde E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

La conductividad específica es una de las propiedades de mayor interés en materiales sólidos cerámicos, ya que ayuda

a caracterizar la microestructura y propiedades de los materiales [25-28].

Una técnica alternativa para medir las propiedades eléctricas es la espectroscopía de impedancia, en la cual las medidas de impedancia AC son realizadas en un intervalo de frecuencias, en donde diferentes regiones del material son caracterizados de acuerdo a su respuesta eléctrica.

Obteniendo valores de resistencia y capacitancia (RC), a partir de las gráficas de impedancia, se pueden conocer las diferentes regiones que son responsables de la conductividad eléctrica del material y determinar si es debida a la frontera de grano, al cuerpo cerámico o a los electrodos colocados en la muestra [29,30].

A partir del espectro de impedancia es usualmente posible obtener los valores de los componentes RC (Resistencia y Capacitancia) y asignarlos a diferentes regiones de la muestra. Un tipo común de espectro de impedancia muestra dos semicírculos (fig.2 p 13), cuyos valores de capacitancia indican las regiones de la frontera de grano y del cuerpo de la muestra, de acuerdo a los valores publicados en bibliografía [29].

Capacitancia (F):	Fenómeno responsable:
$10^{-12} - 10^{-11}$	cuerpo cerámico
$10^{-11} - 10^{-8}$	frontera de grano
$10^{-7} - 10^{-5}$	electrodos

Una propiedad interesante es en particular la conductividad del cuerpo cerámico en los cristales, para lo cual, se desean cerámicas que presenten conductividad mínima en la frontera de grano. Algunos ejemplos de estas cerámicas eléctricas son Na/ β -alúmina y $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como conductores de ión sodio en baterías de Na/S; $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ usadas como una membrana conductora de ión óxido en baterías de estado sólido y sensores de oxígeno.

Finalmente, y en relación a la investigación de nuevos materiales cerámicos semiconductores, el estudio del sistema $\text{SrO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ es interesante por su aparente similitud al sistema ternario $\text{BaO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, el cual por su relación a los sistemas binarios que lo conforman, presenta compuestos con propiedades semiconductoras y aislantes. De aquí nace un gran interés científico para buscar nuevos materiales en el sistema $\text{SrO}-\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ utilizando diversas técnicas para su caracterización.

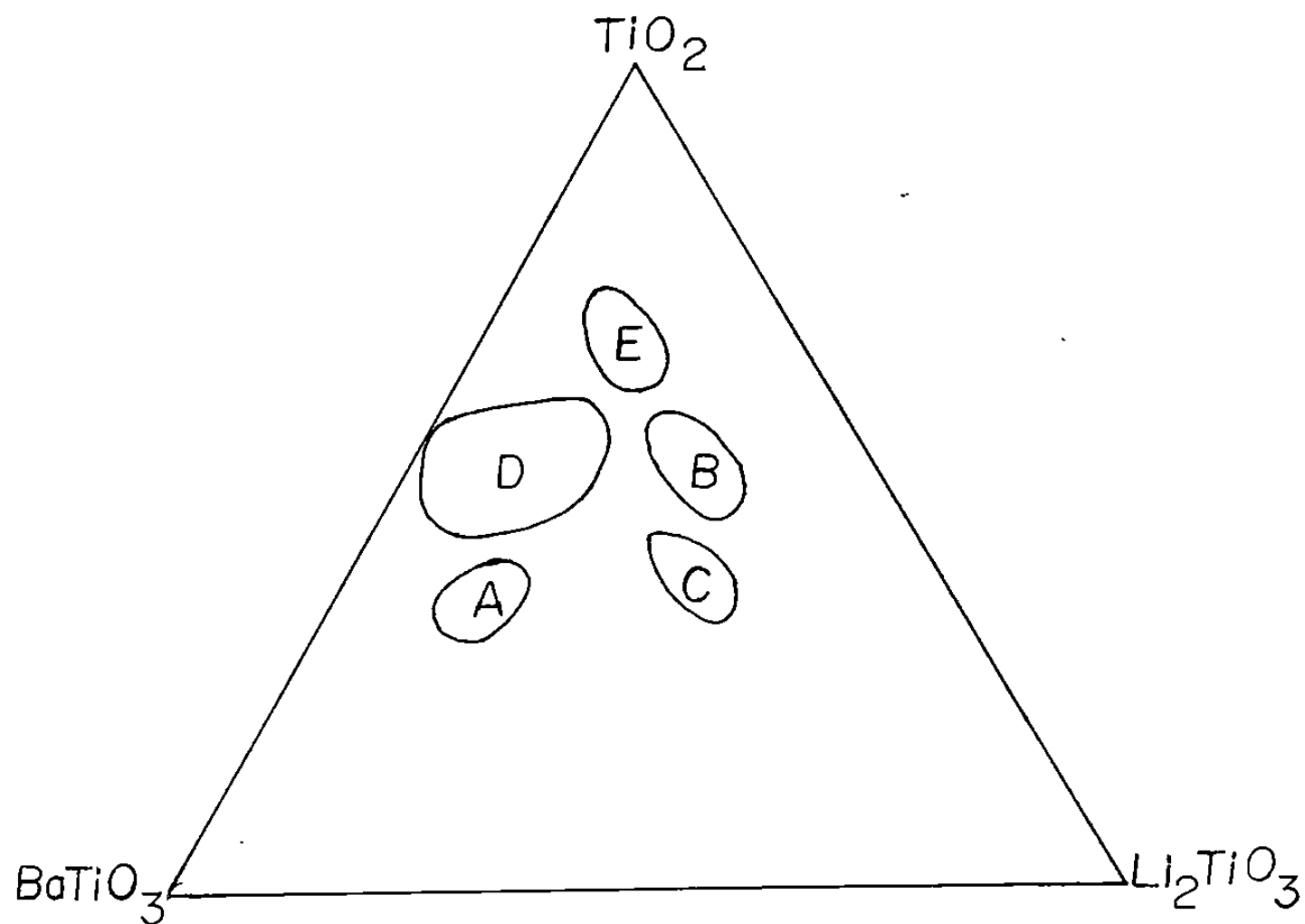


Fig. 1

Fases puras A,B,C,D y E pertenecientes al sistema

$\text{BaTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3\text{-TiO}_2$ [20].

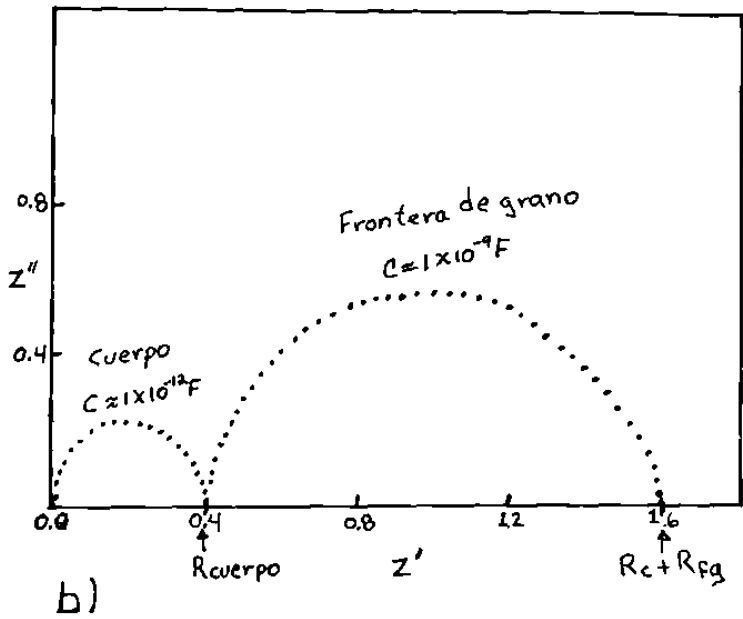
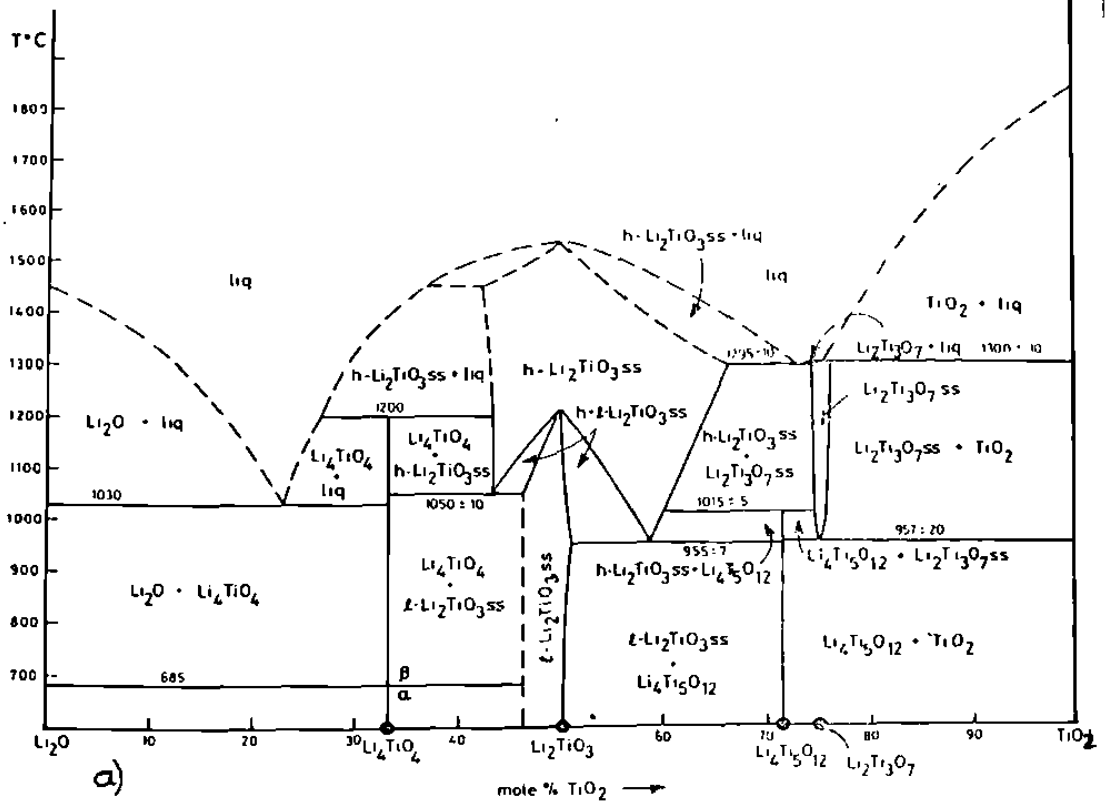


Fig. 2

a) Sistema binario $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [21]

b) Plano de impedancia compleja mostrando regiones de cuerpo y frontera de grano.

CAPITULO 1

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

CAPITULO 1

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

1.1- MATERIAL Y EQUIPO

- a) TiO_2 (Aldrich 99.9% pureza)
- b) Li_2CO_3 (Aldrich 99.997% pureza)
- c) SrCO_3 (GFS 99.9% pureza)
- d) CaCO_3 (Aldrich 99.9% pureza)
- e) SnO_2 (Aldrich 99.9% pureza)
- f) Acetona (PQM 99.9%)
- g) Crisoles y láminas de platino
- h) Oro (pasta Englehardt T-10112)
- i) Tolueno (PQM 99.9% pureza)
- j) Cámara de difracción de rayos X en polvos Hägg
Guinier con radiación $\text{CuK}\alpha_1$
- k) Difractómetro automatizado Stoe Stadi P $\text{CuK}\alpha_1$
- l) Prensa hidráulica RIIC
- m) Analizador de respuesta a la frecuencia Hewlett
Packard modelo 4192 ALF
- n) Microcomputadora BBC (British Broadcasting Co.)
- o) Controlador de horno Eurotherm (Stanton Redcroft)
- p) Bomba eléctrica (G.E.)

q) Mufla eléctrica (Lindberg 1000 °C)

r) Mufla eléctrica (Lindberg 1500 °C)

s) Micrómetro Vernier

Los reactivos fueron secados a 110 °C, excepto el TiO_2 , el cual se calentó durante dos horas a 1000 °C, para cada uno de ellos se obtuvo un patrón de difracción de rayos X, los cuales fueron guardados para utilizarlos como estándares.

1.2- METODO DE PREPARACION Y ANALISIS DE FASES

Una serie de composiciones fueron preparadas en los sistemas ternarios $AO - Li_2O - MO_2$ (A= Sr, Ca M= Ti, Sn), en cantidades que oscilaban entre cinco y diez gramos. Las síntesis fueron realizadas utilizando el método de reacción en estado sólido: pesando las cantidades requeridas de cada uno de los reactivos para obtener las mezclas estequiométricas planeadas, se molieron junto con acetona, evaporando posteriormente el total de la misma.

Las mezclas obtenidas de esta manera fueron colocadas en crisoles de platino y calentadas en hornos eléctricos, inicialmente seis horas de 600 a 900 °C para expeler el CO_2 de los carbonatos de litio y estroncio.

Posteriormente las muestras fueron retiradas del horno, enfriadas y remezcladas.

Se continuó con un programa de calentamiento en un intervalo de temperatura de 1000 a 1250 °C hasta completar la reacción.

Para todas las reacciones efectuadas se llevó a cabo un

preciso monitoreo termogravimétrico (mediante el registro de peso antes y después de cada reacción); no se observó pérdida de peso en las muestras, este control se realizó para observar la posible volatilización del litio.

Los materiales fueron caracterizados mediante difracción de rayos X en polvos. Algunas composiciones en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ mostraron un patrón de difracción similar a la fase B del sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ [21]; encontrándose un área de formación de soluciones sólidas.

Se colocaron aproximadamente 0.1 gramos de las muestras pertenecientes a estas composiciones del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ en sobres de platino, se calentaron a 1300°C durante 15 minutos, enseguida se sacaron y se enfriaron rápidamente, observándose la muestra totalmente fundida.

Los productos obtenidos de las fusiones se analizaron mediante difracción de rayos X en polvos.

Adicionalmente, se añadieron impurezas de Nb_2O_5 y Al_2O_3 a la composición $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ con el propósito de determinar la posible formación de soluciones sólidas.

Se realizaron las sustituciones de acuerdo a la siguiente ecuación: $\text{SrLi}_{2+x}\text{Ti}_{6-x}\text{A}_x\text{O}_{14}$ donde $\text{A} = \text{Nb}$, Al y $x = 0.1, 0.2$ moles, considerando que la composición ideal del material es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$. De la misma manera, los productos obtenidos fueron analizados mediante difracción de rayos X en polvos.

1.3.- MEDICION DE CONDUCTIVIDAD

Se estudió la conductividad eléctrica de algunos de los compuestos nuevos sintetizados en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$. Se prepararon pastillas utilizando una prensa hidráulica con presión de una tonelada por cm^2 . Las pastillas se sinterizaron durante dos horas a 1200°C , una vez enfriadas se les colocó pasta de oro por ambos lados de la pastilla. Se calentaron enseguida a 600°C durante seis horas, con el fin de adherir y endurecer la pasta de oro, procediéndose finalmente a medir su comportamiento eléctrico en un analizador de impedancias Hewlett-Packard controlado por una microcomputadora, desde temperatura ambiente hasta 400°C , con incrementos de 50°C entre cada medición. El diseño básico de la celda electroquímica se muestra en la figura 3 p 22, el cual es de tipo contacto. En este diseño, las pastillas con sus electrodos de oro fueron enrollados alrededor de dos alambres de platino; a su vez, los alambres estaban conectados al instrumento de medición Hewlett Packard. La celda electroquímica se colocó en un horno eléctrico horizontal que estaba conectado a un reóstato Eurotherm.

1.4.- DETERMINACION DE DENSIDADES

Se determinó la densidad a ciertos compuestos pertenecientes a la nueva fase encontrada en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, con el objetivo de intentar elucidar el mecanismo de formación de la solución sólida.

Se tomaron aproximadamente diez gramos del material, se colocaron en un picnómetro agregándoles tolueno hasta cubrir la mitad del volumen del mismo (10 - 15 ml), posteriormente se introdujeron a un desecador, el cual fue conectado a una bomba de vacío para eliminar el aire contenido en el material. Una vez realizado lo anterior se llenó el picnómetro con tolueno y se pesó rápidamente para minimizar la volatilización del solvente, la operación se repitió hasta peso constante. Mediante esta técnica gravimétrica, se determinó la densidad del sólido por desplazamiento de tolueno.

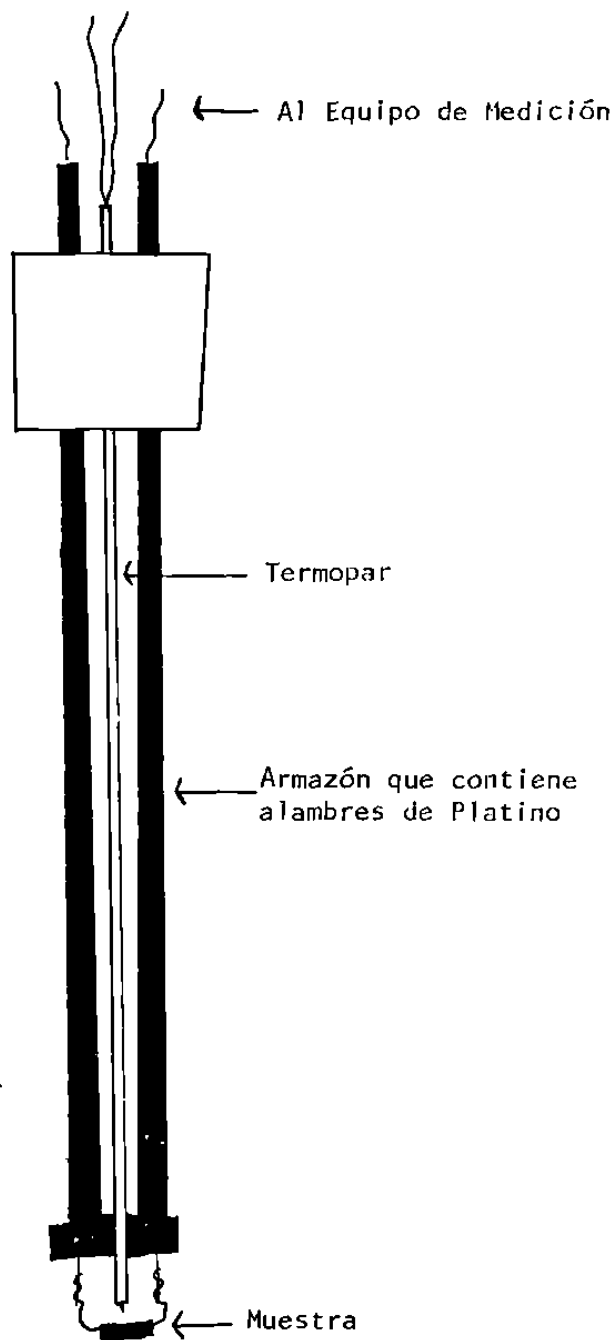


Fig. 3

Celda electroquímica para medición de conductividad eléctrica.

CAPITULO 2

RESULTADOS DEL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$

CAPITULO 2

RESULTADOS DEL SISTEMA SrO-Li₂O-TiO₂

Un objetivo importante en los inicios del presente trabajo fue la búsqueda y caracterización de posibles nuevas fases del en el sistema SrO-Li₂O-TiO₂.

En investigaciones recientes se realizó un estudio del sistema BaO-Li₂O-TiO₂; donde se reporta la existencia de cinco fases puras [20].

En base a estos estudios se decidió investigar el sistema similar con estroncio. El presente trabajo se inició con la preparación de las composiciones localizadas estratégicamente en el diagrama SrO-Li₂O-TiO₂, de tal manera que se pudo observar a grandes rasgos lo que ocurre en el mayor número de regiones dentro del mismo (la numeración de las mezclas no indica el orden en que se prepararon) (fig.4 p 34). Las síntesis de las composiciones preparadas se llevaron a cabo por medio de reacción en estado sólido. Las temperaturas de reacción fluctuaron en un intervalo de 1150 a 1250 °C dependiendo de la composición, hasta observar que se haya alcanzado el equilibrio.

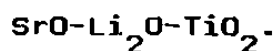
Todas las composiciones se prepararon en porcentaje molar. Una de ellas, la número 17 (tabla 2, p 45), muestra un

patrón de difracción de rayos X que no pertenece a ningún compuesto publicado para el sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, pero similar a la fase B preparada en el sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ [31].

Lo anterior arroja una evidencia de la probable formación de una fase pura que es isoestructural a la encontrada en el sistema con bario, cuya fórmula ideal es $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$. A la fase nueva en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se le ha denominado fase B. En la figura 5 se muestran los difractogramas de la fase B de ambos sistemas, como se puede observar, el patrón de difracción de rayos X es similar. La fórmula ideal de esta solución probablemente es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.

En la tabla 1 p 43, se señalan las distancias interplanares medidas en el patrón de difracción de rayos X en polvos para $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ y se compara con la fase B del sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$. Los análisis de difracción de rayos X del compuesto 17 muestran que la reacción ha sido completa; por lo tanto, se continuó el estudio del sistema, enfocando consecuentes investigaciones principalmente sobre composiciones situadas alrededor de la composición $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (Compuesto No.17), para delimitar el área donde hay formación de compuesto puro.

2.1.- CONFIRMACION DE LA EXISTENCIA DE FASE B EN EL SISTEMA



En base al resultado obtenido al llevar a cabo la reacción de la composición número 17 (tabla 2 p 45), en el que se observa un patrón de difracción de rayos X similar al correspondiente de la fase B del sistema BaO-Li₂O-TiO₂; se hicieron otras preparaciones cercanas a esa composición (fig.6 p 36).

Los principales resultados experimentales obtenidos por rayos X se muestran en la tabla 3 p 46. Las composiciones 7, 14 y 15 presentan un patrón de difracción de rayos X que indican la presencia de una mezcla de fase B, TiO₂ y SrTiO₃ a 1200 °C, temperatura a la cual se lleva a cabo completamente la reacción.

Se observa que al calentar estas mezclas hasta 1250 °C el patrón de difracción es el mismo.

La composición número 21, preparada en condiciones iguales que las anteriores (7, 14 y 15) presenta un patrón de difracción que indica sólo la presencia de dos componentes: fase B y SrTiO₃ (tabla 3), lo cual hace suponer que probablemente pertenezca a una línea de compatibilidad formada por estos dos compuestos.

Al hacer reaccionar la composición 26, se observa la presencia de fase B, SrTiO_3 y Li_2TiO_3 .

Las composiciones 27 y 19 reaccionan formando la fase B mezclada con otros compuestos, tabla 3.

Como se puede observar, de todos los compuestos preparados en esta área bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura, solo las composiciones 17, 20 y 24 reaccionan completamente para formar un solo compuesto: fase B. Los tres presentan un patrón de difracción muy similar entre sí y son similares al patrón de polvos de la fase B del sistema con bario (fig.7 p 37), lo que permite suponer que estos tres compuestos forman parte del área del sistema ternario donde existe una fase pura. La temperatura a la cual se lleva a cabo la reacción de la fase B pura es 1200°C y el tiempo óptimo de reacción 48 horas. En todo el intervalo de composiciones en que existe esta fase se observó un punto de fusión congruente a 1250°C . Lo anterior se confirma al caracterizar los compuestos fundidos mediante difracción de rayos X, siendo su patrón similar al del compuesto obtenido a 1200°C , es decir, antes de la fusión del mismo (fig 8).

En la tabla 4 p 47, se señalan los resultados obtenidos al sintetizar algunos compuestos dentro del área de la fase B, así como los obtenidos al fundir algunos de ellos.

El área de la fase pura ha sido delimitada de acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 3, los productos de reacción indicados en ésta confirman algunos sub-triángulos de compatibilidad dentro del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, los cuales se discutirán a continuación.

2.2 - SUBTRIANGULO B-SrTiO₃-TiO₂

Las composiciones señaladas en la tabla 5 p 48, presentan un patrón de difracción de rayos X con reflexiones que muestran la presencia de fase B, SrTiO₃ y TiO₂. Estos materiales delimitan un subtriángulo de compatibilidad, el cual se muestra en la figura 9 p 34. En las composiciones pertenecientes a este subtriángulo de compatibilidad se observa en las películas de rayos X obtenidas de algunas muestras que fueron calentadas a 1350 °C, y enseguida enfriadas rápidamente, que desaparecen las reflexiones correspondientes a la fase B (tabla 5) observándose solo las líneas de SrTiO₃ y TiO₂, lo cual es congruente con los resultados de fusión obtenidos de la fase B pura, que funde a 1250 °C. Asimismo, cuando la composición 3 se enfría lentamente desde 1200 hasta 900 °C, la intensidad de las reflexiones de la fase B aumenta. Uno de los lados de este subtriángulo, B - SrTiO₃ se confirmó mediante las reacciones de las composiciones 11 y 21 preparadas sobre esta línea, las cuales producen una mezcla de SrTiO₃ y fase B, tal como se muestra en la tabla 6 p 50.

2.3 - SUBTRIANGULO B-Li₂Ti₃O₇-TiO₂

En la figura 10 p 40, área I, se muestra otro de los subtriángulos de compatibilidad determinados en el sistema ternario SrO-Li₂O-TiO₂.

Todas las composiciones preparadas dentro de esta área (6,13,19, y 29) reaccionan formando una mezcla de fase B, TiO₂ y Li₂Ti₃O₇, de acuerdo a los resultados obtenidos al analizar los patrones de difracción de rayos X, los cuales muestran líneas que indican la presencia de estos tres componentes (tabla 7 p 51). La temperatura de reacción para las composiciones es 1200°C y el tiempo óptimo de reacción es 48 horas.

2.4 - AREA DE COMPATIBILIDAD B-Li₂Ti₃O₇

El diagrama ternario presenta otra área constituida por dos componentes: fase B y Li₂Ti₃O₇ (fig.10 área II). Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, muestran la presencia de solo estos dos componentes. Esta compatibilidad existe en una región ya que Li₂Ti₃O₇ forma una solución sólida en el rango de composición de 75 ± 1 % de TiO₂ y 25 ± 1 % de Li₂O [21].

En la tabla 8 p 52, señalan los compuestos preparados dentro de esta área, cuya temperatura de reacción es 1200 ± 10 °C y tiempo de reacción de 48 horas.

En el área III se presenta un subtriángulo delimitado por los compuestos fase B, Li_2TiO_3 y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. En esta área se preparó solamente un compuesto: número 35 (fig.10 p 40), el cual tiene una temperatura de equilibrio de 1200 °C durante 48 horas. El patrón de difracción del material revela la presencia de una mezcla de fase B, Li_2TiO_3 y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ lo cual es suficiente para confirmar la existencia de este triángulo.

2.5 - SUBTRIANGULO B-SrTiO₃-Li₂TiO₃

Otro de los subtriángulos de compatibilidad encontrados en el sistema ternario SrO-Li₂O-TiO₂ es el constituido por la mezcla de compuestos: Fase B, SrTiO₃ y Li₂TiO₃ el cual se muestra en la figura 11 p 41, área IV. Cualquier material que se prepare dentro de esta área, reaccionará a condiciones de 1200 °C, 48 horas, para formar una mezcla de los componentes indicados anteriormente.

En la tabla 9 p 53, se señalan las muestras que se prepararon en este subtriángulo, así como los resultados obtenidos al ser caracterizados mediante difracción de rayos X en polvos.

2.6 - AREA SrTiO_3 - Li_2TiO_3

En la figura 11 p 41, se señala un área donde coexisten dos compuestos: SrTiO_3 y Li_2TiO_3 (área V), ya que las composiciones preparadas dentro de esta área reaccionan para formar una mezcla de los compuestos arriba señalados, (tabla 10 p 54). Como se puede observar en el diagrama (fig.11), el Li_2TiO_3 existe en un intervalo amplio de composiciones, ya que el dióxido de titanio forma solución sólida con el óxido de litio, en porcentajes que van desde 42 a 68 % de TiO_2 [21]. En la tabla 10 se señalan los resultados obtenidos de las preparaciones realizadas dentro de esta área, cuya existencia está confirmada por los resultados de difracción de rayos X de estos materiales.

Al enfriar algunas de las muestras a 900 °C cristaliza la fase B, debido a la estabilización de la estructura de este compuesto a bajas temperaturas [21].

2.7 - RESULTADOS DE DENSIDAD

Se determinó la densidad a cuatro composiciones pertenecientes a la solución sólida de la fase B, con el de ayudar a elucidar el mecanismo de formación de solución sólida.

En la tabla 13 p 57 se señalan los resultados obtenidos al medir la densidad en los compuestos de la fase B. Como se puede observar, el valor de densidad aumenta cuando los compuestos contienen mayor cantidad de litio, excepto en la composición número 25, cuyo valor disminuye notablemente, perdiéndose la continuidad en los resultados.

La existencia de estos datos no proporciona información sobre el mecanismo de formación de solución sólida, ya que para ello se necesita conocer la estructura del compuesto encontrado en el sistema ternario. El estudio de la estructura se está llevando a cabo actualmente en la Universidad de Aberdeen, Escocia.

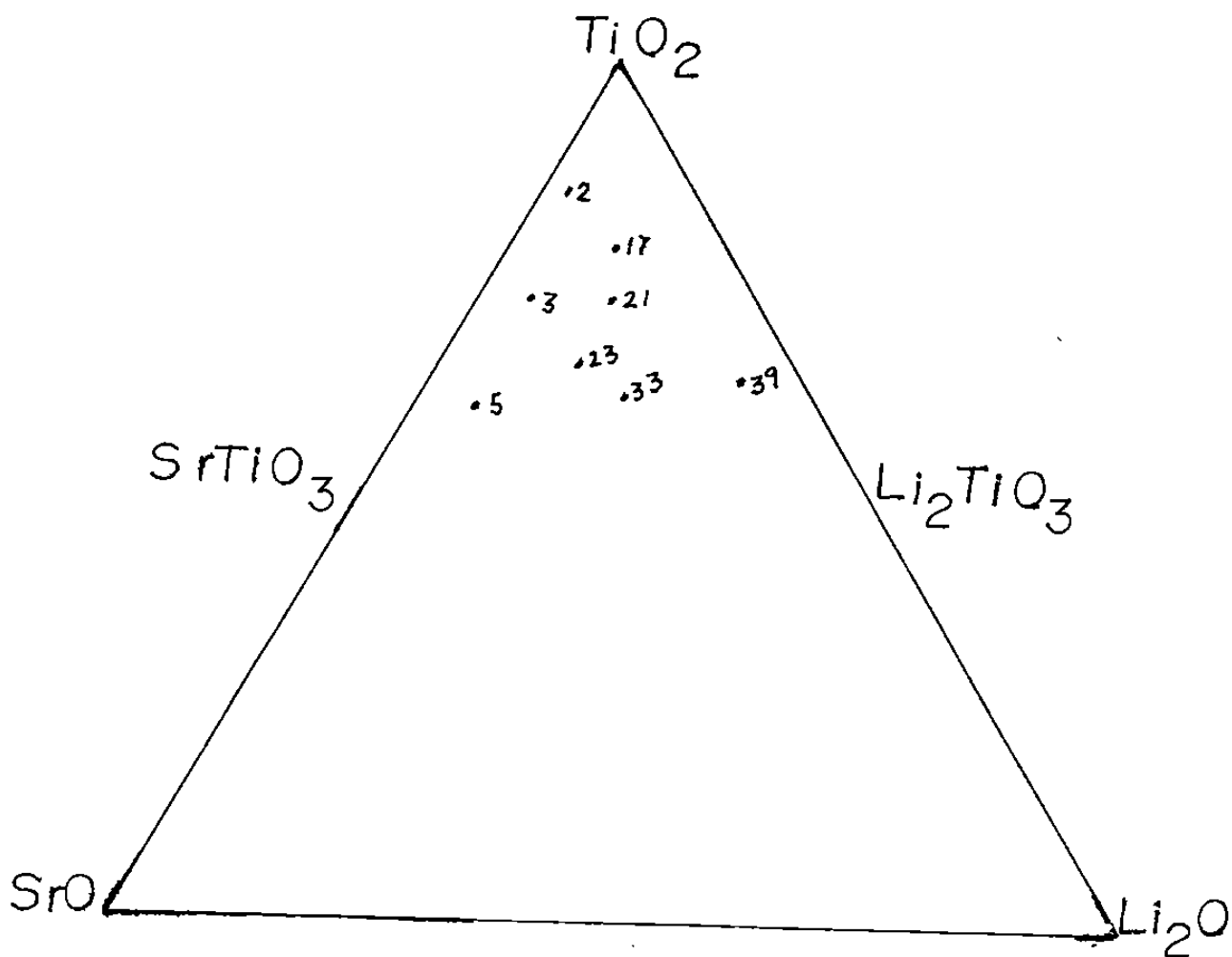
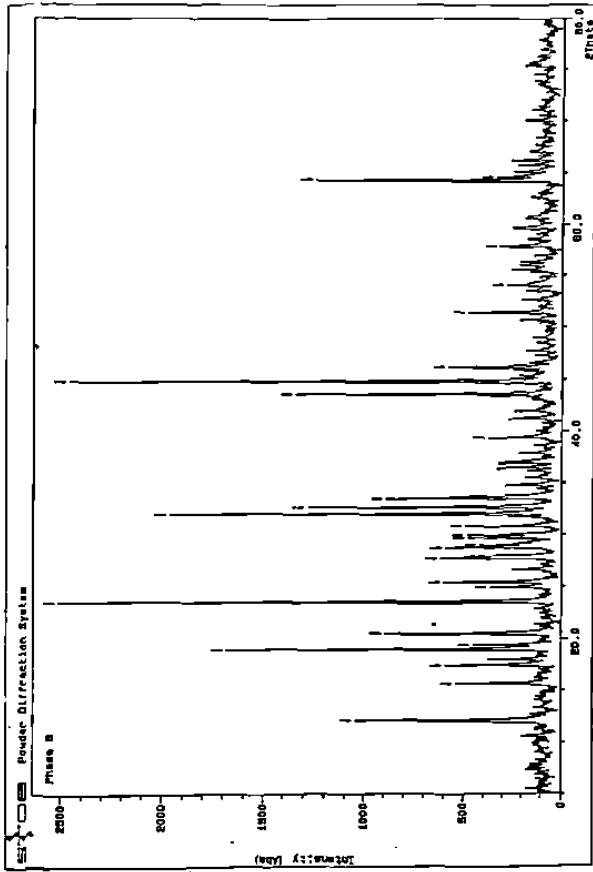
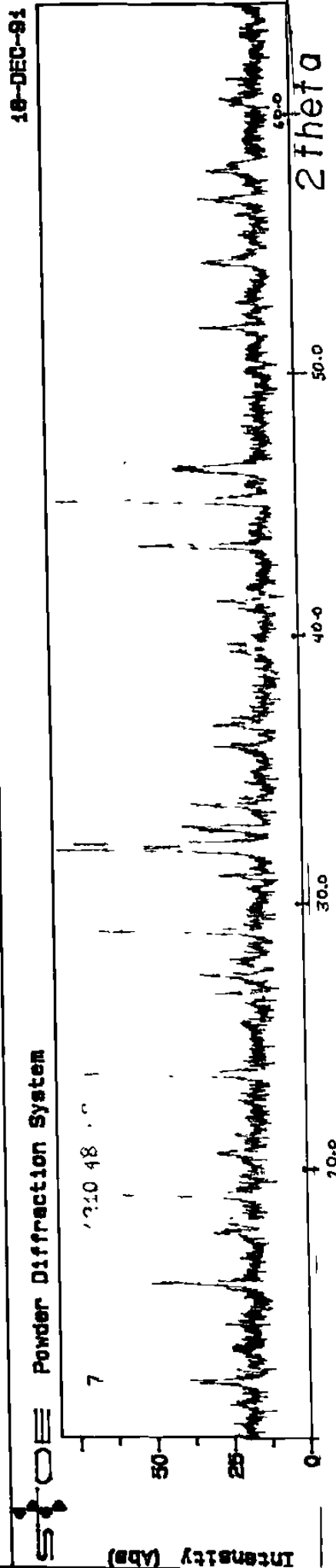


Fig. 4

Algunas composiciones preparadas inicialmente
 en el sistema SrO-Li₂O-TiO₂.



a)



b)

Fig. 5
 a) Fase B sistema BaO-Li₂O-TiO₂
 b) Fase B sistema SrO-Li₂O-TiO₂

18-DEC-91

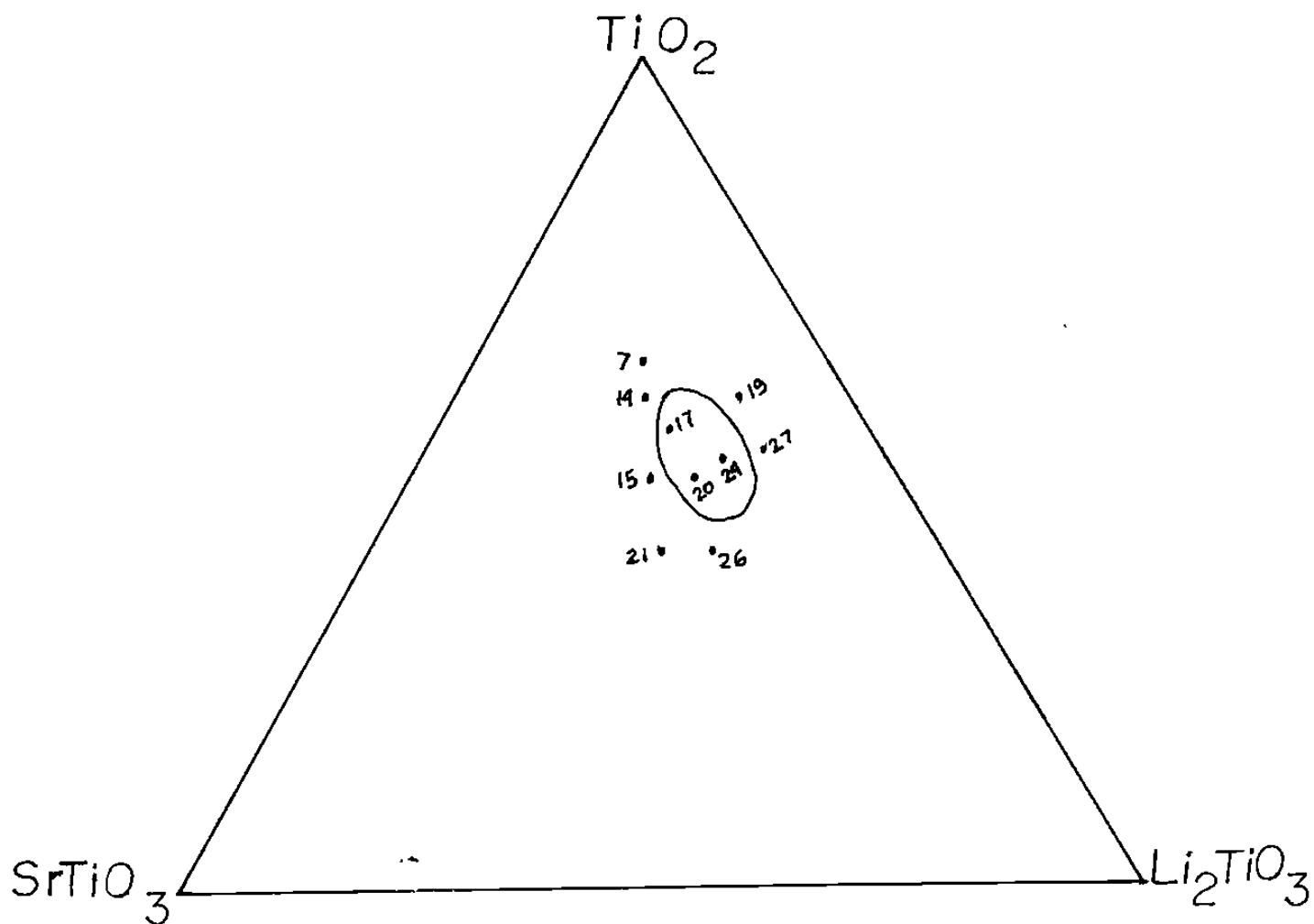


Fig. 6

Composiciones que muestran el limite del área de la fase B del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

Powder Diffraction System

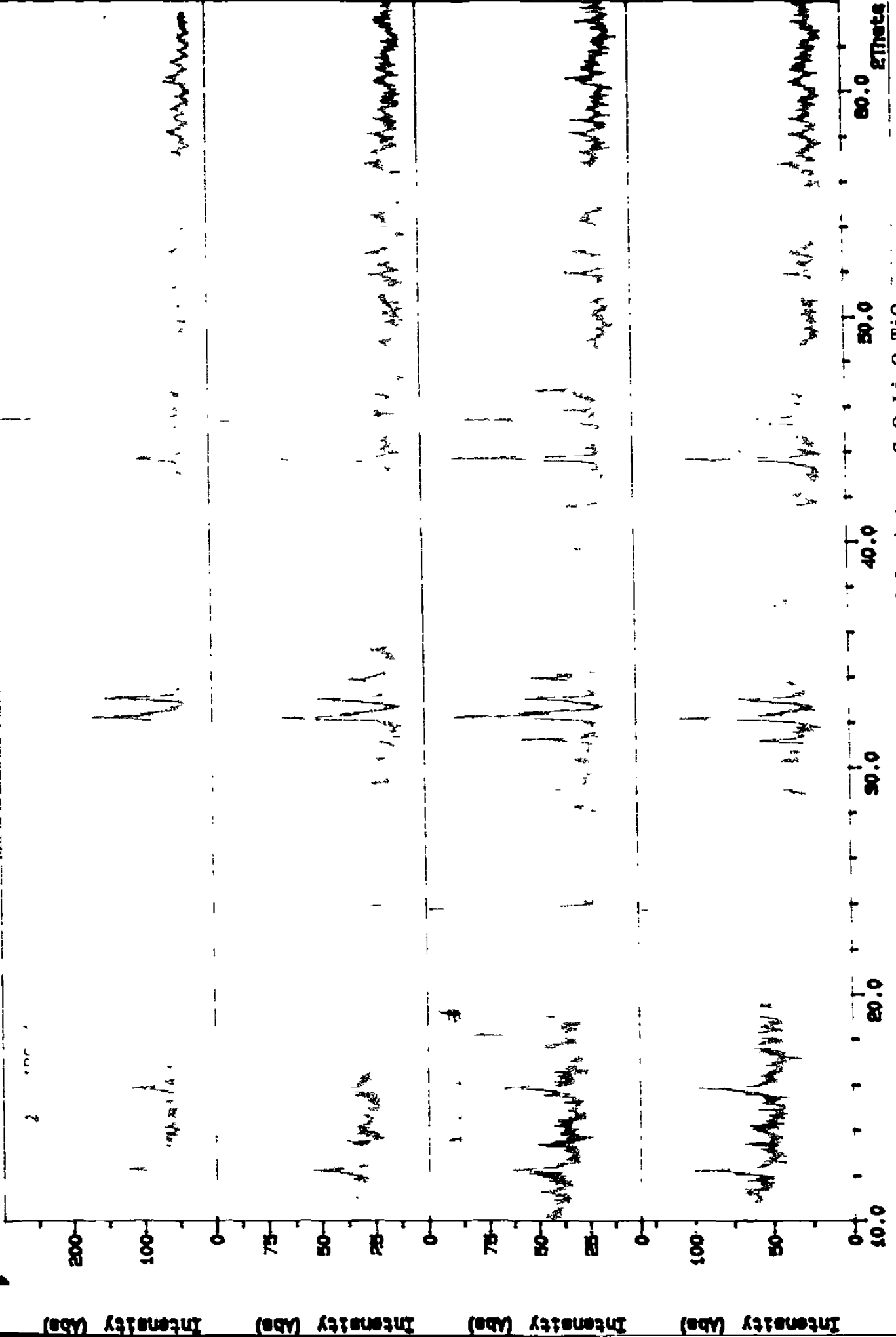


Fig.7 Difractogramas de algunos compuestos del sistema SrO-Li₂O-TiO₂

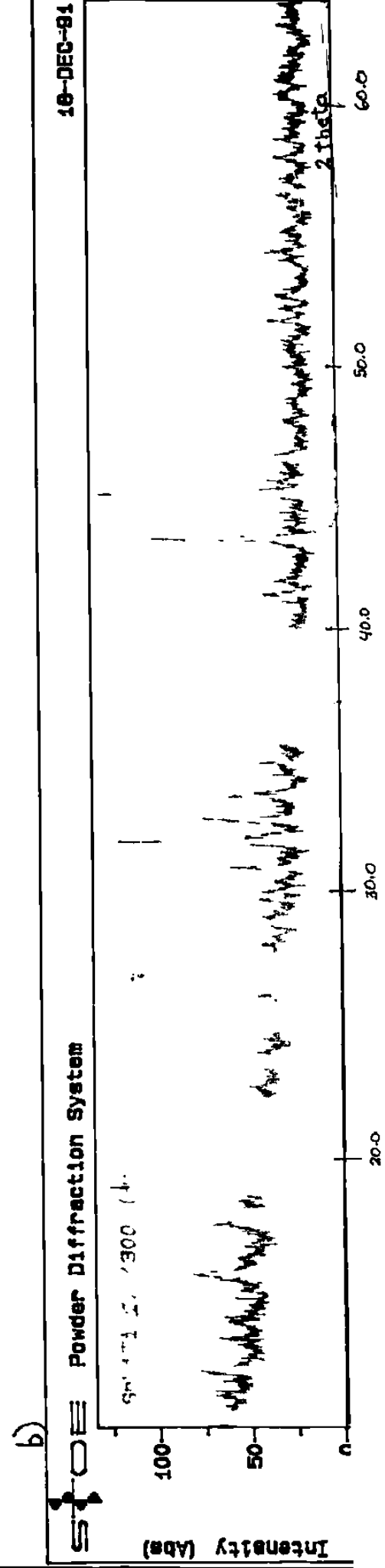
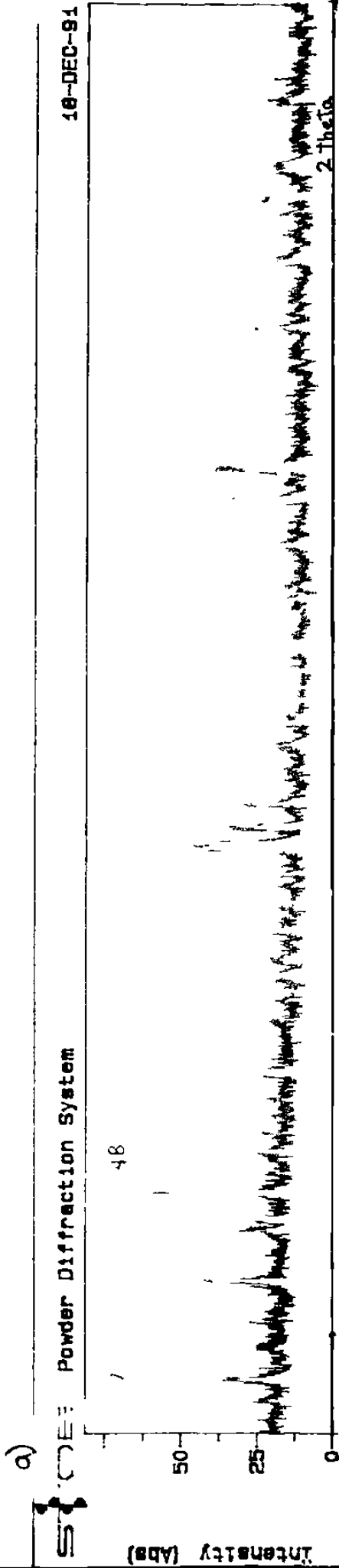


Fig. 8 Difractogramas del compuesto $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ que indican la fusión congruente a) a la temperatura de reacción b) después de realizar la fusión .

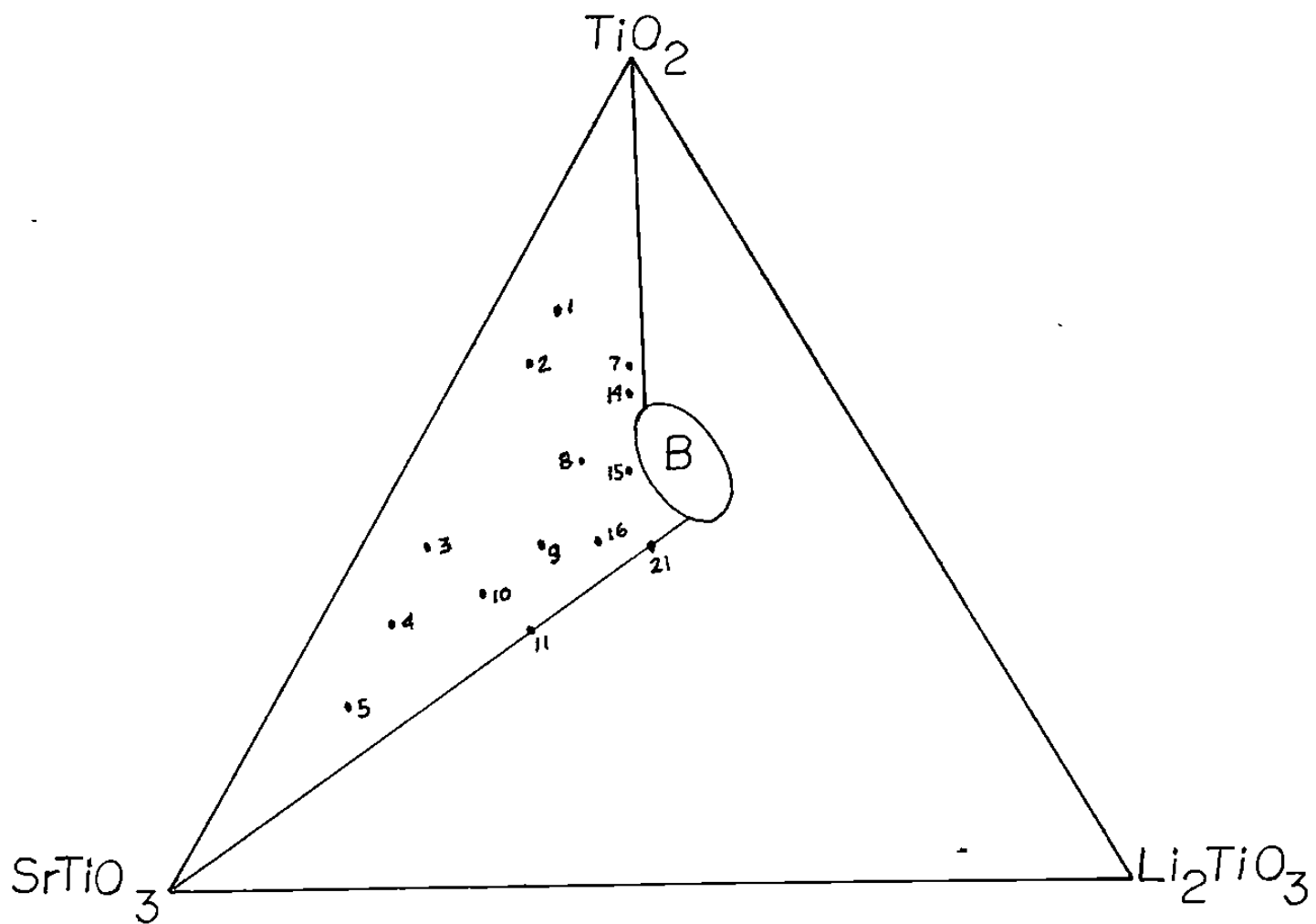


Fig. 9

Subtriángulo de compatibilidad

B-SrTiO₃-TiO₂

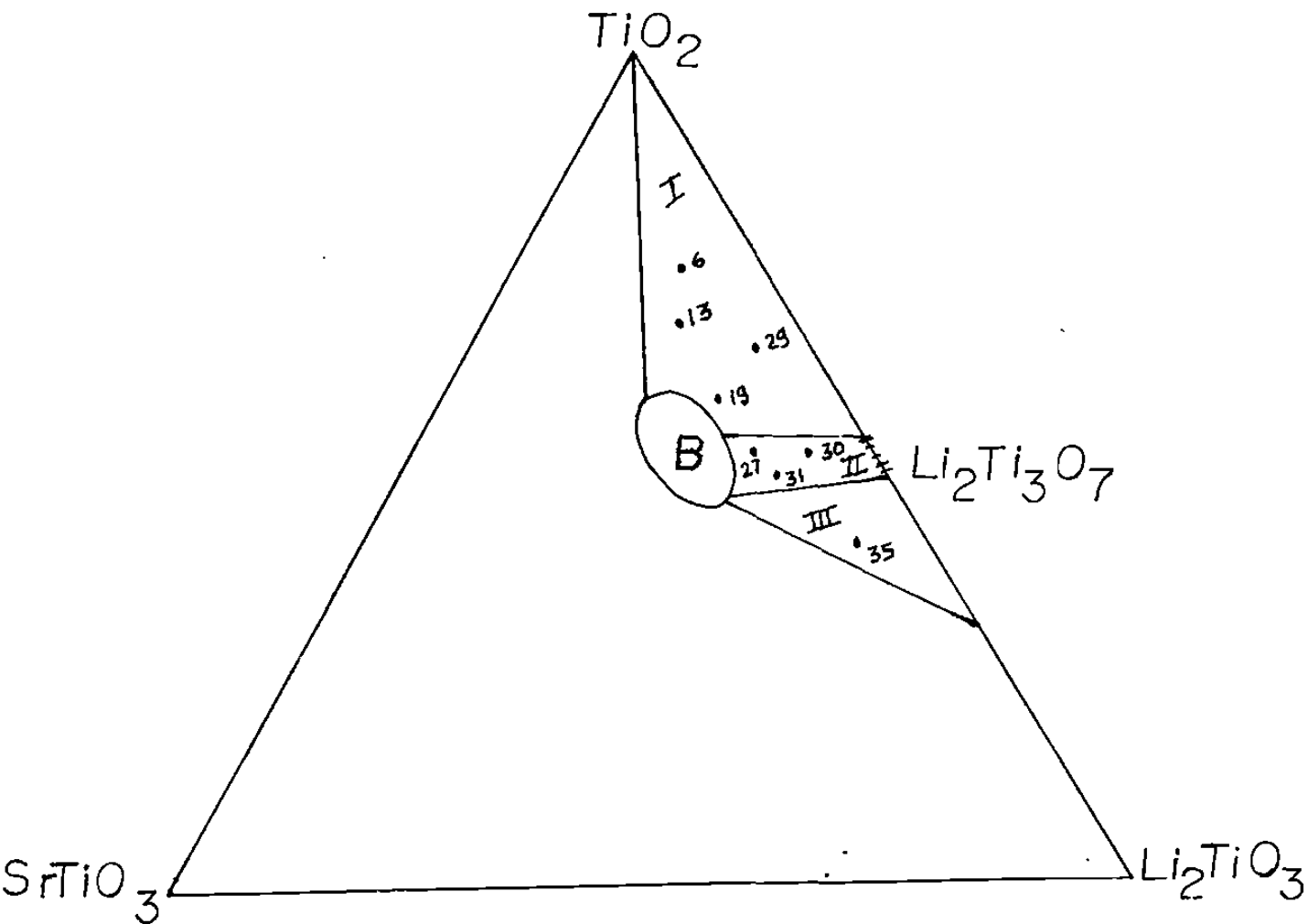


Fig. 10

Algunos subtriángulos de compatibilidad
 delimitados en el sistema ternario
 SrO-Li₂O-TiO₂.

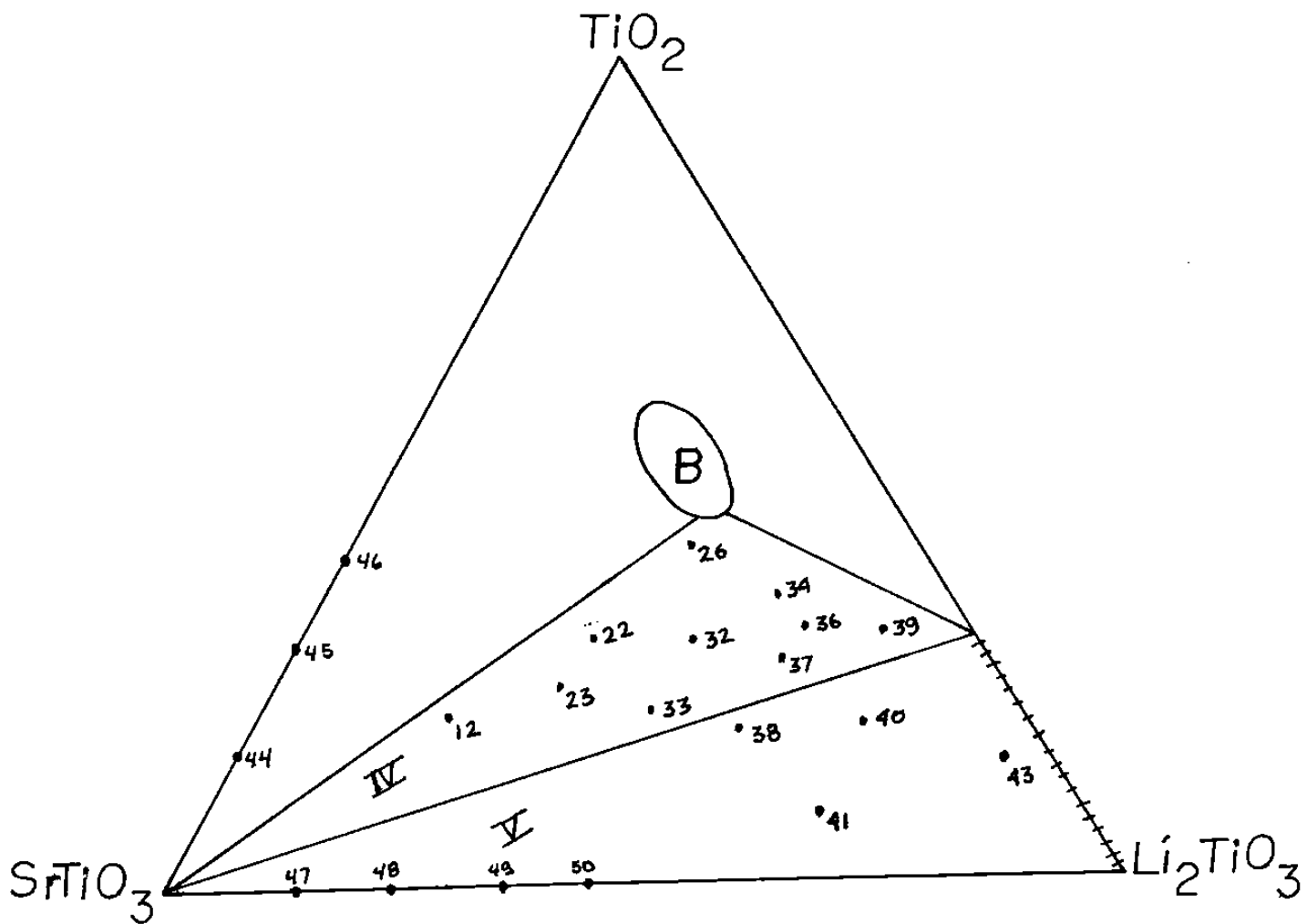


Fig. 11

IV. Subtriángulo B-SrTiO₃-Li₂TiO₃

V. Area SrTiO₃-Li₂TiO₃

delimitados en el sistema ternario.

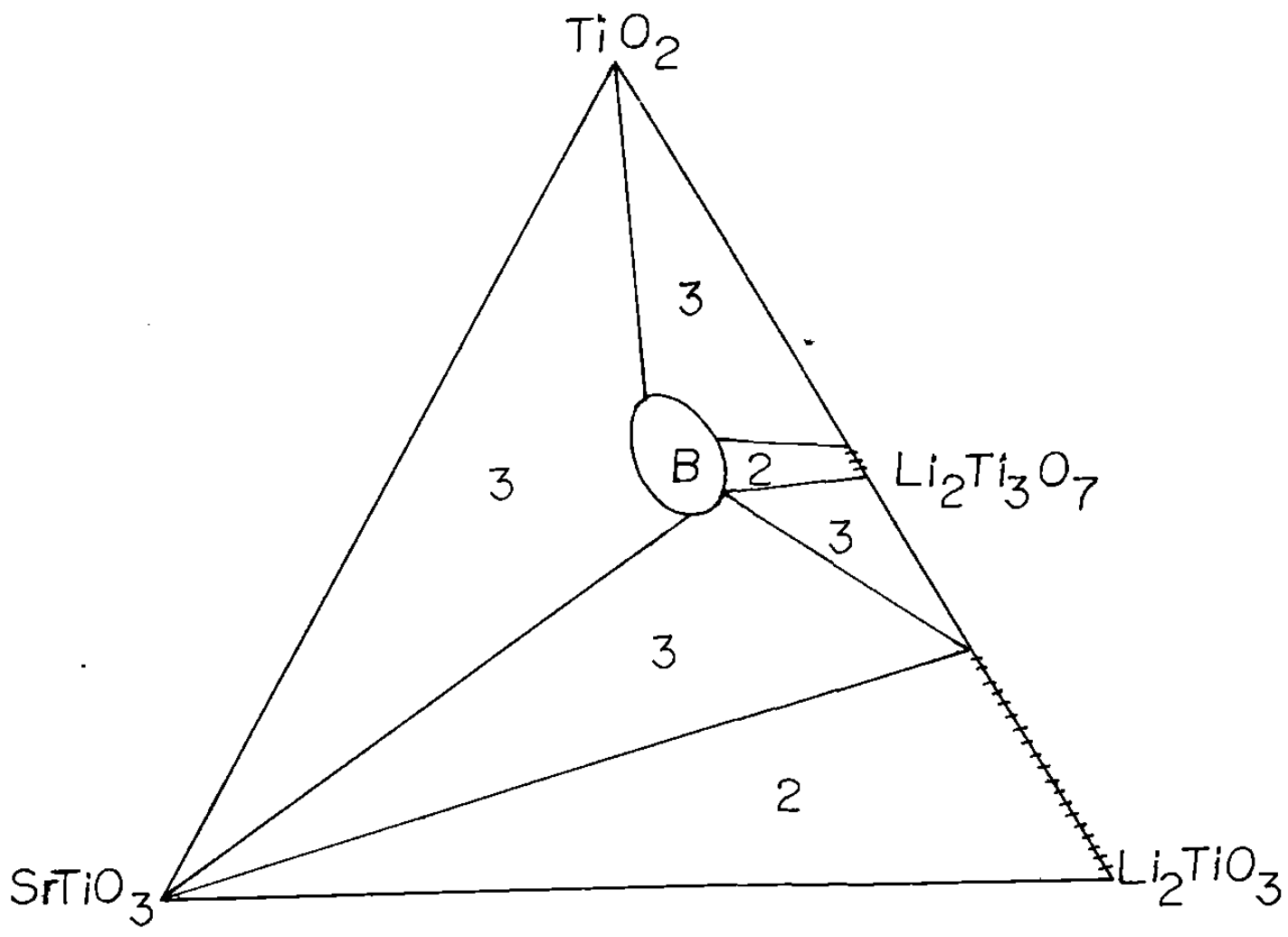


Fig. 12

Número de fases en el equilibrio presentes
 en cada subtriángulo del sistema
 $\text{SrTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3\text{-TiO}_3$.

TABLA 1

DISTANCIAS INTERPLANARES MEDIDAS EN LA COMPOSICION 17 DE LA FASE B DE LOS SISTEMAS $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ y $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

$\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$		$\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$	
<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>	<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>
7.39	M	7.28	M
5.68	D	5.62	D
5.12	D	5.02	D
4.96	D	4.89	D
4.72	F*	4.65	F
4.61	D	4.55	D
4.35	M	4.30	D
3.79	D	3.76	D
3.60	D	3.54	M
3.53	D	3.49	D
3.38	D	3.34	D
3.22	M	3.21	D
3.12	F*	3.16	M
3.09	F*	3.08	F
3.02	M	2.99	M
3.00	D	2.97	D

TABLA 1 (CONTINUACION)

<u>d. obs.</u>	<u>I obs.</u>		<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>
2.84	D		2.88	D
2.80	D		2.78	D
2.76	F*		2.77	F
2.69	F*		2.72	M
2.68	M		2.62	M
2.50	M	*	2.55	F
2.48	F*		2.49	M
2.48	M		2.44	M
2.30	M		2.27	D
2.20	D		2.18	D
2.16	D		2.16	M
2.08	F*		2.07	D
2.02	D		2.00	D
1.99	D		1.95	D
1.91	M		1.92	D
1.80	D		1.79	D
1.72	D		1.74	D
1.69	D		1.70	D
1.65	D		1.66	D
1.64	D		1.64	D

TABLA 2

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LAS COMPOSICIONES
PREPARADAS INICIALMENTE EN EL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
2	15.0:05.0:80	1150	48	B + SrTiO_3 + TiO_2
3	25.0: 5.0:70	1200	48	B + SrTiO_3 + TiO_2
5	35.0: 5.0:60	1200	48	B + SrTiO_3 + TiO_2
17	12.5:12.5:75	1200	48	B
21	15.0:15.0:70	1200	48	B + SrTiO_3
23	22.0:15.0:63	1200	48	B + SrTiO_3
33	20.0:20.0:60	1200	48	B + SrTiO_3
39	12.5:25:62.5	1190	48	B+ SrTiO_3 + Li_2TiO_3

TABLA 3

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X QUE CONFIRMAN LA EXISTENCIA DE LA FASE B.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar) SrO-Li ₂ O-TiO ₂	TEMPERATURA (°C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
19	7.5:15:77.5	1200	48	B+Li ₂ Ti ₃ O ₇ +TiO ₂
7	10 :10 :80	1200	48	B +SrTiO ₃ +TiO ₂
14	11 :11 :78	1200	48	B +SrTiO ₃ +TiO ₂
14		1250	24	B +SrTiO ₃ +TiO ₂
14		1300	1	SrTiO ₃ +TiO ₂
15	13.5:13.5:73	1200	48	B +SrTiO ₃ +TiO ₂
15		1250	24	B +SrTiO ₃ +TiO ₂
21	15 :15 :70	1200	48	B +SrTiO ₃
26	12.5:17.5:70	1200	48	B+SrTiO ₃ +Li ₂ TiO ₃
20	12.5:15:72.5	1190	48	B
24	10.5:16:73.5	1190	48	B
24		1250	1	B
27	7.5:17.5:75	1200	48	B +Li ₂ Ti ₃ O ₇

TABLA 4

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar) SrO-Li ₂ O-TiO ₂	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
17	12.5:12.5: 75	1200	48	B
17		1300†	1	B
18	12 : 14 : 74	1200	48	B
18		1300†	1	B
20	12.5:15:72.5	1200	48	B
20		1300†	1	B
24	10.5:16:73.5	1190	48	B
25	11.5:16.5:72	1200	48	B

† Material fundido

TABLA 5

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUBTRIANGULO

B-SrTiO₃-TiO₂.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar) SrO-Li ₂ O-TiO ₂	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
1	12.5 : 5 : 82.5	1190	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
2	15 : 5 : 80	1190	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
2		1200	24	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
3	25 : 5 : 70	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
3		900†	24	B* + SrTiO ₃ +TiO ₂
4	30 : 5 : 65	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
4		1350	1	SrTiO ₃ +TiO ₂
5	35 : 5 : 60	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
5		1350	1	SrTiO ₃ +TiO ₂
7	10 : 10 : 80	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
7		1300	1	SrTiO ₃ +TiO ₂
8	15 : 10 : 75	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂

TABLA 5 (CONTINUACION)

NUMERO	COMPOSICION (% Molar) SrO-Li O-TiO	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
9	20 : 10: 70	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
10	25:7.5:67.5	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
10		1300	48	SrTiO ₃ +TiO ₂
14	11 :11 :78	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
14		1300	1	SrTiO ₃ +TiO ₂
15	13.5:13.5:73	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂
16	17.5:12.5:70	1200	48	B + SrTiO ₃ +TiO ₂

† Se bajó la temperatura desde 1200 hasta 900 °C lentamente.

* Se observan las líneas de la fase B más intensas con respecto a las del patrón obtenido a 1200 °C.

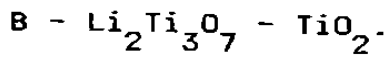
TABLA 6

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE LA LINEA B - SrTiO₃

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	SrO-Li ₂ O-TiO ₂			
11	25 :11 : 64	1190	48	B + SrTiO ₃
21	15 :15 : 70	1200	48	B + SrTiO ₃

TABLA 7

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUBTRIANGULO



NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA ($^{\circ}$ C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	SrO- Li_2O - TiO_2			
6	5 :10 : 85	1200	48	B+ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + TiO_2
13	6.5:11.5:82	1200	48	B+ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + TiO_2
19	7.5: 15:77.5	1200	48	B+ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + TiO_2
29	3 : 17 :80	1200	48	B+ $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ + TiO_2

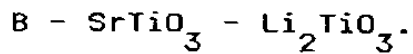
TABLA 8

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AREA B - $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
27	7.5:17.5 :75	1200	48	B + $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
30	5 : 20 : 75	1190	48	B + $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$
31	7.5: 20:72.5	1200	48	B + $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

TABLA 9

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL SUBTRIANGULO



NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
12	30 : 10 : 60	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
22	20 : 15 : 65	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
23	22 : 15 : 63	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
26	12.5:17.5:70	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
32	15 : 20 : 65	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
33	20 : 20 : 60	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
34	10:22.5:67.5	1190	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
36	10 : 25 : 65	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
37	12.5:25:62.5	1190	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$
39	5 : 30 : 65	1200	48	$\text{B}+\text{SrTiO}_3+\text{Li}_2\text{TiO}_3$

TABLA 10

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DEL AREA $\text{SrTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
38	15 : 25 : 60	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
40	10 : 30 : 60	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
40		900†	24	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{B}$
41	15 : 30 : 55	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
41		900†	24	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{B}$
43	3 : 39 : 58	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$

† Se bajó la temperatura desde 1200 hasta 900 $^{\circ}\text{C}$ lentamente.

TABLA 11

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE COMPOSICIONES PREPARADAS SOBRE LA LINEA $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ DEL SISTEMA TERNARIO.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA (° C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
44	45 : 0 : 55	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$
44		1250	24	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$
44		1300	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$
45	40 : 0 : 60	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$
45		1300	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$
46	35 : 0 : 65	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{TiO}_2$

TABLA 12

RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X DE COMPOSICIONES PREPARADAS SOBRE LA LINEA $\text{SrTiO}_3\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ DEL SISTEMA TERNARIO.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA ($^{\circ}$ C)	TIEMPO (horas)	FASES PRESENTES
	$\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$	-		
47	45 : 50 : 5	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
47		1300	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
48	40 : 50 : 10	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
48		1300	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
49	35 : 50 : 15	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
50	30 : 50 : 20	1200	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$
50		1300	48	$\text{SrTiO}_3 + \text{Li}_2\text{TiO}_3$

TABLA 13

RESULTADOS DE DENSIDAD PARA COMPUESTOS DE FASE B

COMPUESTO	DENSIDAD (g/ml)
17	3.579
18	3.695
20	3.996
25	3.476

CAPITULO 3
RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD
DEL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

CAPITULO 3

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD DEL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$

Durante el estudio del sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se sintetizó una nueva fase, delimitada por una área que se muestra en la figura 11 p 41, Capítulo II.

El Capítulo I, sección 3; describe la preparación de las pastillas de los compuestos pertenecientes a la fase nueva, para realizar las mediciones de la conductividad utilizando como electrodo una capa de oro.

El factor geométrico o constante de celda fue calculado por medio de la siguiente ecuación:

$$G_f = t/a = \text{espesor (cm)} / \text{área del electrodo (cm}^2\text{)}$$

Las dimensiones de la pastilla fueron obtenidas utilizando un vernier.

Las mediciones de conductividad fueron realizadas en intervalos de frecuencia entre 1×10^2 y 1×10^6 , a un voltaje fijo de 0.1 v. El intervalo de tiempo entre lecturas sucesivas fue de 35 minutos, esto para asegurar que el equilibrio térmico en la muestra se haya alcanzado.

En los resultados de conductividad correspondientes a la fase B pura, cuya fórmula ideal probablemente es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, se obtiene baja resolución de los semicírculos

en las gráficas de impedancia (figs.14-18); lo cual induce a sintetizar algunos de estos a diferentes condiciones de reacción, y así poder determinar el efecto de la sinterización de los compuestos sobre la conductividad eléctrica.

De la misma manera, se realizaron mediciones de conductividad a dos de los compuestos sintetizados a partir del compuesto número 17 ($\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$), perteneciente a la fase B, añadiéndole impurezas de Al_2O_3 y Nb_2O_5 (tabla 14 p 79). Como se indicó en la sección 1.3, las mediciones de conductividad se realizaron en un intervalo de temperatura entre 30 y 400 °C; en los resultados presentados en las secciones siguientes, se señala solamente una de las gráficas obtenidas para cada muestra, aquellas en las cuales se obtuvo la mejor resolución de los semicírculos.

A partir de los resultados de impedancia fueron elaboradas gráficas de Arrhenius.

De la ecuación de Arrhenius se obtiene la energía de activación:

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

$$\ln \sigma = \ln A - E_a/RT$$

$$\log_{10} \sigma = \log_{10} A - E_a/2.303 RT$$

La pendiente esta dada por $-E_a/R(2.303)$.

La pendiente de $\log_{10} \sigma$ contra $1000/T$ (K), de la gráfica de

Arrhenius es m:

$$m = -E_a/R(2.303)$$

$$E_a = -mR \quad \text{donde } R = 8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

$$E_a = -m (19.15)$$

Si $1 \text{ ev} = 96.48 \text{ KJmol}^{-1}$, entonces la Energía de activación

se determina multiplicando la pendiente de la gráfica de

Arrhenius por un factor:

$$E_a (\text{ev}) = -m (0.192)$$

3.1.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD DE LA FASE B

3.1.1 FASE B. COMPOSICION NUMERO 17:

Los resultados de las mediciones de impedancia de este compuesto perteneciente a la fase B, muestran la presencia de un solo arco, el cual corresponde a la respuesta de resistencias intergranulares, según el valor de la capacitancia del arco que es 3.14×10^{-11} F (fig. 14 p 70).

El efecto de polarización electrodo/electrolito, típico de materiales que presentan conductividad iónica, es observado en la gráfica como una recta vertical pronunciado a baja frecuencia con una capacitancia asociada de 2.38×10^{-8} F.

Los resultados de conductividad, obtenidos de las gráficas de impedancia a diferentes temperaturas, se muestran en la tabla 15 p 80, mientras que en la figura 13 p 64, se muestra la gráfica de Arrhenius.

La energía de activación de este compuesto es 0.616 eV.

3.1.2 FASE B. COMPOSICION NUMERO 18:

La figura 15 p 71, muestra la gráfica correspondiente a las mediciones de impedancia realizadas en el compuesto

18 a 100 °C; al igual que la anterior, esta gráfica muestra un solo arco, el cual según la capacitancia asociada (1.2×10^{-11} F), representa la resistencia intergranular del material.

De acuerdo a las mediciones realizadas a diferentes temperaturas (tabla 16 p 72), para esta muestra se obtuvo una energía de activación de 0.44 eV, la gráfica de Arrhenius se muestra en la figura 13 p 70.

3.1.3 FASE B. COMPOSICION NUMERO 20:

En la gráfica de impedancia compleja que corresponde a este compuesto a temperatura de 108 °C; aparece un semicírculo ancho; el cual, según la capacitancia asociada cuyo valor es 1.04×10^{-11} , corresponde a la resistencia de grano de la muestra (figura 16 p 72).

Además, la gráfica también presenta línea vertical correspondiente al efecto de polarización electrodo / electrolito, el cual es presentado por compuestos que se comportan como conductores iónicos.

La energía de activación de la fase B, composición número 20, calculada a partir de la medición de la

conductividad a diferentes temperaturas fue de 0.30 eV. (tabla 17 p 93) y la gráfica de Arrhenius se muestra en la figura 13.

3.1.4 FASE B. COMPOSICION NUMERO 24:

Los resultados de conductividad a diferentes temperaturas realizadas en este compuesto se muestran en la tabla 18 p 83. La energía de activación calculada a partir de estos datos fue de 0.469 eV. En la figura 13 p 69 está representada la gráfica de Arrhenius obtenida para este compuesto.

En la figura 17 p 73, se muestra una de las gráficas de impedancia compleja obtenida, en la cual se puede observar la presencia de un semicírculo muy ancho, revelando la gran influencia de resistencia intergranular a esa temperatura (109 °C). Asimismo, se puede observar la línea a bajas frecuencias correspondiente al efecto de polarización electrodo / electrolito, por lo cual se trata de un semiconductor iónico.

3.1.5 FASE B. COMPOSICION NUMERO 25:

En el plano de impedancia compleja de una de las gráficas obtenidas para este compuesto, se observa un arco de dispersión semicircular muy ancho, que corresponde probablemente a dos semicírculos.

El semicírculo mayor se forma a bajas frecuencias con una capacitancia asociada a 1.29×10^{-11} F producto posiblemente de "resistencias" intergranulares. El semicírculo menor se forma a altas frecuencias con una capacitancia asociada a 2.29×10^{-12} y es atribuido a la resistencia del cuerpo cerámico (figura 18 p 74).

En la tabla 19 p 84, se muestran los valores de conducción obtenidos para este compuesto a diferentes temperaturas. Dichos valores permiten calcular una energía de activación de 0.563 eV. La gráfica de Arrhenius se muestra en la figura 13.

3.2.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD DE LA FASE B SINTETIZADA A DIFERENTES CONDICIONES DE REACCION.

Como se puede observar en las gráficas de impedancia compleja anteriores, el arco correspondiente a la respuesta del cuerpo cerámico no aparece definido.

Por otro lado, en todas ellas es evidente el semicírculo obtenido por la respuesta de resistencias intergranulares de la muestra, en adición a la resistencia del cuerpo.

La magnitud de las resistencias intergranulares es posible reducirlas y así aislar la respuesta del cuerpo, sinterizando las pastillas por un mayor tiempo, a temperaturas mas altas y/o llevando a cabo modificaciones en el método de síntesis. En la presente investigación se llevó a cabo la última opción.

Los compuestos 17 y 18, pertenecientes a la fase B, se sintetizaron de la siguiente manera: Se prepararon las mezclas estequiométricamente y se llevaron a reaccionar a 1200°C durante 12 horas, después de ese tiempo se sacaron de la mufla para preparar pastillas

y enseguida se volvieron a introducir a 1200°C durante 36 horas

Una vez terminada la reacción se midió la conductividad a las pastillas.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 20 y 21 ps 85 y 86. La energía de activación obtenida de los datos anteriores es 0.616 eV para el compuesto 17 y 0.508 eV para el compuesto 18, valores similares a los obtenidos en muestras sintetizadas por el método sin modificaciones.

Como se puede observar en las figuras 19 y 20, el semicírculo correspondiente a la conductividad del cuerpo no está bien definido, por lo que se concluye que los valores obtenidos para los compuestos sintetizados siguiendo el método de reacción en estado sólido descrito en el Capítulo I, sección 2, no son modificados sintetizando los compuestos bajo diferente método de reacción.

3.3.- RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 17 CON IMPUREZAS.

Como se puede ver en el Capítulo I sección 2, uno de los compuestos de la fase B se preparó añadiéndole impurezas de Al_2O_3 y Nb_2O_5 . Y se midió la conductividad eléctrica al compuesto preparado introduciéndole 0.2 moles de Al_2O_3 y Nb_2O_5 (ver tabla 14 p 79).

Como se puede observar en las figuras 21 y 22 p 77 y 78, que corresponden a la medición de impedancia compleja para el compuesto 17 con 0.2 moles de Nb_2O_5 a 190°C y el compuesto 17 con 0.2 moles de Al_2O_3 a 75°C respectivamente; el semicírculo correspondiente a la respuesta del cuerpo no está bien definido. En tanto que el correspondiente a las resistencias intergranulares aparece como un arco de dispersión semicircular.

En las tablas 22 y 23 ps 87 y 88, se muestran los valores de conductividad para cada uno de los compuestos a diferentes temperaturas; la energía de activación obtenida a partir de estos datos es 0.3 eV para el compuesto 17 con 0.2 moles de Al_2O_3 y 0.32 eV para el compuesto 17 con 0.2 moles de Nb_2O_5 .

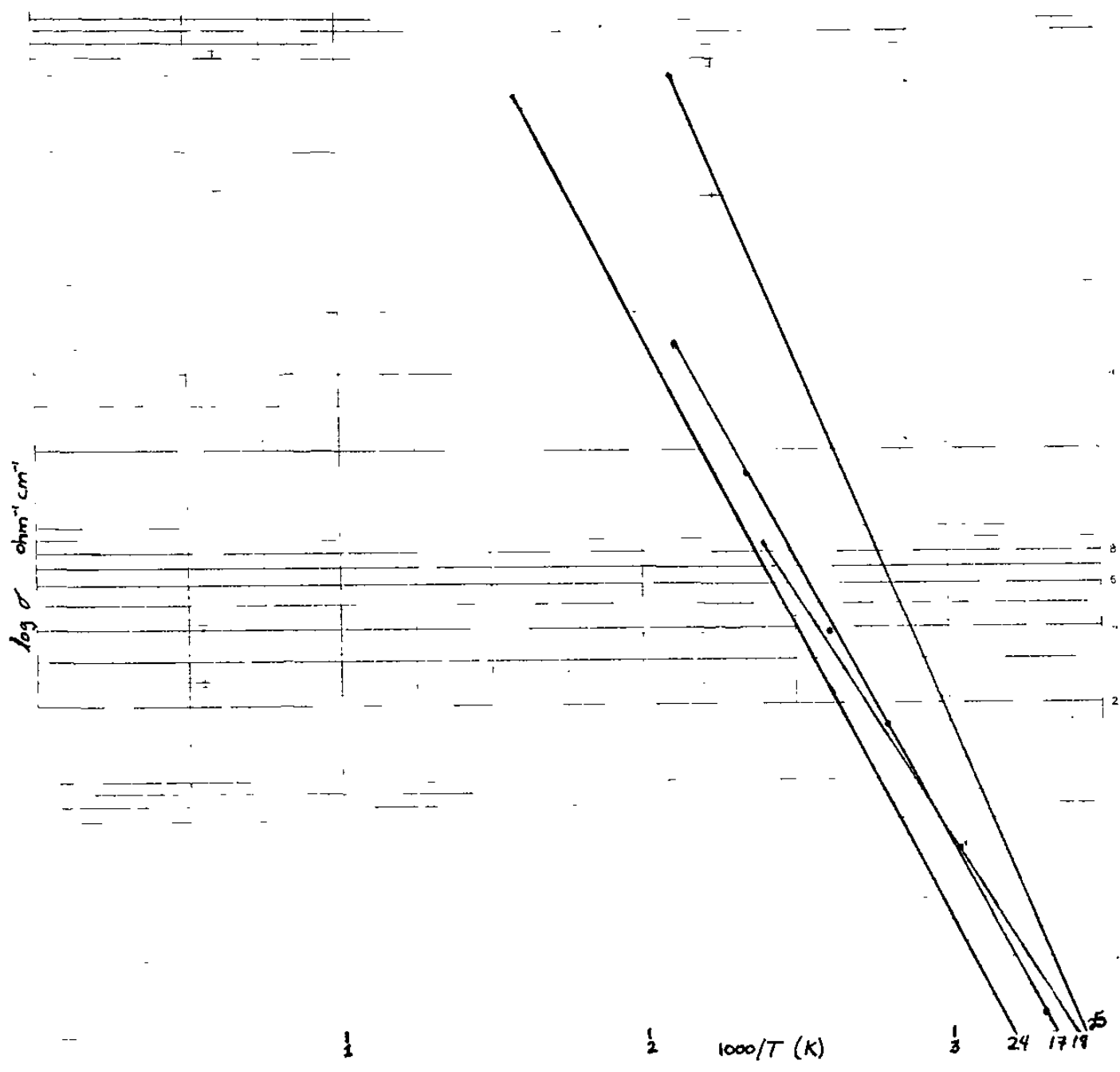


Fig. 13

Gráficas de Arrhenius de las composiciones número 17, 18, 24 y 25.

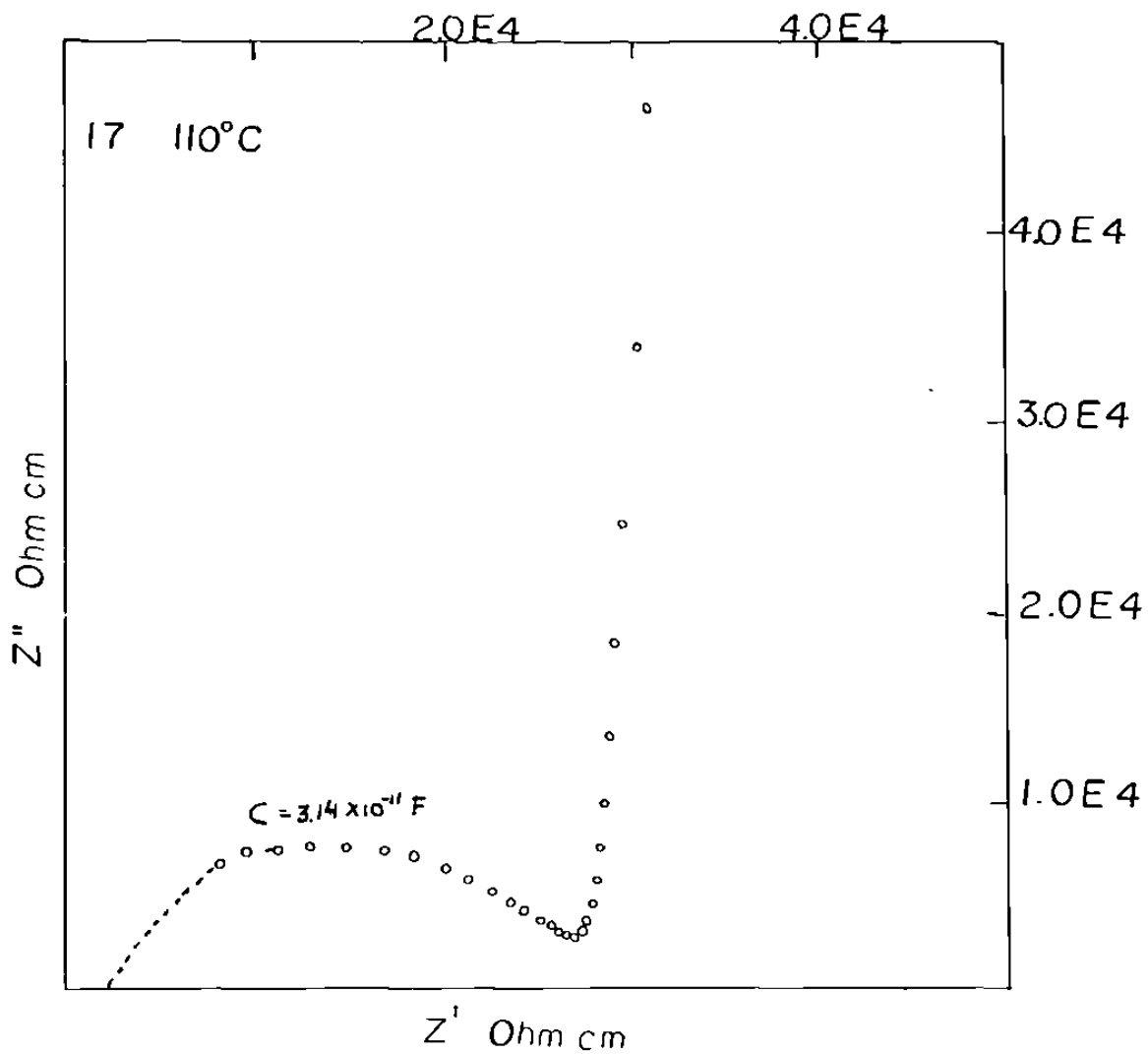


Fig. 14

Plano de impedancia compleja para el
compuesto 17 de la fase B a $110^{\circ}C$.

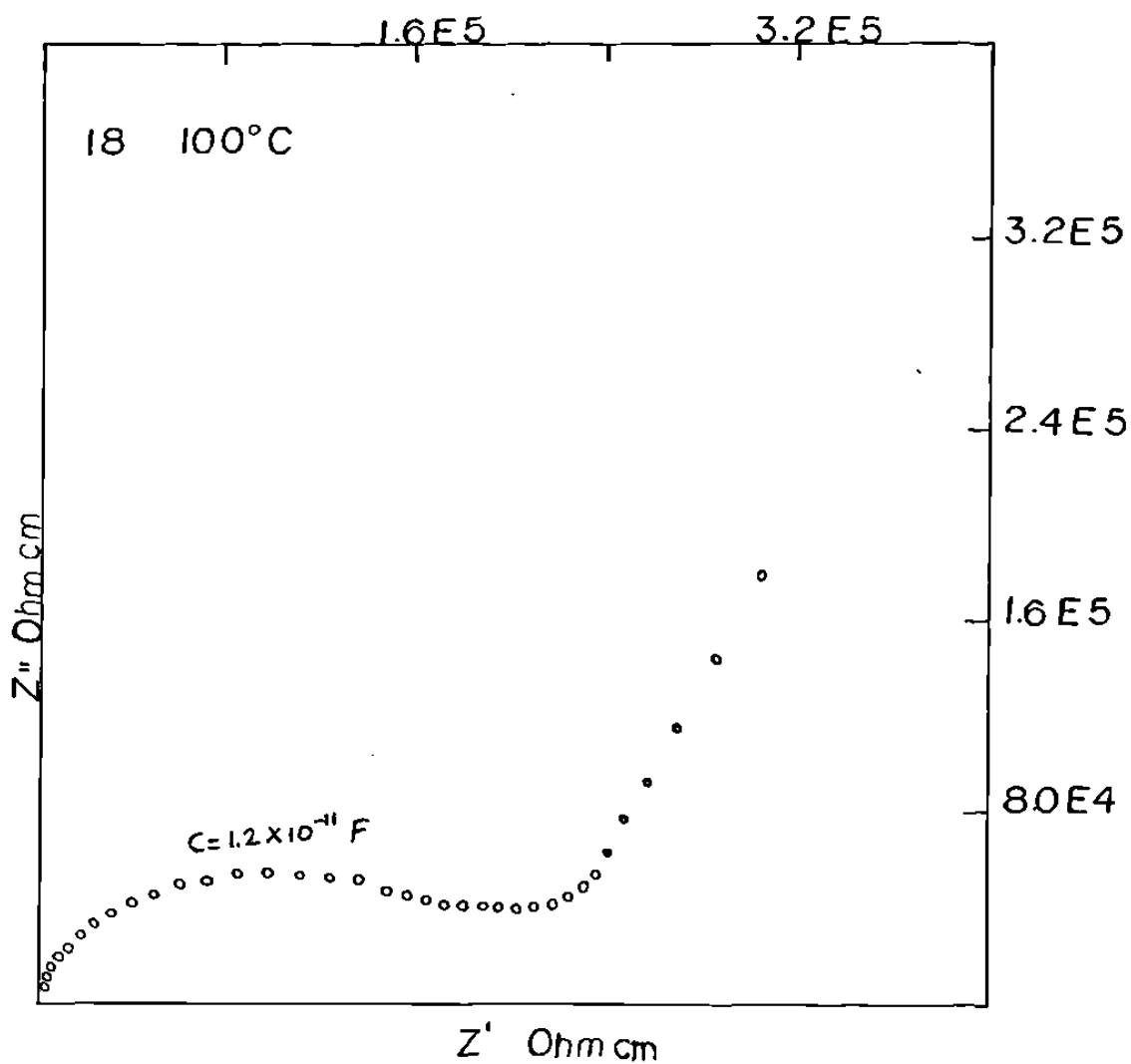


Fig. 15

Plano de impedancia compleja para el compuesto 18 de la fase B a 100 °C.

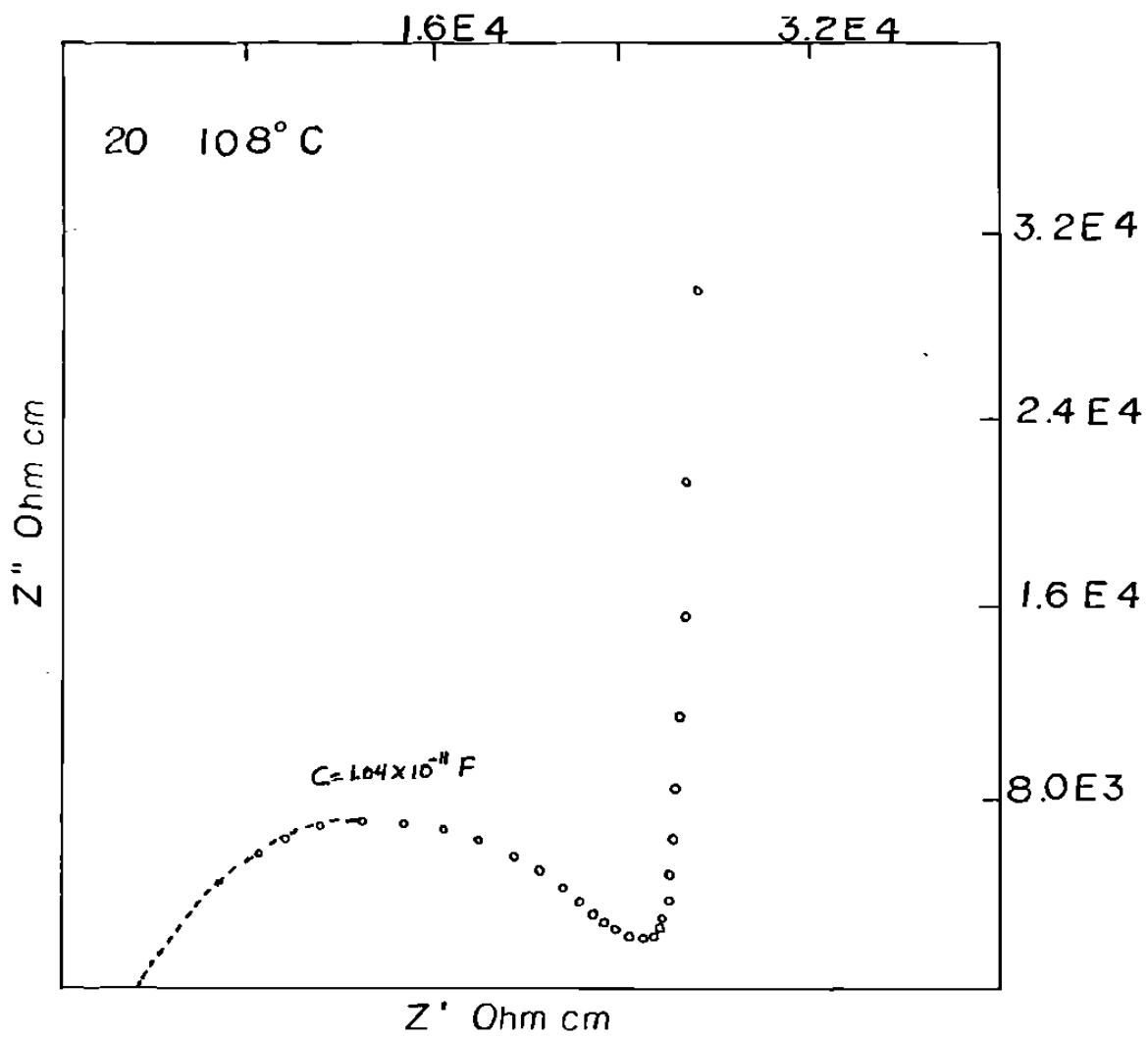


Fig. 16

Plano de impedancia compleja para el compuesto 20 de la fase B a 108 °C.

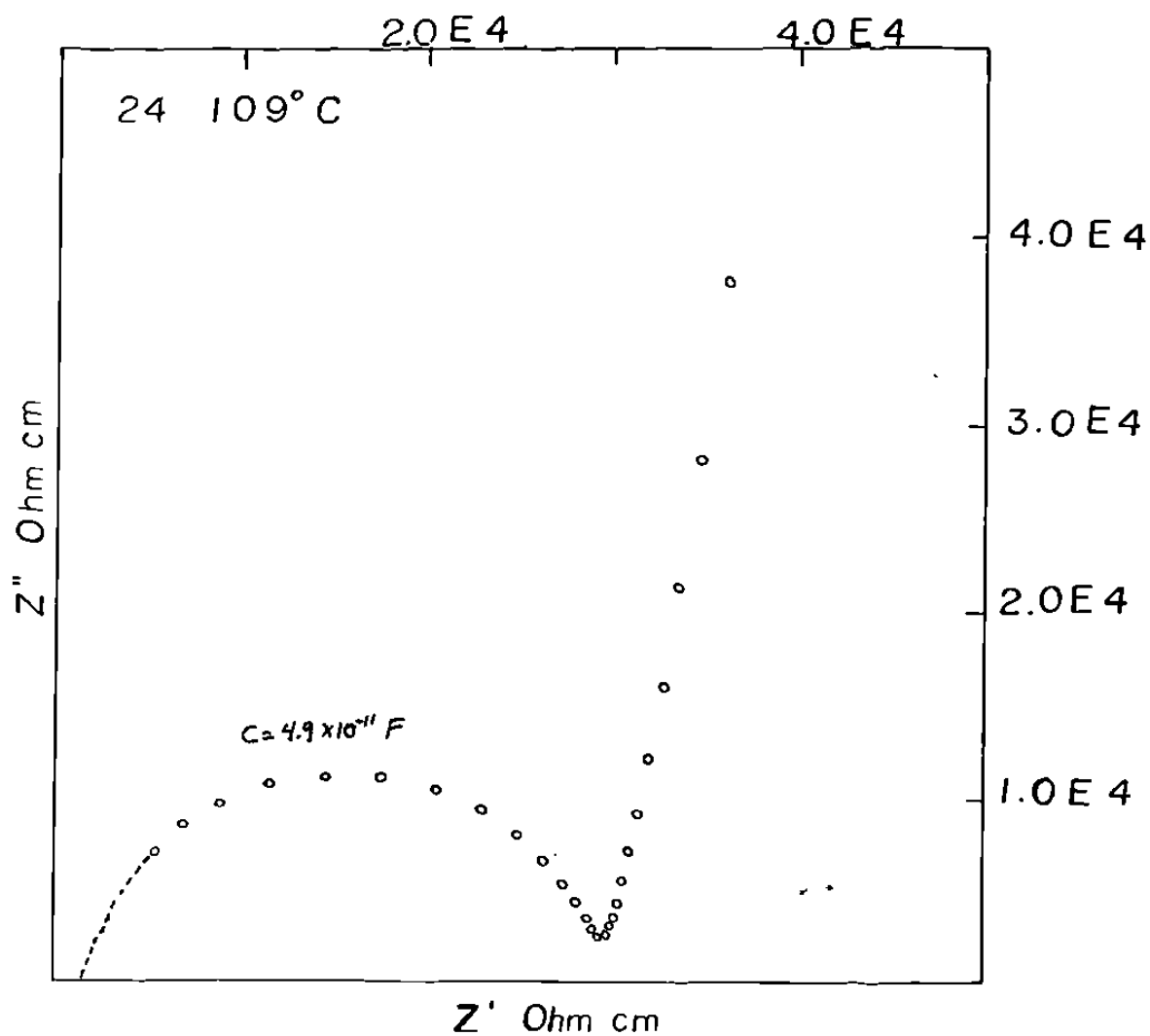


Fig. 17

Plano de impedancia compleja para el compuesto 24 de la fase B a 192 °C.

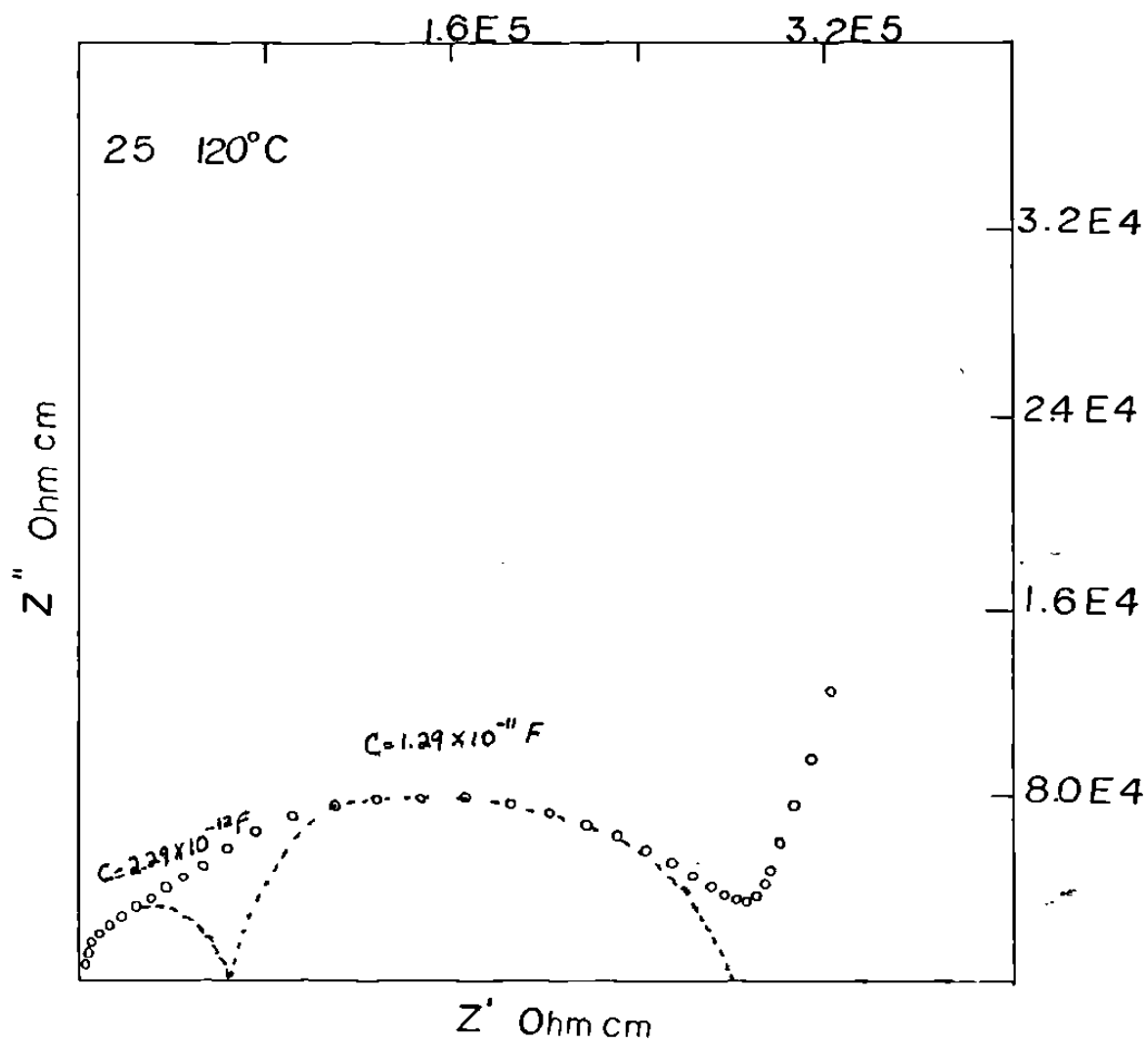


Fig. 18

Plano de impedancia compleja para el compuesto 25 de la fase B a 120 °C.

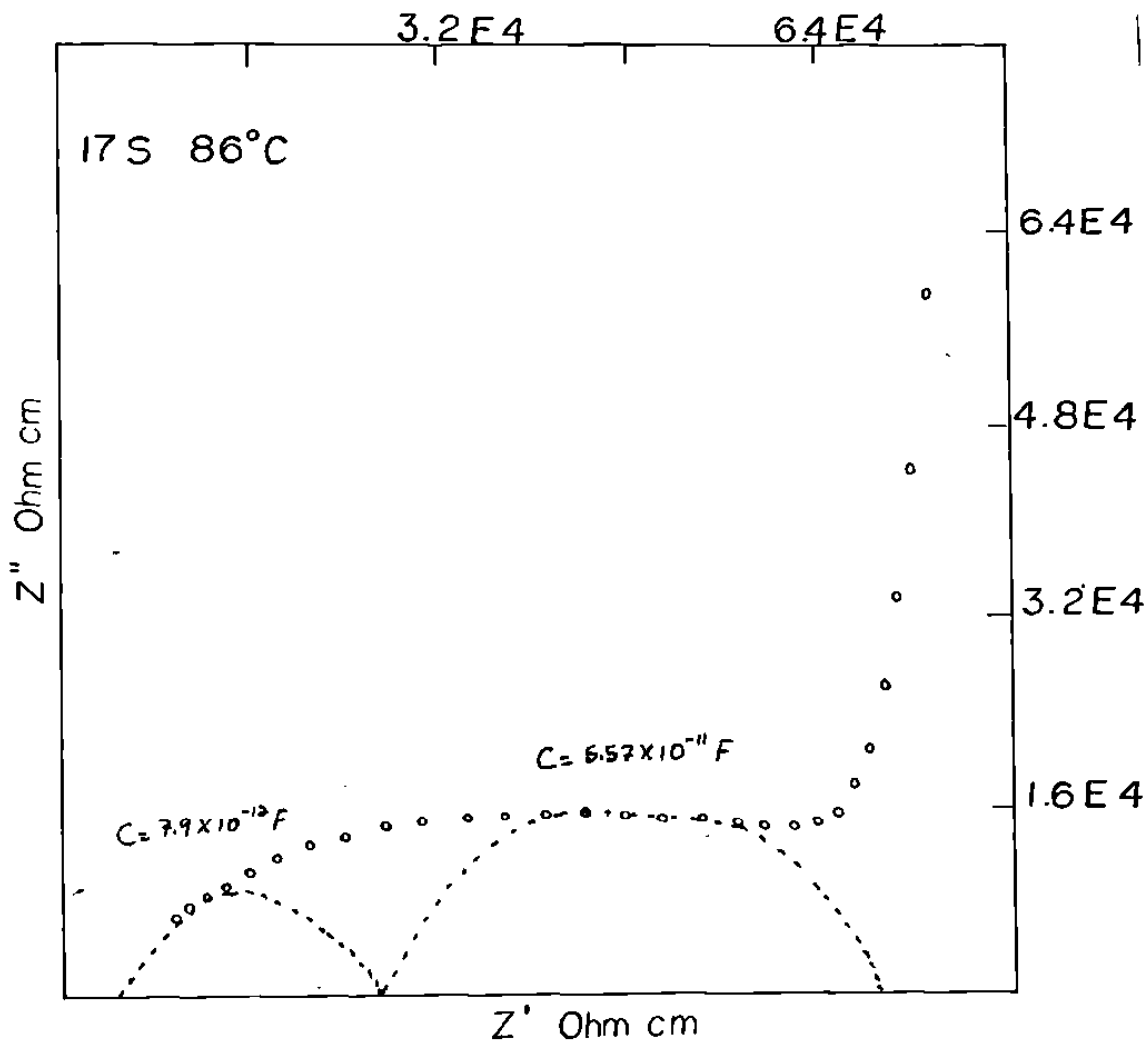


Fig. 19

Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 sintetizado a diferentes condiciones de reacción (Cap.3.2).

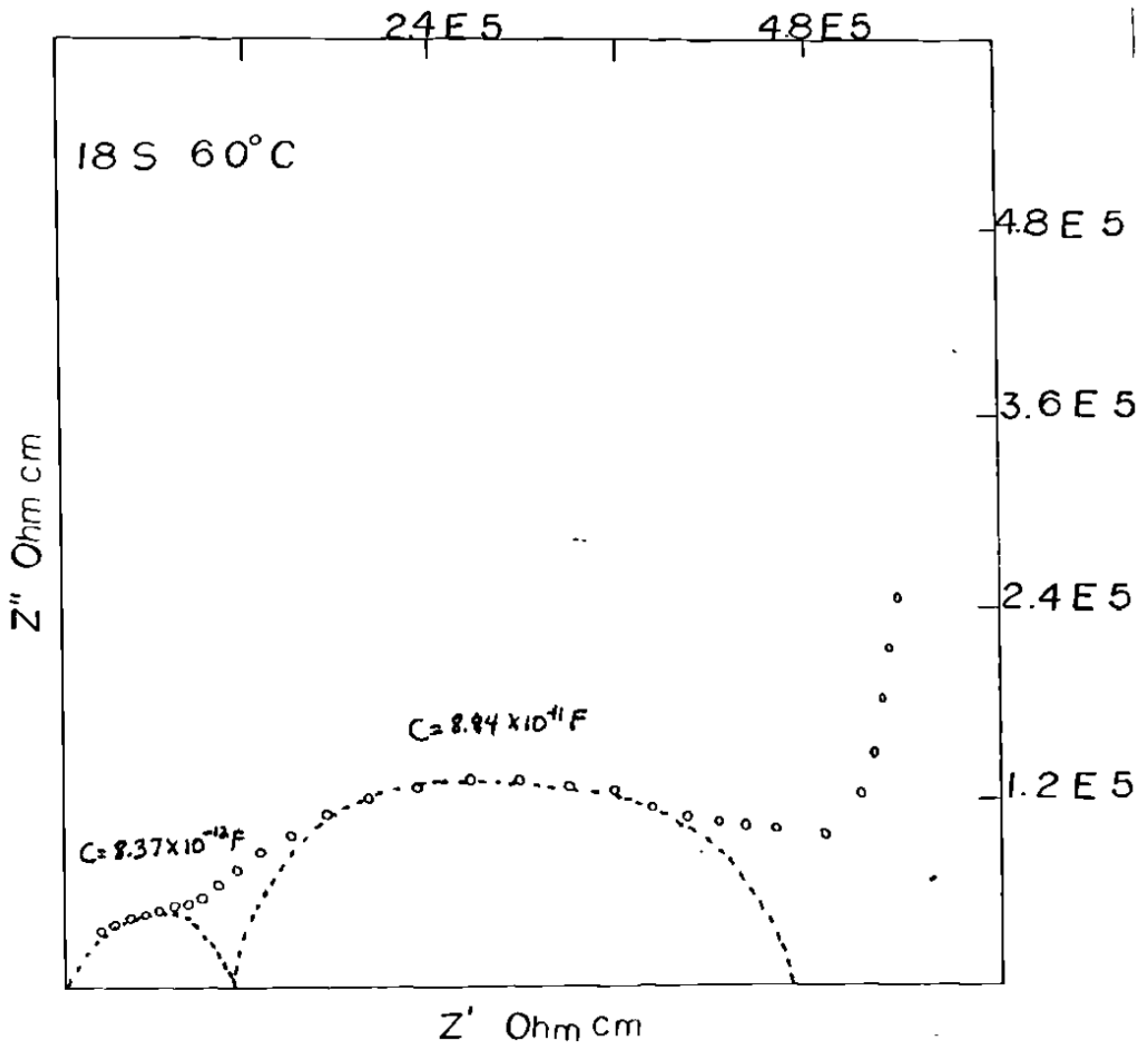


Fig. 20

Plano de impedancia compleja para el compuesto 18 sintetizado a diferentes condiciones de reacción (Cap. 3.2).

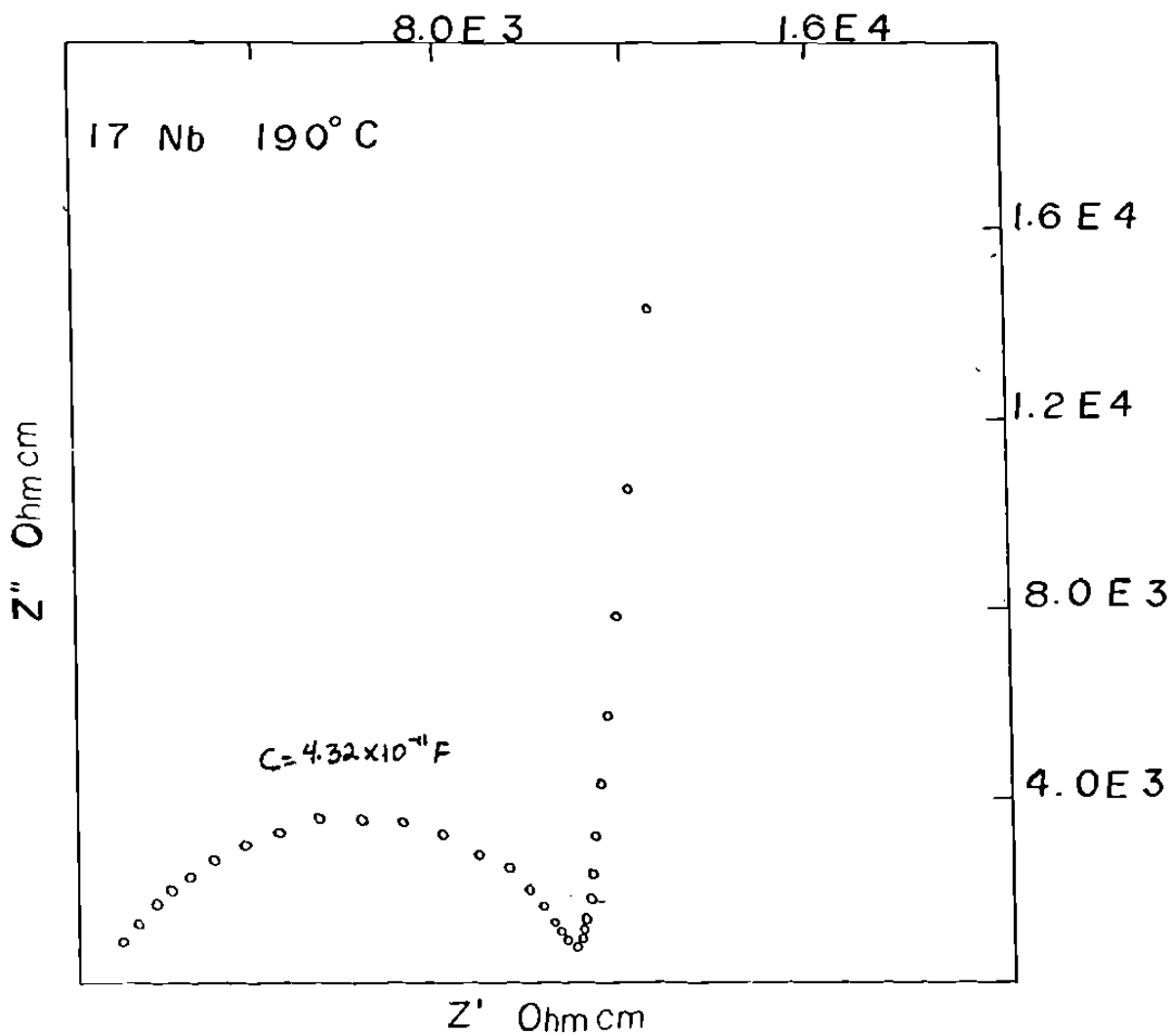


Fig. 21

Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 con 0.2 moles de niobio a 190 °C.

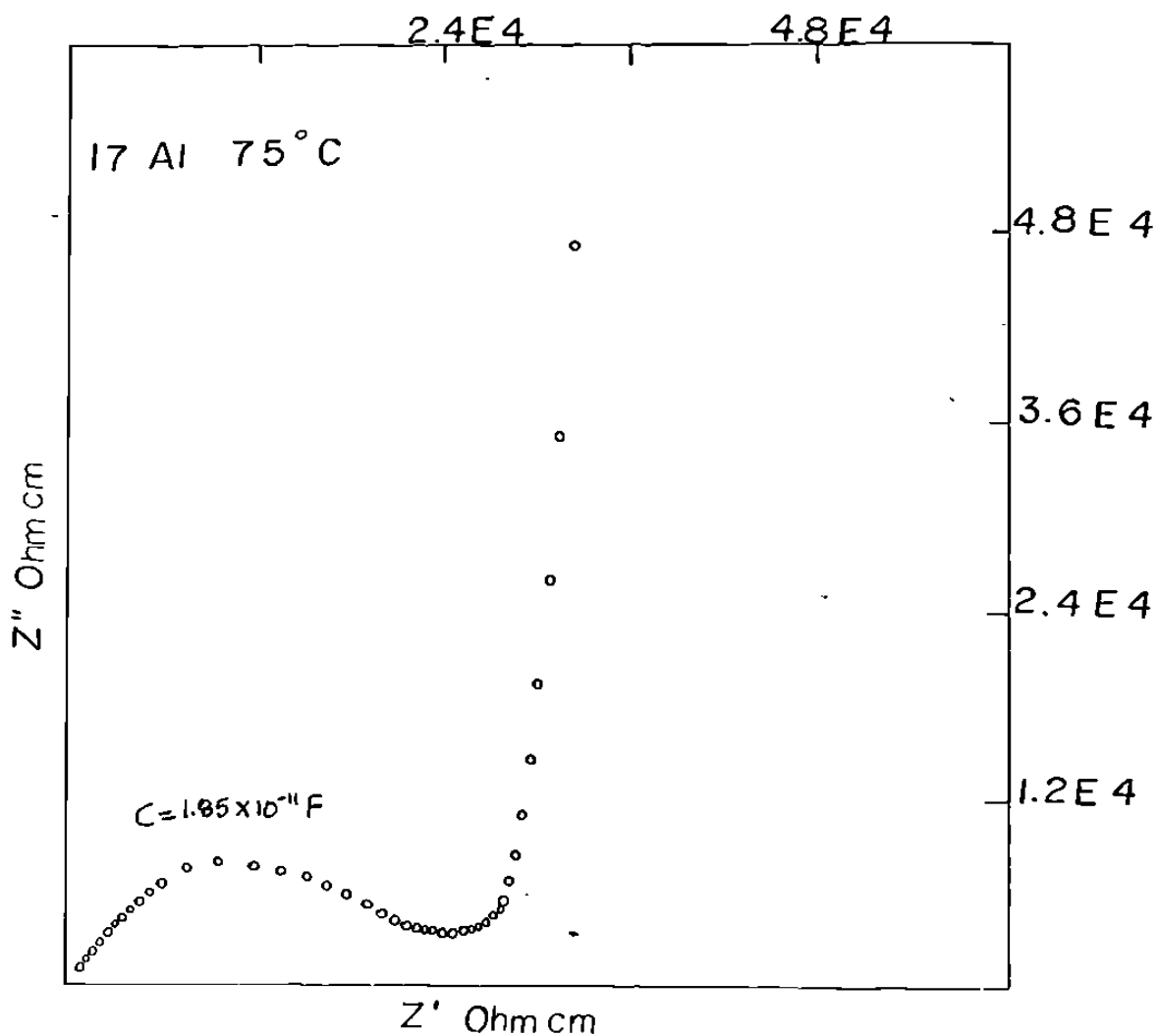


Fig. 22

Plano de impedancia compleja para el compuesto 17 con 0.2 moles de aluminio a 75 °C.

TABLA 14

COMPUESTOS A LOS CUALES SE REALIZARON MEDICIONES DE CONDUCTIVIDAD.

FASE B	FASE B (†)	OTROS
17	17	17 + 0.2 moles de Al_2O_3
18	18	17 + 0.2 moles de Nb_2O_5
20		
24		
25		

† Sintetizados a diferentes condiciones de reacción.

TABLA 15

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 17

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
30	3.30	1.18×10^{-6}
55	3.04	5.60×10^{-6}
86	2.78	1.65×10^{-5}
110	2.61	3.76×10^{-5}
154	2.34	1.62×10^{-4}
195	2.13	5.36×10^{-4}
233	1.97	6.87×10^{-4}

TABLA 16

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 18

T (° C)	1000/T (K)	α (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
30	3.30	2.01×10^{-7}
100	2.68	5.24×10^{-6}
137	2.44	1.85×10^{-5}
175	2.23	5.31×10^{-5}
251	1.91	5.80×10^{-4}

TABLA 17

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 20

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
30	3.30	8.85×10^{-7}
55	3.04	3.78×10^{-6}
85	2.79	1.57×10^{-5}
108	2.62	4.34×10^{-5}
133	2.46	9.41×10^{-5}
192	2.15	9.67×10^{-4}

TABLA 18

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 24

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
92	2.74	1.05×10^{-6}
120	2.54	3.32×10^{-6}
151	2.36	1.14×10^{-5}
192	2.15	3.65×10^{-5}
244	1.93	1.01×10^{-4}
295	1.76	2.81×10^{-4}
343	1.62	5.20×10^{-4}
388	1.51	1.63×10^{-3}
444	1.39	3.61×10^{-3}

TABLA 19

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 25

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
30	3.30	2.06×10^{-8}
120	2.54	3.49×10^{-6}
200	2.11	5.83×10^{-5}
250	1.91	2.07×10^{-4}
294	1.76	4.64×10^{-4}
360	1.58	7.82×10^{-4}
410	1.46	1.07×10^{-3}

TABLA 20

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 17 SINTETIZADO

SEGUN SECCION 2, CAPITULO 3.

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
30	3.30	1.93×10^{-6}
46	3.13	3.97×10^{-6}
70	2.91	1.17×10^{-5}
86	2.78	1.62×10^{-5}
117	2.56	4.79×10^{-5}
135	2.45	1.0×10^{-4}
150	2.36	1.62×10^{-4}
190	2.16	4.26×10^{-4}
226	2.00	1.14×10^{-3}
246	1.92	2.18×10^{-3}
286	1.79	6.14×10^{-3}

TABLA 21

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 18 SINTETIZADO
 SEGUN SECCION 2, CAPITULO 3.

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
44	3.15	3.01×10^{-6}
61	2.99	4.61×10^{-6}
86	2.78	1.45×10^{-5}
143	2.40	8.76×10^{-5}
195	2.13	3.89×10^{-4}
242	1.94	1.18×10^{-4}

TABLA 22

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 17 CON
0.2 MOLES DE Al_2O_3 .

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
28	3.32	5.62×10^{-6}
45	3.14	1.1×10^{-5}
62	2.98	2.7×10^{-5}
75	2.87	4.4×10^{-5}
126	2.50	4.91×10^{-4}

TABLA 23

RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD PARA EL COMPUESTO 17 CON
0.2 MOLES DE Nb_2O_5 .

T (° C)	1000/T (K)	σ (ohm ⁻¹ cm ⁻¹)
40	3.19	5.12×10^{-7}
109	2.62	1.04×10^{-5}
148	2.37	3.61×10^{-5}
190	2.16	1.07×10^{-4}
240	1.95	3.04×10^{-4}
290	1.77	6.88×10^{-4}
347	1.61	2.09×10^{-3}
384	1.52	5.73×10^{-3}

CAPITULO 4

RESULTADOS DE OTROS SISTEMAS

CAPITULO 4

RESULTADOS DE OTROS SISTEMAS

Durante el estudio del sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se encontró la existencia de una nueva fase, la cual tiene composición ideal $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$; se decidió investigar sistemas similares: $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ y $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$, con el propósito de buscar nuevos compuestos con propiedades similares o mejores a los sintetizados en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

De la misma manera, las síntesis fueron realizadas utilizando el método de reacción en estado sólido y siguiendo el procedimiento de investigación que se utilizó en el sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

4.1.- SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$

Se llevaron a cabo algunas preparaciones en el sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$, las cuales se localizaron estratégicamente dentro del diagrama ternario (fig.23 p 95).

Como se señaló anteriormente, las reacciones se llevaron a cabo mediante el método del estado sólido. En todas las composiciones se observó una pérdida de peso, la cual se detectó desde los 1000°C y se debe probablemente a la volatilización del óxido de litio.

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X de las composiciones realizadas; indican la presencia, en todas ellas, de una mezcla de SnO_2 y SrSnO_3 (tabla 24 p 98).

Como se puede observar en la tabla 25 p 99, en ninguna de las mezclas preparadas en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ existe la formación de fases puras, sino solamente una mezcla de los compuestos pertenecientes al sistema binario SrO-SnO_2 como consecuencia de la volatilización del Li_2O .

4.2.- SISTEMA $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$

De igual manera que en el sistema anterior, dentro del sistema $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se llevaron a cabo algunas preparaciones localizadas estratégicamente. Con el fin de determinar la posible existencia de una o más fases puras (fig. 24 p 96).

Durante el monitoreo gravimétrico manual llevado a cabo durante todas las reacciones, se detectó una pérdida de 26% en peso, la pérdida correspondiente a la descarbonatación es de 15%, por lo que el 11% adicional probablemente se deba a la volatilización del óxido de litio, también se detectó la pérdida en peso desde los 1000 °C.

Por otra parte, al caracterizar los productos de reacción mediante difracción de rayos X, no se detectó la formación de fase pura, sino solamente una mezcla de titanatos de calcio: CaTi_2O_5 y CaTi_4O_9 (tablas 26 y 27).

4.3.- OTROS RESULTADOS

Tal como se indica en el Capítulo I; sección 2; a uno de los compuestos pertenecientes a la fase pura del sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ (número 17), el cual tiene composición ideal $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$, se preparó añadiéndole impurezas de Nb_2O_5 y Al_2O_3 con el fin de determinar la posible formación de soluciones sólidas.

Las sustituciones se realizaron de acuerdo a la siguiente ecuación: $\text{SrLi}_{2+x}\text{Ti}_{6-x}\text{A}_x\text{O}_{14}$ donde $\text{A} = \text{Nb}, \text{Al}$ y $x = 0.1, 0.2$ moles, llevándose a cabo la reacción por estado sólido, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 28 p 103.

Al caracterizar los materiales mediante difracción de rayos X en polvos, se observa que los patrones son similares al obtenido de la fase B del sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ (fig. 25 p 97). Sin embargo, en este caso no se puede afirmar que las impurezas de Nb_2O_5 y Al_2O_3 hayan reaccionado con el compuesto puro para formar solución sólida, debido a que no sabemos si la cantidad de impurezas añadidas sea detectada mediante difracción de rayos X (fig. 25). Para esto,

se debió haber obtenido un patrón de polvos de mezcla de fase B con esta cantidad de impurezas (0.2 moles) sin llevar a cabo la reacción.

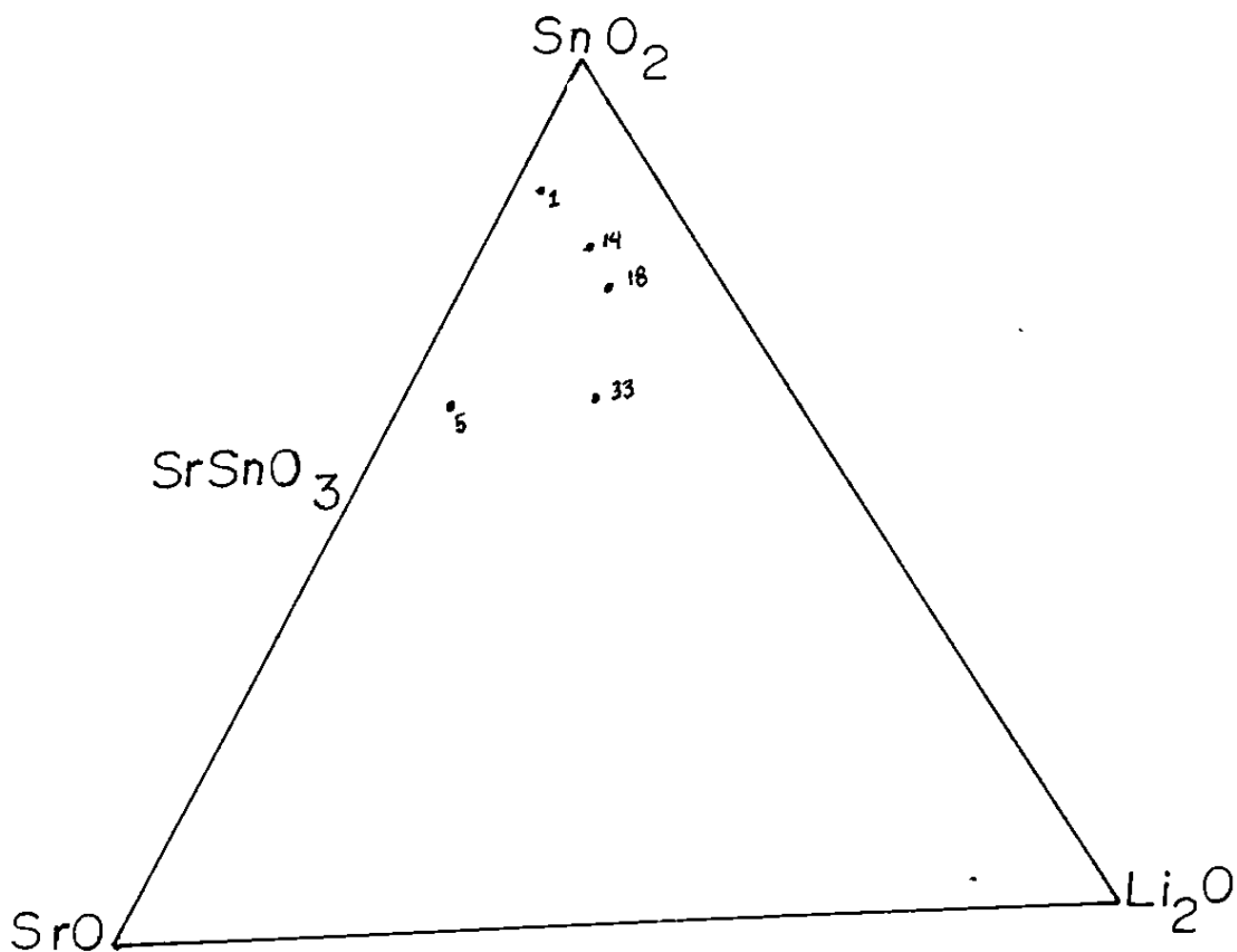


Fig. 23

Composiciones realizadas en el sistema
ternario SrO-Li₂O-SnO₂.

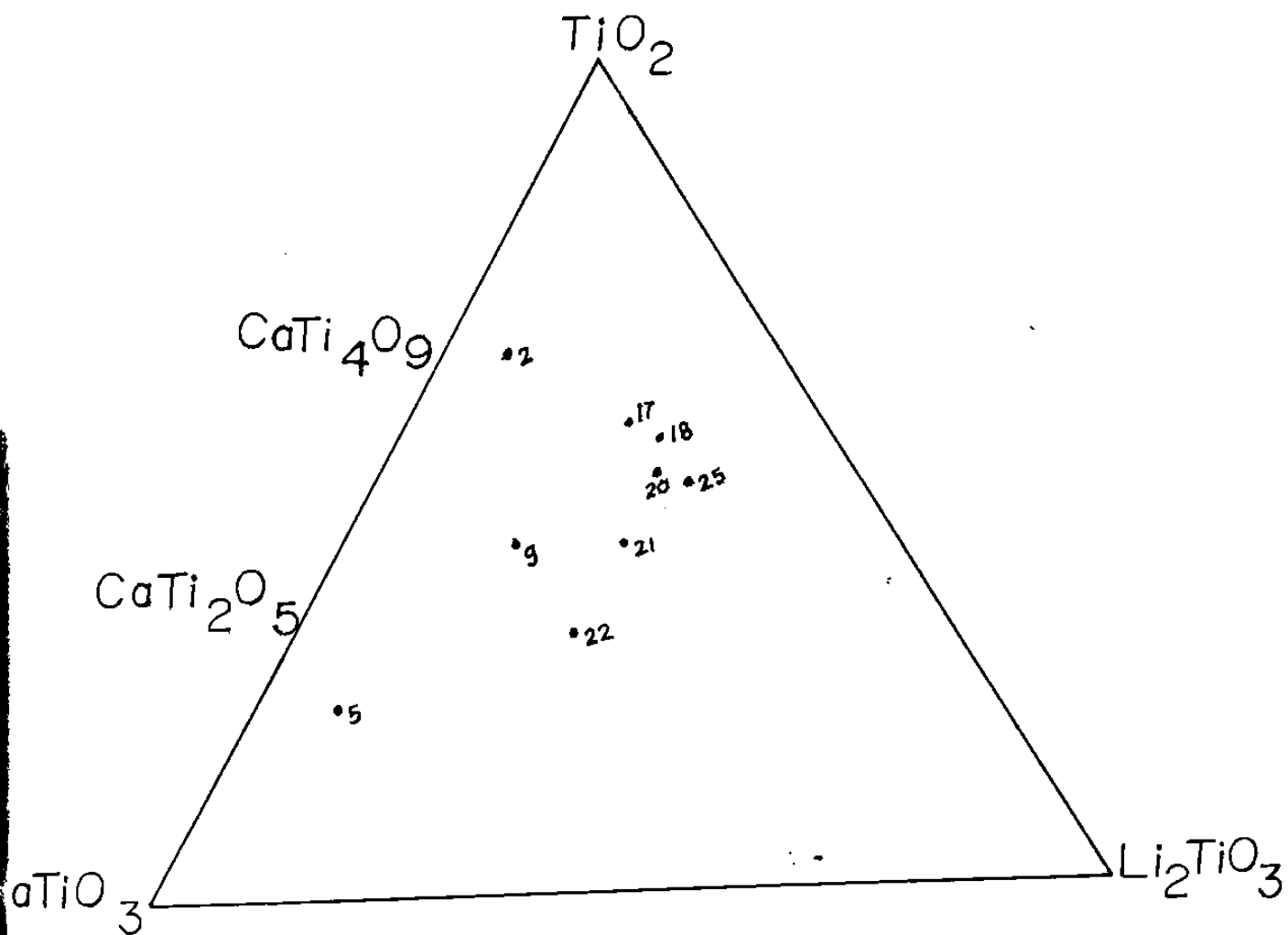


Fig. 24

Composiciones realizadas en el sistema ternario CaO-Li₂O-TiO₂.

SIEMENS Powder Diffraction System

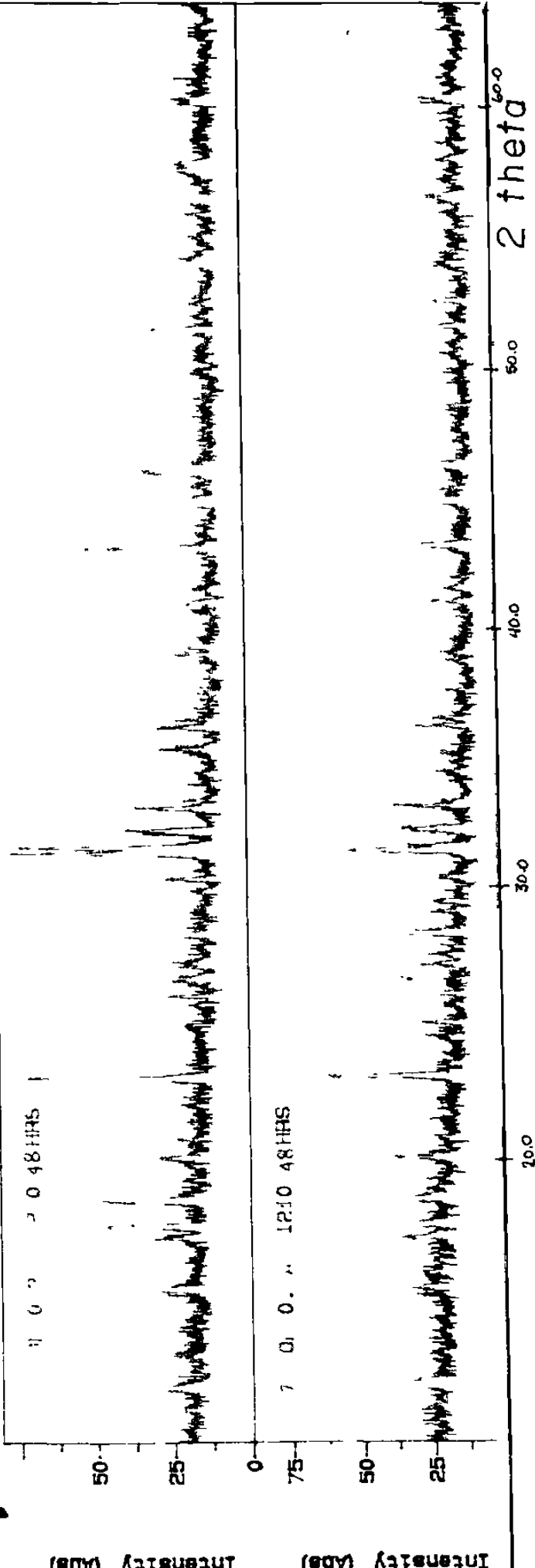


Fig. 25

Difractogramas del compuesto 17 con impurezas de Niobio y Aluminio

TABLA 24

DISTANCIAS INTERPLANARES DE SnO_2 , SrSnO_3 Y DE LA
 PREPARACION 17 ($\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$) DEL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$.

PREPARACION 17		SnO_2		SrSnO_3	
<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>
4.05	D			4.03	10
3.37	M	3.37	100		
2.86	F			2.85	100
2.65	F	2.64	80	2.69	2
2.37	M	2.37	25	2.35	2
2.02	M			2.01	30
1.77	F	1.76	65		
1.68	M	1.67	20		
1.65	M			1.64	40
1.59	M	1.59	8		
1.50	M	1.49	14		
1.44	M	1.44	18	1.43	18

TABLA 25

RESULTADOS DE LAS PREPARACIONES DEL SISTEMA $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$
 OBTENIDOS MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS X.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar) $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	TIEMPO (horas)	RESULTADOS
33	35 : 5 :60	1050	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
33		1200	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
14	11 :11 :78	1050	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
14		1200	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
14		1300	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
18	12 :14 :74	1200	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
18		1300	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
5	35 : 5 :60	1200	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
1	12.5:5:5:82.5	1050	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$
1		1200	48	$\text{SnO}_2 + \text{SrSnO}_3$

TABLA 26

DISTANCIAS INTERPLANARES DE $\text{Ca}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, CaTiO_3 y DE LA
 PREPARACION 17 DEL SISTEMA $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$.

PREPARACION 17		CaTi_2O_5		CaTi_4O_9	
<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>
5.60	D	5.60	5		
5.05	D	5.10	5		
4.90	M	4.90	20		
4.33	D			4.35	10
3.90	M			3.91	30
3.49	D			3.49	30
3.35	D			3.33	30
3.21	D			3.23	10
3.16	D			3.11	6
2.99	F*	3.0	25	2.90	90
2.87	M	2.87	100		
2.79	F8			2.76	90
2.72	M	2.73	10		
2.66	M	2.66	60		
2.55	D	2.55	30		
2.31		2.32	10		

TABLA 26 (CONTINUACION)

<u>d obs.</u>	<u>I obs.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>	<u>d rep.</u>	<u>I rep.</u>
2.18	D	2.19	20		
2.16	D	2.16	10		
2.08	M	2.05	80		
2.01	M	2.04	25	2.02	25
1.95	M	1.94	20		
1.77	D	1.77	10		
1.75	D	1.75	40		
1.65	M	1.65	80		
1.44	D	1.44	5		

TABLA 27

RESULTADOS DE LAS PREPARACIONES DEL SISTEMA $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$
 OBTENIDOS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

NUMERO	COMPOSICION (% Molar)	TEMPERATURA ($^{\circ}$ C)	TIEMPO (horas)	RESULTADOS
	$\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$			
2	15 : 5 : 80	1150	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
5	35 : 5 : 60	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
5		1150	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
9	20 : 10 : 70	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
18	12 : 14 : 74	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
20	12.5 : 15 : 72.5	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
21	15 : 15 : 70	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
21		1150	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$
25	11.5 : 16.5 : 72	1050	48	$\text{CaTi}_2\text{O}_5 + \text{CaTi}_4\text{O}_9$

TABLA 28

RESULTADOS DEL COMPUESTO NUMERO 17 ($\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$) CON Nb_2O_5 Y Al_2O_3 OBTENIDOS MEDIANTE DIFRACCION DE RAYOS X.

MUESTRA	TEMPERATURA ($^{\circ}\text{C}$)	TIEMPO (horas)	RESULTADOS
17 + 0.1 Moles de Nb_2O_5	1200	48	B
17 + 0.2 Moles de Nb_2O_5	1200	48	B
17 + 0.1 Moles de Al_2O_3	1200	48	B
17 + 0.2 Moles de Al_2O_3	1200	48	B

C O N C L U S I O N E S

Del estudio del sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se obtuvo información relevante, ya que se encontró la existencia de un área donde hay formación de una solución sólida, denominada fase B, cuya fórmula ideal es $\text{SrLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ (Capítulo I).

En la presente investigación se sustituyó el bario por estroncio del sistema ternario $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ que recientemente ha sido estudiado [17,20], basándonos en la similitud de ambos elementos, siempre con el afán de encontrar nuevos materiales, mejorar los ya existentes y generar cimientos para continuar investigando en el área de química del estado sólido.

En el estudio del sistema $\text{BaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se reporta la existencia de cinco áreas de solución sólida, las cuales fueron denominadas A, B, C, D y E, mientras que en el sistema ternario $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se encontró solamente una fase nueva, la cual fue denominada fase B, y es isoestructural a la fase B reportada en el sistema con bario, de acuerdo a la similitud de los patrones de difracción de rayos X en polvos.

Debido a que no se conoce la estructura en detalle de los

compuestos puros formados en ninguno de los dos sistemas, no es posible elaborar una hipótesis que explique el hecho de que en el sistema con bario se formen cinco fases y en el de estroncio solo una fase. Lo anterior probablemente se deba a que el tamaño y naturaleza del estroncio es el límite para la formación de la fase B y el bario para el resto de las fases.

Durante las reacciones llevadas a cabo en el sistema $\text{SrO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ se encontró que no existe pérdida significativa por volatilización de óxidos alcalinos (Li_2O) aún cuando este compuesto es volátil a temperatura de 730°C [24 p.15], lo cual favoreció la reacción que conduce a la formación de solución sólida.

Se delimitaron los subtriángulos y líneas de compatibilidad con la información obtenida a partir de los resultados experimentales de equilibrio térmico de los compuestos, asociados con los obtenidos al fundir los mismos y con los datos reportados en la literatura acerca de los compuestos SrTiO_3 , Li_2TiO_3 y $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (los dos últimos forman solución sólida en el sistema binario $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ [21]).

Por otro lado, recordando que un incremento en los valores de densidad sugieren un mecanismo intersticial de formación

de solución sólida, en los resultados obtenidos en algunos de los compuestos de la fase B, se observa un aumento del valor a medida que se incrementa la concentración de litio. Dichos resultados podrían sugerir el reemplazo de un ión titanio por cuatro iones litio ($Ti^{+4} \rightleftharpoons 4 Li^+$). Sin embargo, el mecanismo de formación de solución sólida solo se confirmaría conociendo la estructura en detalle de esta fase. Actualmente se está determinando la estructura en la Universidad de Aberdeen, Escocia, y se espera continuar con el estudio del mecanismo.

Los resultados de conductividad eléctrica de los compuestos puros revelan que tienen propiedades de semiconductores, con una energía de activación de 0.3 a 0.6 eV y una conductividad de $1 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, similar a la reportada para la fase B del sistema $BaO-Li_2O-TiO_2$ [32]. El valor de conductividad para materiales semiconductores publicado en bibliografía es $10^{-5} - 10^2 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [24, p. 453].

Los compuestos preparados con impurezas de niobio y aluminio, así como los preparados a condiciones diferentes de reacción, presentan valores de conducción similares a los obtenidos en los compuestos puros preparados por el método de reacción del estado sólido.

Finalmente, en los sistemas $\text{CaO-Li}_2\text{O-TiO}_2$ y $\text{SrO-Li}_2\text{O-SnO}_2$ no se obtuvo la formación de ninguna fase nueva, lo cual probablemente es por consecuencia de la volatilización de óxido de litio. Para concluir lo anterior es necesario realizar síntesis de los compuestos con modificaciones que minimizen la pérdida de óxidos alcalinos.

R E F E R E N C I A S

- 1.- P.P. Phule y S.H.Risbud, J.Mater.Sci.,25, 1169-83 (1990)
- 2.- J.J. Ritter, R.S. Roth y J.E.Blendell, J. Amer. Ceram. Soc., 69 (2),155-62 (1986).
- 3.- A. Kishimoto, K. Kaumoto, H. Yanagida, J. Mater.Sci. 24, 698-702 (1989).
- 4.- H.M. O'Brian, J. Amer. Ceram. Soc., 57, 450 (1974).
- 5.- R.W. Cheary, Acta Crystallogr., 46 (5), 599-609 (1990)
- 6.- G. Grzanic, L.A. Bursill, D.J. Smith, J. Solid State Chem., 47 (2), 151-163 (1983).
- 7.- H.W. Zandbergen, P.L. Everstijn, F.C. Mijlhoff, G.H. Renes, D.J.W. Ijdo, Mater. Res. Bull., 22 (4), 431-8 (1987).
- 8.- T. V. Parry, H.M. Al-Allak, G.J. Russell, J.Woods, J. Mater. Sci., 24, 3478-82 (1989).
- 9.- H.M. Al-Allak, T.V. Parry, G.J. Russell y J.Woods, J. Mater. Sci., 23, 1083 (1988).
- 10.-S.G. Mhaisalkar, W.E. Lee, D.W. Readey, J.Am. Ceram. Soc., 72 (11), 2154-8 (1989).
- 11.-J.M. Millet, R.S. Roth, L.D. Ettlinger y H.S. Parker, J. of Solid State Chem., 67, 259-270 (1987).

- 12.-R.S. Roth, L.D. Ettliger y H.S. Parker, J. of Solid State Chemistry, 68, 330-339 (1987).
- 13.-D. Kolar, S.Gaberscek, B. Volavsek, H.S.Parker y R.S. Roth, J. Solid State Chem., 38, 158 (1981).
- 14.-Phase Diagrams for Ceramists. National Institute of Standar and Technology. Am. Ceram. Society, (1990).
- 15.-M.E. Villafuerte-Castrejón, A.Aragón-Piña, R. Valenzuela y A.R. West, J. of Solid State Chem., 71,103-108(1987).
- 16.-Gi-Tae Joo, J.Senegas, J.Ravez and P.Hagenmuller, J. of Solid State Chemistry, 68, 246-254 (1987).
- 17.-W.J. Zheng, R. Okuyama, T. Esaka y H.Iwahara, Solid State Ionics, 35, 235-239 (1989).
- 18.-B. Morosin and J.C. Mikkelsen, J.Acta Cryst. B35 798, (1979).
- 19.-J.C. Mikkelsen, J.Am. Ceram. Soc., 63, 331 (1980).
- 20.-L.M. Torres-Martínez, A.R. West, Comunicación personal.
- 21.-G. Izquierdo y A.R. West, Mat. Res. Bull., 15 1655-60 (1980).
- 22.-E. Wang, J.M. Colson, J.Tsai, J. Electrochem. Soc., 138 (1), 166-72 (1991).

- 23.-N. Yoshitaka, J. Mater. Res., 6, 1346-49 (1991).
- 24.-A.R. West, Solid State Chemistry and Its Applications, John Wiley and Sons (ps 15,453) 1984.
- 25.-In-Chyuan Ho, Shen-Li Fu, J. Mater. Sci. 25 4699-4703 (1990).
- 26.-M. Apurva, E.K. Chang, D.M. Smith, J. Mater. Res., 6 851-54 (1991).
- 27.-V.B. Nalbandyan, I.N. Belyaev, Zh. Neorg. Khim., 29 (3) 817-19 (1984).
- 28.-S. Yoshikado, O. Tadashi, T. Ichiro, O. Yoshito, W. Mamoru, Solid State Ionics, 19 (1) 507-13 (1986).
- 29.-J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair y A.R. West, Adv. Mater., 2 132-138 (1990).
- 30.-D.P. Almond, C.C. Hunter y A.R. West, J. Mater. of Sci., 19 3236-48 (1984).
- 31.-Joint Committe on Powder Diffraction Standars. International Centre for Diffraction Data (1988).
- 32.-C.A. Suckut, Tesis, Aberdeen, Escocia, (Sept. 1991).

BIBLIOTECA DIVISION
ESTUDIOS SUPERIORES

