

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS  
FASES DE TIPO  
 $M_{1-x}Sn_xF_2$  y  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$  (M= Ba, Sr y Cd)”.**

Como requisito parcial para obtener el Grado de  
**MAESTRIA EN CIENCIAS** con Especialidad en  
**Ingeniería Cerámica**

**POR:**

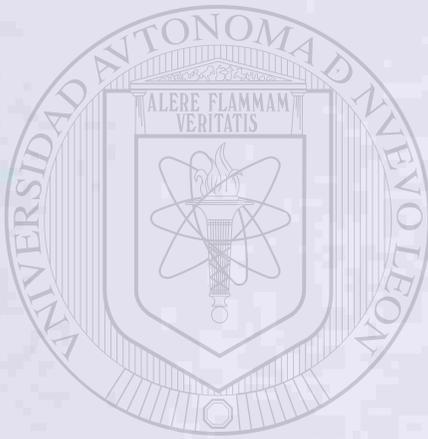
**VERONICA AZUCENA ZAPATA GALVAN**

**Septiembre, 1999**

TM  
QD139  
.E4  
Z3  
1999  
c.1



1080092527



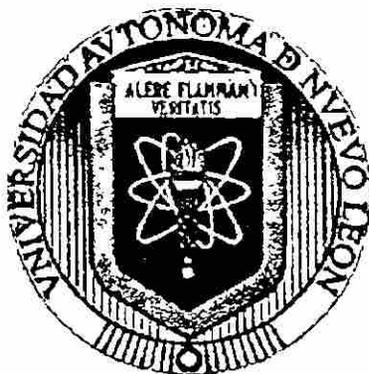
# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN<sup>®</sup>  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**



**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS FASES DE TIPO**

**$M_{1-x}Sn_xF_2$  y  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$  (M= Ba, Sr y Cd)”.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

**POR**  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**VERONICA AZUCENA ZAPATA GALVAN**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de MAESTRIA EN**

**CIENCIAS con Especialidad en Ingeniería Cerámica**

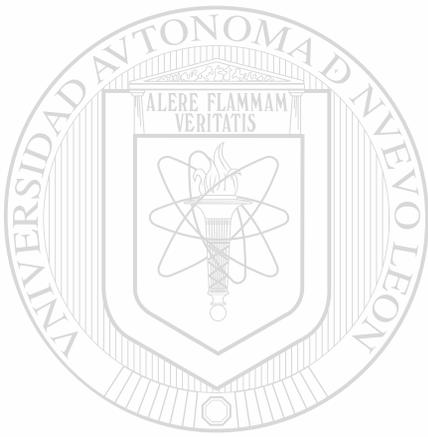
**Septiembre, 1999**

TA

Q 1 4

F 1

9



# UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

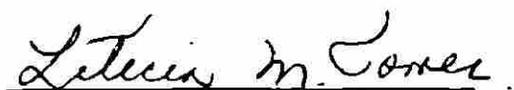
BURÓ RANGEL FERRER

UANL  
FONDO  
DE MAESTRIA

**“SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NUEVAS FASES DE TIPO**

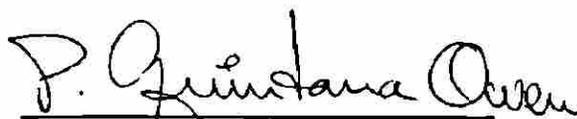


**Aprobación de la Tesis:**



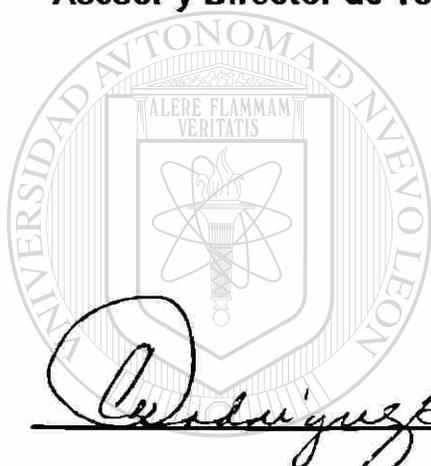
**Dra. Leticia M. Torres Guerra**

**Asesor y Director de Tesis**



**Dra. Patricia Quintana Owen.**

**Asesor**



**Dra. Cecilia Rodríguez de Barbarán**

**Revisor**



**Dra. Leonor Blanco Jerez**

**Revisor**

®

**DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS**



**M.C. Martha Alicia Suárez Herrera**

**Coordinadora de la Escuela de Graduados en Ciencias**

**Septiembre, 1999**

# DEDICATORIA

A DIOS...

A MIS PADRES

**FILIBERTO ZAPATA SERNA Y ROSALINDA GALVAN DE ZAPATA**  
QUIENES ME HAN ENSEÑADO QUE CON PACIENCIA Y DEDICACION  
TODO ES POSIBLE.

A MIS HERMANOS

**FILIBERTO, LUIS EDUARDO, ROSALINDA Y PERLA MARINA**  
POR DEMOSTRARME QUE TODO LO IMAGINABLE PUEDE SER REALIDAD  
SI SE DESEA VERDADERAMENTE.



---

ESPECIALMENTE A

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
**FRANCISCO VAZQUEZ ACOSTA** ®  
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

POR  
COINCIDIR EN MI VIDA

TMAΘTA<sup>VZ+4</sup>

# AGRADECIMIENTOS

Al **ING. FRANCISCO VAZQUEZ ACOSTA** por tu paciencia, comprensión, motivación... y amor, brindados en todo momento.

Al personal que forma parte del Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales Cerámicos **CIDEMAC**, por todas las atenciones brindadas durante la realización de este trabajo y de manera muy especial a la **Dra. Leticia M. Torres-Martínez** y al **Dr. Antonio Fernández Fuentes** por darme la oportunidad de formar parte de su grupo de investigación.

A la **Dra. Leticia M. Torres-Martínez** y la **Dra. Patricia Quintana Owen**, por sus conocimientos transmitidos a lo largo de este tiempo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACYT**, por su apoyo brindado bajo el convenio: 3824p-A9607; 136610, y por la Cátedra Patrimonial de Excelencia Nivel II SC-970030-R98, así como al convenio en conjunto de **PAICYT-UANL: CA061-98**.

A todos y cada uno de mis amigas y amigos: gracias por todo el apoyo que me brindaron durante este tiempo.

# INDICE GENERAL

RESUMEN .....	1
CAPITULO 1 .....	2
INTRODUCCION .....	2
CAPITULO 2 .....	12
PARTE EXPERIMENTAL.....	12
CAPITULO 3 .....	16
RESULTADOS Y DISCUSION .....	16
3.1 <i>Proceso en la preparación de las muestras para el control de la pérdida de peso y de la oxidación.</i> .....	16
3.2 <i>Sistema BaF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>.</i> .....	19
3.3 <i>Sistema SrF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>.</i> .....	26
3.4 <i>Sistema CdF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>.</i> .....	32
3.5 <i>Solución sólida de tipo M<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>F<sub>2</sub>.</i> .....	36
3.6 <i>Solución sólida tipo M<sub>1-x</sub>Sn<sub>1+x</sub>F<sub>4</sub>.</i> .....	40
CAPITULO 4 .....	45
CONCLUSIONES .....	45
BIBLIOGRAFIA.....	47
ANEXO A .....	49
APÉNDICE 1 .....	49
APÉNDICE 2 .....	51
APÉNDICE 3 .....	53

## INDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1 RESUMEN DE LOS FLUORUROS ESTUDIADOS POR DIVERSOS INVESTIGADORES .....</b>	<b>11</b>
<b>TABLA 2 COMPOSICIONES PREPARADAS PARA CADA SISTEMA .....</b>	<b>12</b>
<b>TABLA 3 MONITOREO DE LA VOLATILIZACIÓN DE MATERIAL EN EL SISTEMA BAF<sub>2</sub>-SNF<sub>2</sub> .....</b>	<b>17</b>
<b>TABLA 4 VALORES DE LAS REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A LA FASE F ....</b>	<b>31</b>
<b>TABLA 5 VALORES DE LOS MÁXIMOS DE REFLEXIÓN CORRESPONDIENTES A LA FASE V .....</b>	<b>31</b>
<b>TABLA 6 VALORES DE 2θ CORRESPONDIENTES A LA FASE G .....</b>	<b>36</b>
<b>TABLA 7 VALORES DE LAS REFLEXIONES CORRESPONDIENTES A LA FASE A ....</b>	<b>36</b>

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## INDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 ESTRUCTURA TIPO FLUORITA.....	3
FIGURA 2 DIAGRAMA DE FASES PARA EL SISTEMA $PbF_2-SnF_2$ .....	9
FIGURA 3 METODOLOGIA UTILIZADA PARA LA PREPARACION DE LAS MUESTRAS.....	15
FIGURA 4 DIAGRAMA PRELIMINAR DEL SISTEMA $BaF_2-SnF_2$ .....	20
FIGURA 5 PATRONES DE DIFRACCION DE LAS FASES B Y F4.....	23
FIGURA 6 PATRON DE DIFRACCION DE LA FASE F4.....	24
FIGURA 7 MEZCLA DE LAS FASES EN EL SISTEMA $BaF_2-SnF_2$ .....	25
FIGURA 8 DIAGRAMA PRELIMINAR DEL SISTEMA $SrF_2-SnF_2$ .....	28
FIGURA 9 PATRON DE DIFRACCION DEL COMPUESTO $SrSnF_4$ .....	29
FIGURA 10 DIFRACTOGRAMA DE LA MEZCLA: F MAS $SrSnF_4$ .....	30
FIGURA 11 DIAGRAMA PRELIMINAR DEL SISTEMA $CdF_2-SnF_2$ .....	33
FIGURA 12 DIFRACTOGRAMA DE LA FASE G.....	34
FIGURA 13 SUSTITUCION DE Pb POR Sn EN LA ESTRUCTURA $\beta-PbF_2$ .....	38
FIGURA 14 PATRONES DE DIFRACCION DE LA SOLUCION SOLIDA $M_{1-x}Sn_xF_2$ .....	39
FIGURA 15 VARIACION DEL PARAMETRO "a" CON RESPECTO A COMPOSICION DE $SnF_2$ .....	40
FIGURA 16 ESTRUCTURA TETRAGONAL DEL COMPUESTO $PbSnF_4$ .....	42
FIGURA 17 VARIACION DEL PARAMETRO DE RED "a" Y "c".....	43
FIGURA 18 PATRONES DE DIFRACCION DE LAS SOLUCIONES SOLIDAS $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ .....	44

## RESUMEN

Se realizó la síntesis y caracterización de nuevas soluciones sólidas en los sistemas  $MF_2-SnF_2$  (donde  $M=Ba, Sr, Cd$ ), con la siguiente fórmula química:

- a)  $M_{1-x}Sn_xF_2$ , isoestructural a  $MF_2$  y de simetría cúbica tipo fluorita,
- b)  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ , isoestructural a  $MSnF_4$  de simetría tetragonal derivada de una fluorita ligeramente distorsionada. Estas fases solamente se observaron para el bario y el estroncio.

La región de formación de las soluciones sólidas es más extensa a medida que aumenta el tamaño del ion ( $Ba>Sr>Cd$ ). Los parámetros de la red disminuyen a medida que aumenta la concentración de  $SnF_2$ .

Se encontraron cuatro nuevas fases: F y V en el sistema con fluoruro de estroncio; y G y A en el de fluoruro de cadmio. Estas fases no pudieron ser identificadas con ningún patrón reportado en la literatura.

Las fases fueron sintetizadas por reacción en estado sólido en atmósfera inerte y se desarrolló una metodología adecuada para evitar la volatilización y oxidación de los reactivos. Los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos x.

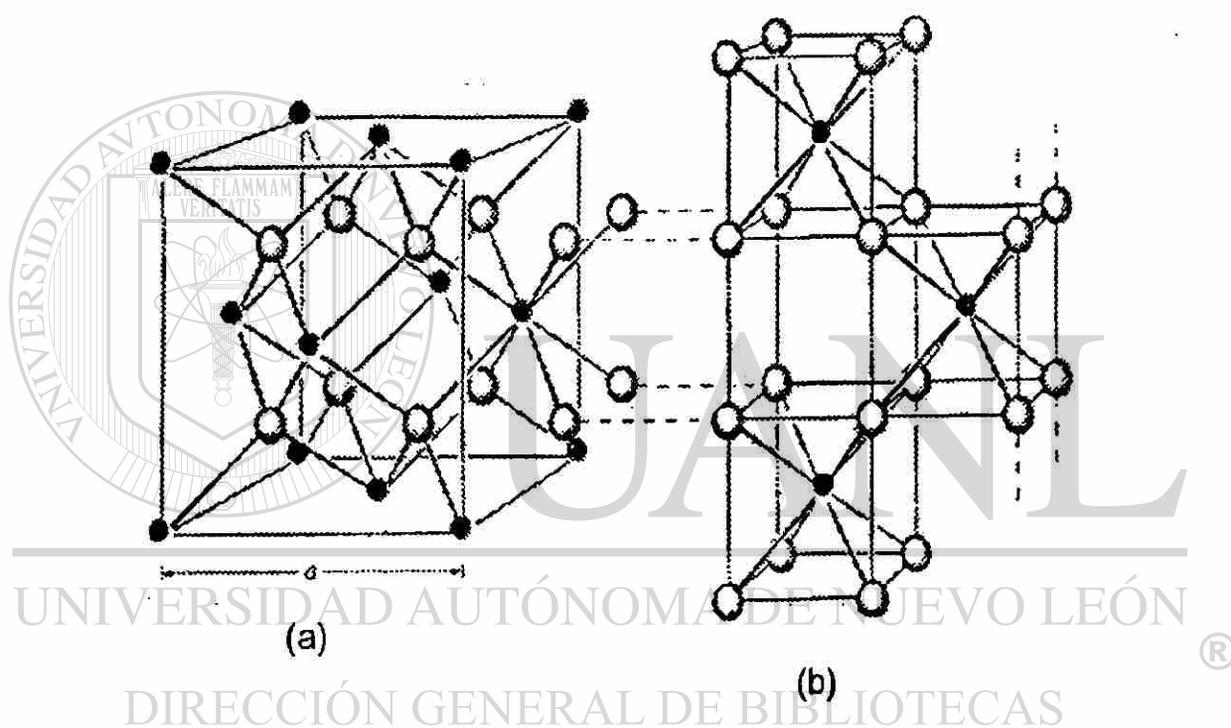
# CAPITULO 1

## INTRODUCCION

Desde los inicios de los años setenta, surgió un gran interés en el desarrollo de nuevos materiales que pudieran ser utilizados como electrólitos sólidos, cuya principal aplicación industrial fuese en la detección de oxígeno que se produce en chimeneas o tubos de escape, para el monitoreo del funcionamiento de hornos e incluso en la medición del contenido de oxígeno de metales durante su producción (1).

Uno de los materiales que mostraron ser muy prometedores, son los halogenuros, en particular los fluoruros que presentan una estructura tipo fluorita. Estos materiales son aislantes electrónicos o conductores iónicos, y debido a que contienen vacancias disponibles, han permitido llevar a cabo investigaciones comparativas sobre la movilidad del ion flúor (2,3). Los óxidos con estructuras análogas derivadas de la zirconia, se conocen desde hace algunos años y se utilizan como sensores de oxígeno en la industria, aunque presentan conductividades más bajas debido a la fuerza de los enlaces entre los óxidos, por lo que solo son utilizados a temperaturas relativamente altas. Se ha encontrado que la movilidad del ion flúor se ve favorecida por la alta polarizabilidad de los cationes, especialmente cuando estos tienen un par de electrones desapareados, y por la distribución desordenada que tiene el flúor sobretodo en los fluoruros ternarios.

Varios compuestos con estructura tipo fluorita presentan valores elevados de conductividad del ion flúor, debido a que el átomo de calcio forma una red tipo cúbica centrada en las caras (Fig. 1) y los átomos de flúor se encuentran ocupando todos los huecos tetraédricos, por lo tanto todos los huecos octaédricos están desocupados, lo que genera una estructura bastante abierta (2, 3), que favorece la movilidad del ion flúor.



**Figura 1** Estructura tipo fluorita. Estructura del átomo de calcio (●), mostrando la red cúbica centrada en las caras; (b) coordinación octaédrica del calcio con relación a los átomos de flúor (○).

En general estos materiales son clasificados como electrólitos sólidos de altas temperaturas. Uno de los mejores ejemplos como conductores aniónicos y estudiado desde **1834** por **Michael Faraday** es el  $\text{PbF}_2$  (4), que

muestra un valor de conductividad a una temperatura de 500°C de  $\sigma = 5$  S/cm (2, 4). Otros estudios relacionados son los realizados para la determinación del diagrama de fases  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$ ; en donde el compuesto binario  $\text{PbSnF}_4$ , es estable y presenta un esquema muy complicado de polimorfismo, sin embargo, es el mejor conductor de iones flúor, con un valor de  $10^{-3}$  S/cm. Este compuesto fue sintetizado inicialmente a partir de una solución acuosa por **Donaldson y Co. en 1867** (5), observando las siguientes formas alotrópicas: la fase  $\alpha$ -monoclínica obtenida a temperaturas menores de 626°C, la fase  $\beta$ -tetragonal obtenida en un intervalo de temperatura de 626 a 896°C, y la fase  $\gamma$ -cúbica obtenida a temperaturas mayores a 896°C.

Con la obtención de estos nuevos compuestos se dio inicio a una serie de investigaciones, por ejemplo en 1973 **Kennedy y Co.** (6), estudiaron las

propiedades de electrolitos sólidos a los cuales llamaron  $\alpha\text{-PbF}_2$  con estructura ortorrómbica y  $\beta\text{-PbF}_2$  con estructura cúbica, ambas sintetizadas a partir de una solución acuosa. Estos resultados fueron muy valiosos ya que observaron que la conductividad en  $\text{PbF}_2$  era debido a la movilidad de los iones flúor, además encontraron que los valores de la energía de activación para ambas fases era de 0.5eV.

Dos años más tarde en 1975 **Liang y Joshi** (7), estudiaron el efecto de los cationes aliovalentes ( $\text{YF}_3$  y  $\text{KF}$ ) en relación a la conducción del  $\text{PbF}_2$ ,

con la finalidad de determinar las especies móviles en las fases  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> y  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, sintetizadas a partir de una solución acuosa. Concluyeron que los responsables de dicha movilidad, son los defectos Frenkel, los cuales predominan en la estructura de PbF<sub>2</sub>. Además, los iones flúor que se encuentran en los huecos intersticiales son la principal especie móvil en  $\alpha$ -PbF<sub>2</sub> dopado con YF<sub>3</sub>; mientras que en la fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>, los responsables de este proceso son las vacancias de los iones flúor.

Por otra parte, en ese mismo año **Denes y Co.** (8), confirmaron la síntesis de la fase  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub> por vía acuosa obtenida anteriormente en 1867 por Donaldson. Sintetizaron una serie de compuestos isoestructurales a MSnF<sub>4</sub> donde M= Ba, Sr y Pb, a partir de la reacción en estado sólido, bajo atmósfera de nitrógeno. Obtuvieron el compuesto PbSnF<sub>4</sub> a una temperatura de 250°C y los compuestos SrSnF<sub>4</sub> y BaSnF<sub>4</sub> a una temperatura de 550° C; todos con simetría tetragonal.

En el año de 1978 dos grupos de investigadores dirigidos por **Reau** (9) y **Pannetier** (10) trabajaron simultáneamente en la síntesis de la fase  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub> con simetría monoclinica empleando la vía acuosa. Por una parte el grupo de Reau observó una transición de la fase  $\alpha$ -monoclinica a la fase  $\beta$ -tetragonal a 626°C. Mientras que Pannetier y su grupo solo coincidieron en la fase con estructura tetragonal.

Un año más tarde en 1979 *Couturier* (11), encontraron la existencia de tres formas alotrópicas del compuesto  $\text{PbSnF}_4$ , las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , donde sus transiciones resultaron ser reversibles:

a  $80^\circ\text{C}$      $\alpha \longleftrightarrow \beta$  (pasando de ortorrómbica a tetragonal)

a  $355^\circ\text{C}$      $\beta \longleftrightarrow \gamma$  (pasando de tetragonal a cúbica)

además observaron que la fase  $\gamma$  presentaba una estructura tipo fluorita.

Posteriormente en 1983 *Ivanov-Shits y Co.* (12), realizaron estudios en el sistema  $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$  en donde sintetizaron una solución sólida de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$  localizada en el intervalo de  $0.03 \leq x \leq 0.40$ , a partir de la reacción en estado sólido.

En el año de 1987 *Kosacki* (13), determinó que los cristales iónicos con estructura tipo fluorita, como  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  y  $\text{PbF}_2$  son considerados como un grupo de conductores superiónicos, y determinaron la conductividad a la solución sólida  $\text{Cd}_{1-x}\text{Pb}_x\text{F}_2$ , obtenida mediante la técnica de reacción en estado sólido. Observaron que los altos valores de conductividad se debían al tipo de arreglo en la configuración de valencia electrónica de los cationes, favoreciendo su polarizabilidad.

Nuevamente en 1988 *Denes y Co.* (14), lograron la síntesis de una nueva fase: la  $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ , empleando la vía acuosa y la reacción en estado sólido con enfriamientos rápidos, sin embargo ésta se descomponía

espontáneamente en cuestión de minutos o días dependiendo del método de obtención, respectivamente. Comprobaron además que este compuesto tiene valores de conductividad similares a:  $\text{SnF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbSnF}_4$ ,  $\text{BaSnF}_4$

Años más tarde **1991 Kanno y Co.** (15), sintetizaron la fase  $\text{PbSnF}_4$  con estructura tetragonal, empleando los métodos de reacción en estado sólido, utilizando una atmósfera de HF y el de vía acuosa. La caracterización se efectuó por difracción de rayos x con la ayuda del análisis Rietveld. Concluyeron que las fases eran estables y que se pueden sintetizar por ambas técnicas.

Simultáneamente **Denes y Co.** (16, 17) lograron obtener las fases  $\alpha$ - $\text{PbSnF}_4$  (tetragonal) a partir de solución acuosa y  $\text{BaSnF}_4$  (tetragonal) por reacción en estado sólido, encontrando que ambos compuestos tenían

estructuras muy similares a la de tipo fluorita, aunque ligeramente distorsionada. Posteriormente en **1993**, sintetizaron la solución sólida  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  ( $x=0-0.30$ ) así como la fase  $\text{PbSn}_4\text{F}_{10}$ , con una estructura cúbica, idéntica a  $\beta$ - $\text{PbF}_2$ , y la fase  $\text{Pb}_{0.60}\text{Sn}_{0.40}\text{F}_2$  con estructura tetragonal distorsionada.

Al año siguiente **Kanno y Co.** (18), sintetizaron la fase  $\text{PbSnF}_4$  con estructura tetragonal, utilizando la reacción en estado sólido, en un intervalo de  $796-846^\circ\text{C}$  con atmósfera de HF. Encontraron una transición de la fase

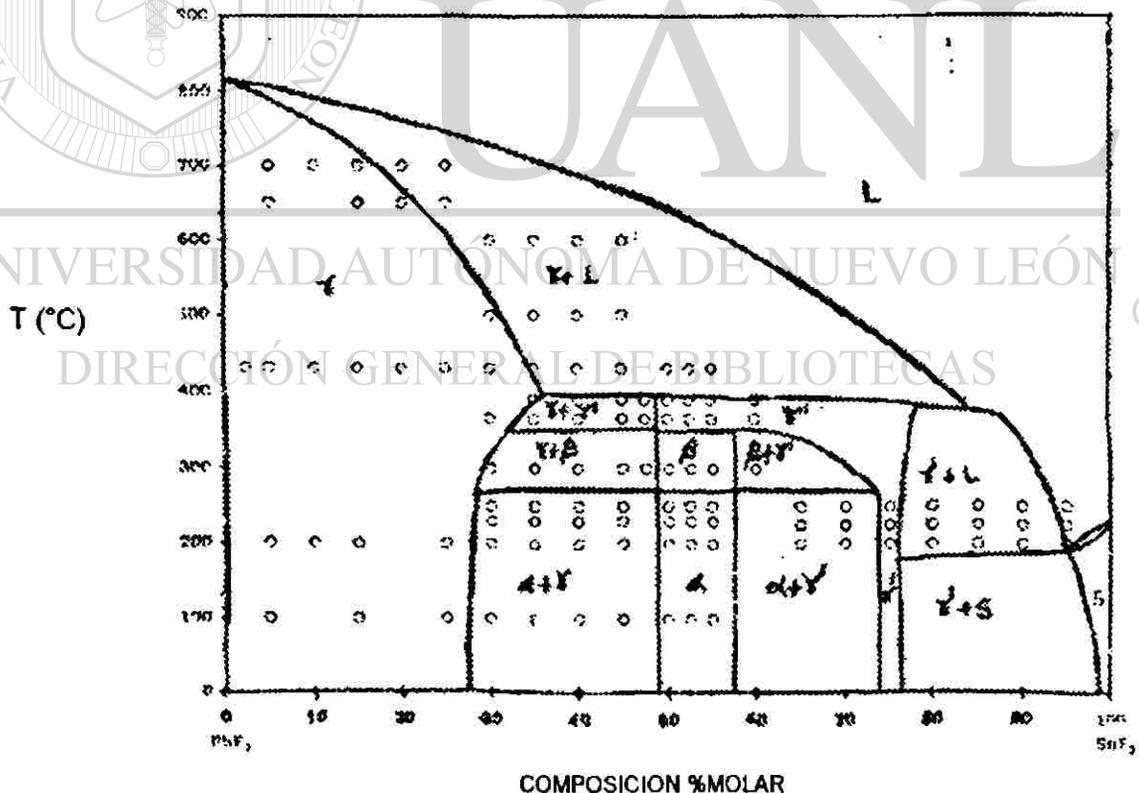
monoclínica entre 293 y 350°C, donde ésta es similar a la de  $\text{PbSnF}_4$  sintetizada por vía húmeda. Estos cambios fueron estudiados usando el método Rietveld.

Asimismo **Yoshiaki y su grupo** (19), sintetizaron el compuesto  $\text{PbSnF}_4$  con estructura tetragonal, por medio de reacción en estado sólido y la caracterizaron por la técnica de difracción de rayos x a partir de monocristales. Concluyeron que el volumen en  $\text{PbSnF}_4$  es comparable con el de  $\beta\text{-PbF}_2$ , debido al desorden del anión.

En el año de 1996 **Calandrino y Co.** (20), realizaron el estudio de la estabilidad y propiedades del compuesto  $\text{PbSnF}_4$  en función del método de preparación, es decir cuando a  $\text{SnF}_2$  se adiciona  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , ambos en solución, inmediatamente precipita  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  (monoclínica), pero si el  $\text{SnF}_2$  contiene HF entonces se obtiene  $\alpha\text{-PbSnF}_4$  (ortorrómbica); en cambio, a partir de la reacción en estado sólido en atmósfera de nitrógeno se obtiene  $\alpha\text{-PbSnF}_4$

En ese mismo año **Garza y Co.** (21), analizaron todos los estudios previos, y observaron que existía una gran controversia entre las estructuras de los compuestos del diagrama  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$  (Tabla 1), por lo que realizaron un estudio exhaustivo para elucidar la simetría y las transiciones de las fases presentes en este sistema, por reacción en estado sólido en atmósfera de

nitrógeno. Los productos fueron caracterizados por difracción de rayos x en polvo y por análisis térmico simultáneo ATG/DTA. Observaron la presencia de una región de solución sólida con estructura cúbica tipo fluorita que denominaron  $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub> localizada en el intervalo de  $0 \leq X \leq 0.275$ , otra región nombrada  $\alpha$ -PbSnF<sub>4</sub> con estructura monoclinica, la cual se transforma a una tetragonal a 350°C en un intervalo de composición de  $0.525 \leq X \leq 0.625$ , Además determinaron una región llamada  $\gamma'$ -PbSnF<sub>4</sub> (cúbica) que es similar a la fase  $\gamma$ -PbSnF<sub>4</sub>, con la diferencia de que presenta pequeñas reflexiones adicionales en el patrón de difracción. En la figura 2 se muestra el diagrama de fases estudiado.



**Figura 2** Diagrama de fases para el sistema PbF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>.

En base a lo anterior y tomando en cuenta las grandes posibilidades que ofrece el sistema  $\text{PbF}_2\text{-SnF}_2$  (21), surgió el interés en estudiar diagramas similares con la finalidad de buscar nuevos electrolitos sólidos que muestren propiedades conductoras. Esta investigación consistió especialmente en sintetizar nuevas fases con estructura tipo fluorita, para ver la posibilidad de formar soluciones sólidas en los sistemas  $\text{MF}_2\text{-SnF}_2$  donde M puede estar sustituido por Ba, Sr o Cd.

A continuación se muestran los estudios de los fluoruros de tipo  $\text{PbSnF}_4$ , realizados por diversos investigadores (Tabla 1). En la parte superior se indican los diversos polimorfos con su respectiva simetría registrados actualmente en el PDF (Power Diffraction Files).

En la parte inferior se presentan las diversas simetrías designadas por cada investigador, las cuales en algunos de los casos difieren con las reportadas actualmente.

**Tabla 1** Resumen de los fluoruros estudiados por diversos investigadores

INVESTIGADOR	$\alpha$ -PbSnF <sub>4</sub> MONOCLINICA (35-1085)* Pérez	$\beta$ -PbSnF <sub>4</sub> TETRAGONAL (34-1082)* Reau	$\gamma$ -PbSnF <sub>4</sub> CUBICA (34-1049)* Reau
Donaldson (5)	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Kennedy (6)	Ortorrómbica	Cúbica	
Liang (7)	Ortorrómbica	Cúbica	
Denes (8)	Monoclínica	Tetragonal BaSnF <sub>4</sub>  SrSnF <sub>4</sub>	
(14)			
Reau (9)	Monoclínica	Tetragonal	
Pannetier (10)	Monoclínica	Tetragonal	
Couturier (11)	Ortorrómbica	Tetragonal	Cúbica
Kosacki (13) Cd <sub>1-x</sub> Pb <sub>x</sub> F <sub>2</sub>			Cúbica
Kanno (15)		Tetragonal	
(18)	Monoclínica		
Yoshiaki (19)		Tetragonal	
Calandrino (20)	Monoclínica Ortorrómbica		
Garza (21)	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica

\*Tarjeta del patrón de difracción del archivo PDF,

(Número) Número de bibliografía.

## CAPITULO 2

### PARTE EXPERIMENTAL

Los reactivos empleados para desarrollar esta investigación fueron:  $BaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $CdF_2$  y  $SnF_2$ , todos Aldrich con una pureza de 99.98%. Cada uno se analizó por difracción de rayos x por el método de polvos, y sus patrones se utilizaron como estándares.

El primer paso efectuado en este estudio fue realizar los cálculos estequiométricos para las composiciones que se muestran en la Tabla 2

**Tabla 2** Composiciones preparadas para cada sistema

$BaF_2-SnF_2$ (%molar)	$SrF_2-SnF_2$ (% molar)	$CdF_2-SnF_2$ (% molar)
95-05	97.50-2.50	95-05
90-10	95-05	90-10
85-15	92.5-7.50	85-15
80-20	90-10	80-20
75-25	85-15	75-25
70-30	80-20	70-30
65-35	75-25	65-35
60-40	70-30	60-40
55-45	65-35	55-45
50-50	60-40	50-50
45-55	55-45	45-55
40-60	50-50	40-60
35-65	45-55	35-65
30-70	40-60	30-70
25-75	35-65	25-75
20-80	30-70	20-80
15-85	25-75	15-85
-----	20-80	-----
-----	15-85	-----

Después de preparar de 3.5 a 5.0 gramos de cada una de estas composiciones, los polvos se mezclaron y homogeneizaron en un mortero de ágata, empleando acetona, hasta su evaporación. Se prepararon pastillas aplicando 2 toneladas de presión durante 15 minutos, las cuales se pesaron y se colocaron en un pequeño "barquito" de lámina de platino en donde fueron cubiertas con polvo de la misma composición. Posteriormente, el barquito se envolvió con una lámina de aluminio y se colocó en una navecilla hecha de papel aluminio. En esta navecilla se colocaron 4 barquitos que contenían las pastillas formando un "trenecillo", de diferentes composiciones, que se envolvió a su vez con papel aluminio. Estos trenecillos se acomodaron uno sobre otro para formar un paquete tipo "condominio", como se muestra en la figura 3.

Para realizar la síntesis de las fases, se utilizó el criterio de aproximaciones sucesivas, variando la temperatura y el tiempo. Para ello, el "condominio" se colocó en el centro de un tubo de alúmina y de un horno tubular-horizontal. Todas las reacciones se efectuaron en una atmósfera inerte, haciendo pasar un flujo continuo de nitrógeno. Una vez colocado el condominio se sometió a un tratamiento isotérmico de 200°C desde 6 hasta 24 horas, posteriormente se realizaron tratamientos sucesivos hasta alcanzar 600 °C durante varias horas.

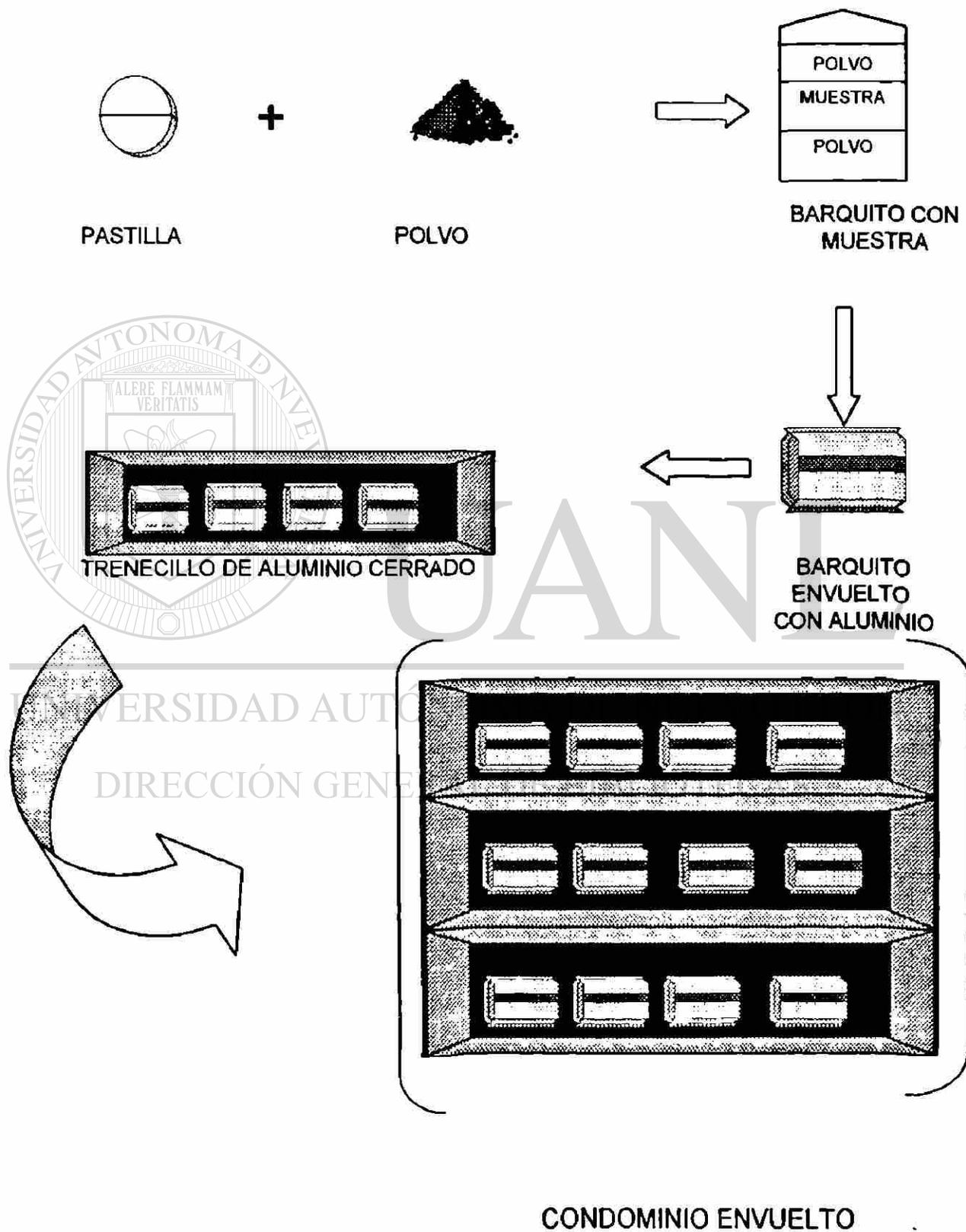
Cabe mencionar, que en cada etapa de reacción las pastillas se pesaron, para detectar la posible pérdida del material por volatilización o

evaporación, después se molieron para homogeneizar perfectamente la pastilla y finalmente se caracterizaron.

Para monitorear el proceso de la reacción de las fases, se utilizó la técnica de difracción de rayos x en polvos y para su identificación el archivo de datos de los patrones de difracción PDF (Power Diffraction Files). El registro de los difractogramas generales se efectuó en un campo difraccional de  $2\theta$  de 5 a 90, se emplearon tiempos de 1.0 segundos por cada paso de  $0.05^\circ$ , con una velocidad de rotación del portamuestras de 15 r.p.m. La radiación utilizada fue Cu ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) con monocromador de grafito y la energía y corriente del tubo fue de 35 kv. y 25mA, respectivamente. Esta técnica también se utilizó para determinar las variaciones en los parámetros de celdas unitarias de las nuevas fases y se calcularon con el programa de métodos numéricos (mínimos cuadrados) AFFMA. El registro se efectuó a una velocidad más lenta de 6.0 por cada paso de  $0.010^\circ$  empleando KCl como estándar interno.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 3 Metodología utilizada para la preparación de las muestras



## CAPITULO 3

### RESULTADOS Y DISCUSION

#### 3.1 Proceso en la preparación de las muestras para el control de la pérdida de peso y de la oxidación.

Para realizar el estudio del sistema  $BaF_2-SnF_2$ , se prepararon diversas composiciones, pero uno de los problemas que se observaron al inicio de esta investigación, fue la volatilización de la materia prima utilizada, detectándose por la pérdida de peso en la muestra después de cada reacción. Para controlar este fenómeno se decidió hacer pastillas y cubrirlas con polvo de la misma composición, pero el resultado no fue del todo favorable por lo tanto, se decidió cerrar y envolver la muestra con papel aluminio para formar lo que denominamos "barquito".

Sin embargo, la pérdida del material continuó aunque en menor proporción. Para tratar de eliminar completamente el problema de la volatilización, se colocaron y envolvieron los barquitos en una navecilla de papel aluminio para formar un "trenecillo", logrando disminuir considerablemente la pérdida de peso. Este trenecillo contenía cuatro composiciones, colocados en los barquitos. Con el fin de que el tratamiento, al que eran sometidas las mezclas, fuera el mismo para varias composiciones se decidió formar "condominios", los cuales fueron contruidos con tres trenecillos colocados uno sobre otro y se envolvieron

nuevamente con papel aluminio. Los resultados de cada uno de estos procedimientos se muestran claramente en la Tabla 3. Una vez dominada esta técnica se aplicó directamente a los sistemas de  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$  y de  $\text{CdF}_2\text{-SnF}_2$ .

**Tabla 3** Monitoreo de la volatilización de material en el sistema  $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$   
(% en peso)

Composición	Polvo	Pastilla	Barquito	Trenecillo	Condominio
% molar $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$	% en peso				
95-05	1.46	0.23	0.080	0.029	0.0
90-10	0.89	0.10	0.030	0.017	0.0
85-15	1.70	0.10	0.014	0.003	0.0
80-20	8.00	0.17	0.001	0.00	0.0
75-25	2.30	0.08	0.000	0.00	0.0
70-30	1.50	0.14	0.000	0.00	0.0
65-35	1.70	0.38	0.090	0.06	0.0
60-40	1.41	0.84	0.030	0.00	0.0
55-45	2.33	0.06	0.000	0.00	0.0
50-50	4.72	1.07	0.012	0.00	0.0
45-55	7.90	0.33	0.000	0.00	0.0
40-60	11.00	2.22	1.050	0.00	0.0
35-65	9.42	3.79	1.110	0.52	0.00
30-70	8.66	2.58	0.980	0.22	0.01
25-75	9.31	2.44	0.870	0.30	0.00
20-80	10.00	6.51	3.520	0.51	0.01
15-85	12.00	4.19	1.200	0.66	0.035

En esta tabla podemos observar cómo al variar la metodología en la preparación de las muestras, disminuye considerablemente la volatilización de los reactivos. Inicialmente, cuando se trabaja en forma de polvo se pierde hasta 12% en peso. Después cuando se forman las pastillas y se cubren con el polvo de la misma composición este porcentaje disminuye dos ordenes de magnitud hasta 0.1%, en composiciones hasta con un 50% de SnF<sub>2</sub>, y hasta 4% cuando el contenido de SnF<sub>2</sub> es mayor. Posteriormente, cuando se envuelven las composiciones con el papel aluminio (barquito y/o trenecillo), la pérdida en peso es muy pequeña. De tal manera, que ésta es casi nula cuando se construyen los condonios. Por lo tanto, con este procedimiento fue posible controlar un factor tan importante, para la síntesis de estos materiales, y mantener la composición constante durante todo el tratamiento térmico.

Se debe mencionar también que otro problema que se presentó fue el de la oxidación, detectado por la formación de SnO<sub>2</sub> en algunas composiciones, debido a que las muestras reaccionaban con el oxígeno de la atmósfera al momento de sacarlas del homo tubular, sobretodo cuando eran sometidas a tratamientos de 300 hasta 600°C, dependiendo de la concentración de SnF<sub>2</sub>.

Para evitar la oxidación, se realizaron varios tipos de enfriamientos: uno de ellos consistió en dejar las muestras exactamente en el centro del tubo del homo tubular (lugar donde se llevó a cabo la síntesis) y dejarlo enfriar hasta

50°C, pero se observó que con este procedimiento el enfriamiento era demasiado largo (hasta 24 horas) y no se controlaba el proceso de oxidación del material, por lo que se decidió enfriar en uno de los extremos del tubo, donde se encontraba la entrada del nitrógeno. Para ello, el condominio se movió de posición hasta este extremo del tubo, a su vez el tubo de alúmina se deslizó fuera del horno tubular, para que la sección en donde se encuentra el condominio estuviera lo más alejada posible de la zona de calentamiento y a su vez continuara en contacto con una atmósfera de nitrógeno, esto permitió evitar la oxidación mientras se enfriaba la muestra.

Este proceso solo se pudo aplicar hasta 500°C, ya que al momento de elevar la temperatura, a 600°C, nuevamente se formaba SnO<sub>2</sub>.

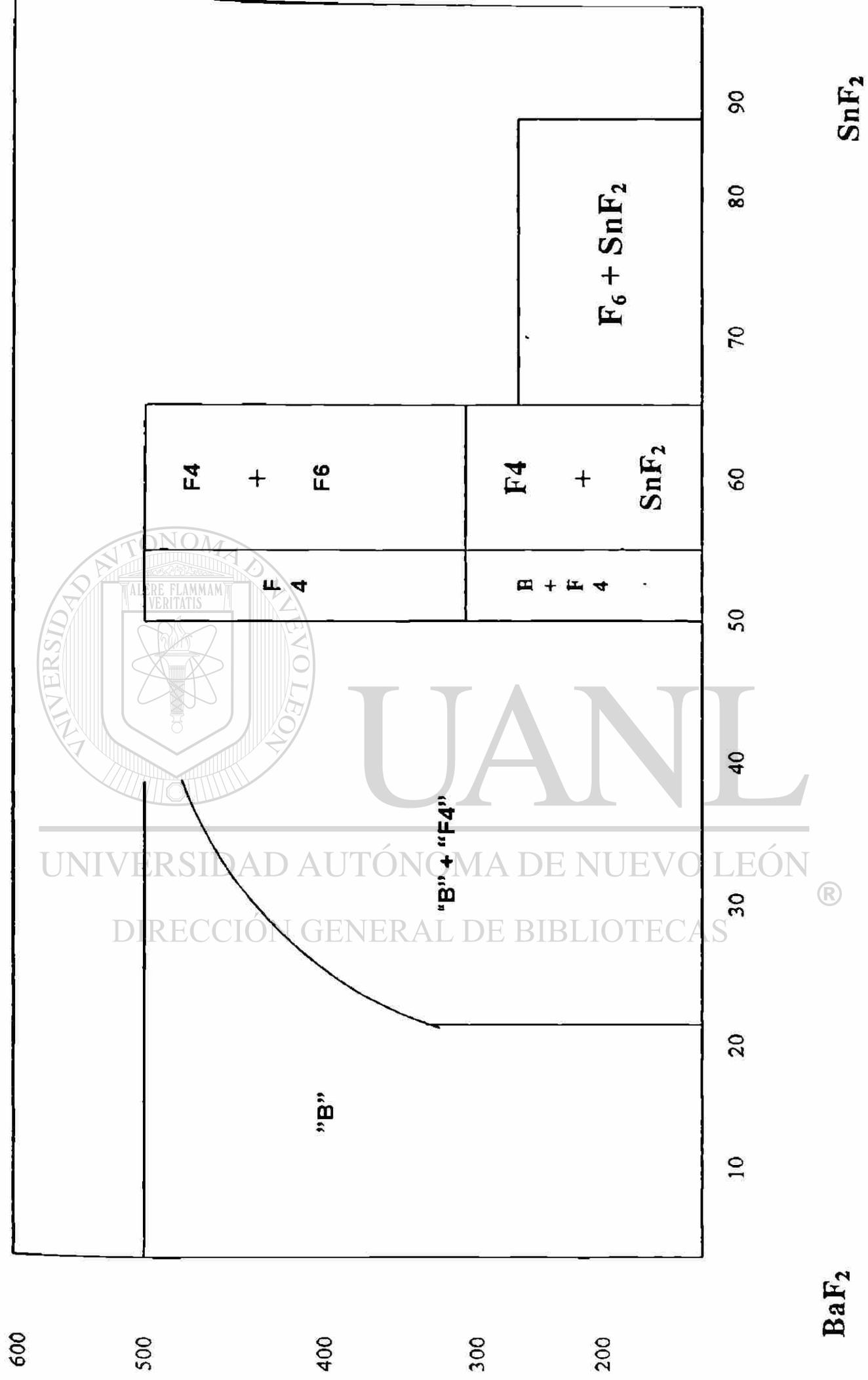
### 3.2 Sistema BaF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>

Las composiciones empleadas para llevar a cabo el estudio del sistema

BaF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub> se seleccionaron en intervalos de 5% en mol, preparando la misma cantidad en peso de cada una de ellas. Una vez acondicionadas las mezclas de acuerdo al inciso 3.1 se inició la síntesis, la cual consistió en utilizar el método de reacción en estado sólido, empleando una atmósfera de gas inerte (nitrógeno grado cero) para enfriar más rápido las muestras, al sacar los condominios de la mufla y evitar la oxidación de las fases formadas.

En este sistema se logró la síntesis de dos fases nuevas: B y F4, además se encontró la presencia de tres regiones donde coexisten: B con F4, la fase F4 más la fase F6 y F6 con SnF<sub>2</sub> (Fig. 4).

Figura 2  
**Diagrama preliminar del sistema BaF<sub>2</sub>-SnF<sub>2</sub>**



**COMPOSICIONES EN % MOLAR**

BaF<sub>2</sub>

SnF<sub>2</sub>



En la región con menor contenido de  $\text{SnF}_2$ , se observó la formación de un compuesto cuyo patrón de difracción es similar a  $\text{BaF}_2$  (PDF: 04-452), a la cual nombramos B y se encuentra como fase única en un intervalo de composiciones, a temperaturas entre 200 y 400°C. La fase B se observa hasta 20% molar de  $\text{SnF}_2$ , pero al elevar la temperatura la temperatura a 500°C, éste intervalo se extiende hasta el 35% molar de  $\text{SnF}_2$ , como se observa en la figura 4. En todo el intervalo de composiciones, B tiene una estabilidad térmica hasta 500°C, ya que a 600°C se detectó la presencia de  $\text{SnO}_2$ , cuando el enfriamiento se realizó en atmósfera de nitrógeno.

Continuando con la descripción del sistema, se muestra una región donde coexisten dos fases: B y una serie de reflexiones de difracción con características estructurales muy semejantes al compuesto identificado como  $\text{BaSnF}_4$  (PDF: 38-738), al cual llamamos F4. Esta mezcla de fases se

localizó dentro del intervalo de composiciones de 80 a 50% molar de  $\text{BaF}_2$  entre 200 hasta 400°C, mientras que a una temperatura mayor (500°C) este intervalo se volvió más estrecho, formándose solo B (Fig. 5).

Analizando las composiciones que se localizan en la parte central del diagrama (50% molar), se obtiene F4 como única fase en el intervalo de composiciones de 50 a 55% molar de  $\text{SnF}_2$ , a una temperatura entre 300 a 500°C; observando a temperaturas menores de 300°C, que la energía aplicada no era suficiente para favorecer la reacción entre F4 y B. Por

consiguiente, para obtener F4, se empleó el enfriamiento en atmósfera de nitrógeno cuando se aplicaron temperaturas de 400 y 500°C (Fig.6).

Continuando con las composiciones más ricas en SnF<sub>2</sub>, coexisten F4 y otra fase nombrada F6, isoestructural al compuesto reportado como BaSnF<sub>6</sub> (PDF: 21-0090). Esta mezcla de fases pudo ser determinada en el intervalo de composiciones de 55 a 60% molar de SnF<sub>2</sub>, esta región del diagrama de fases presentó una estabilidad térmica hasta los 500°C, y al igual que las muestras descritas anteriormente al ser sometidas a un tratamiento de 600°C se observó la presencia de SnO<sub>2</sub>, aún utilizando el método de enfriamiento con nitrógeno.

Finalmente se detectó una región donde también se observó la coexistencia de dos fases, F6 y el compuesto SnF<sub>2</sub> que constituye uno de los extremos del diagrama, en el intervalo de composición de 65 a 85% molar de SnF<sub>2</sub>. Debido a las concentraciones tan elevadas del fluoruro de estaño, presentaron una estabilidad térmica a temperaturas muy bajas, hasta 200°C, ya que al aplicar una temperatura mayor por un período corto de tiempo, se observó la oxidación y fusión de las fases (Fig. 7).

**Figura 5** Patrones de difracción donde se muestra la coexistencia de las fases B y F4 (\*). Se muestran los % molar de BaF<sub>2</sub> en cada patrón.

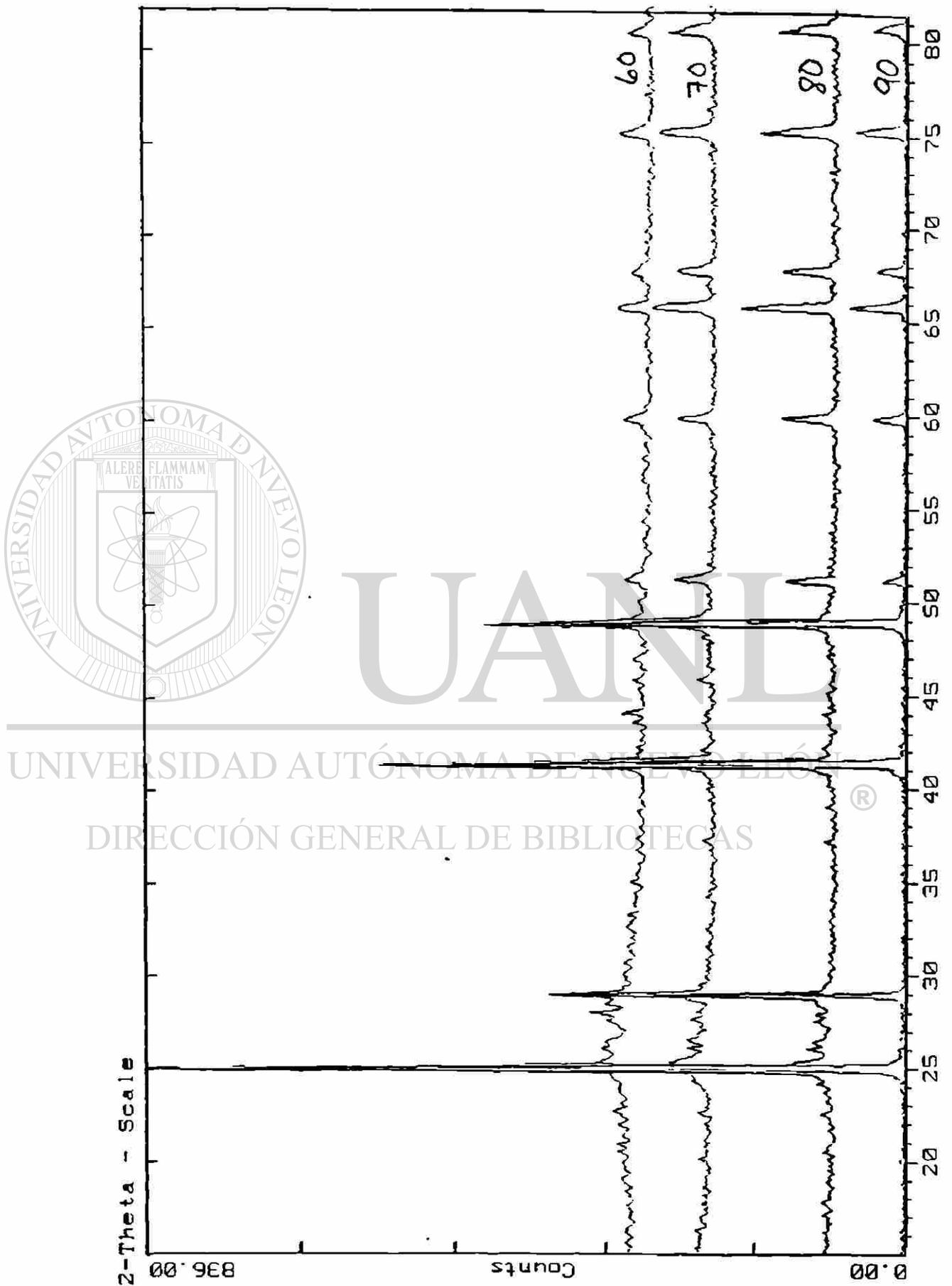


Figura 6 Patrones de difracción de la fase F4 a dos composiciones 50 y 45% de SnF<sub>2</sub>

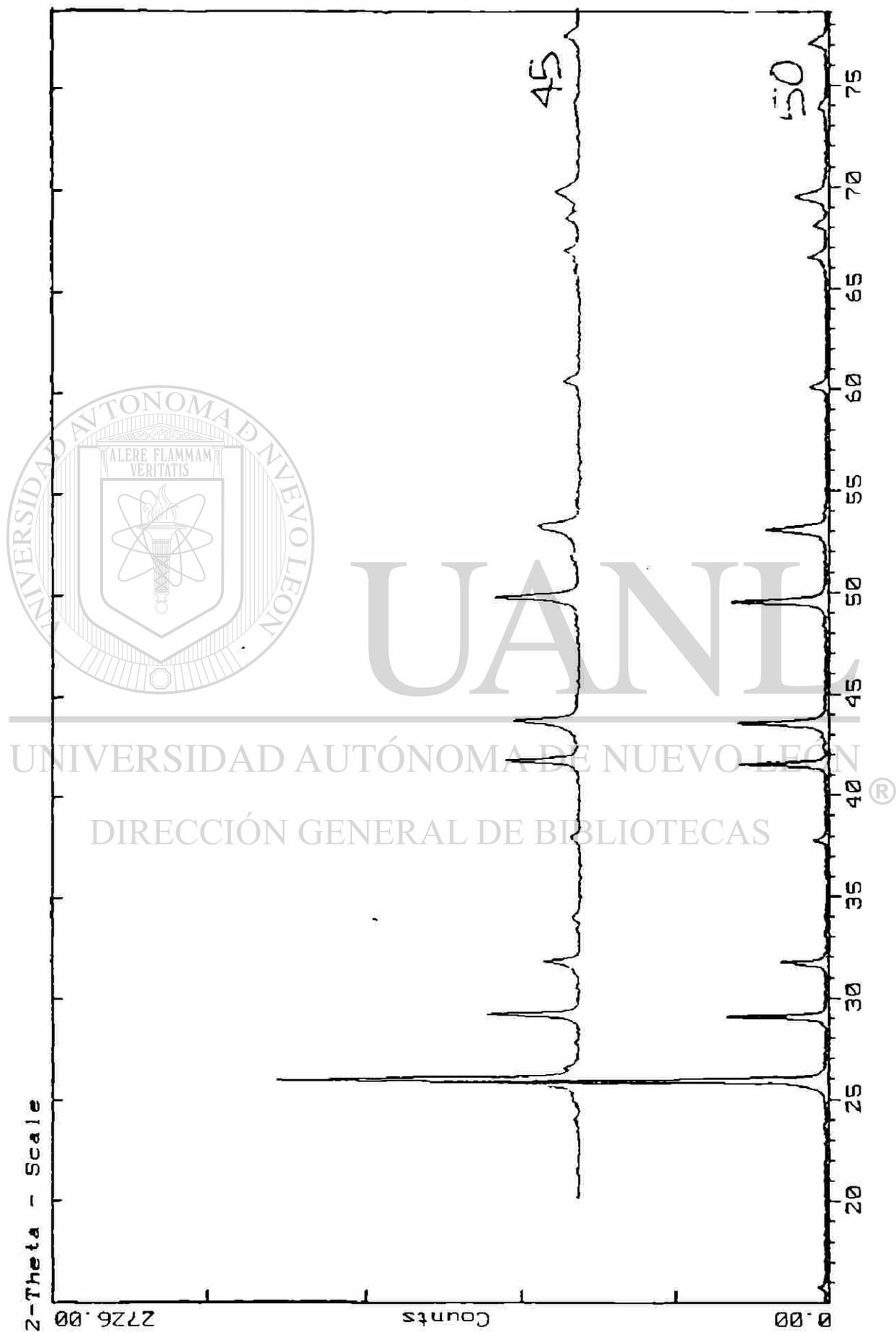
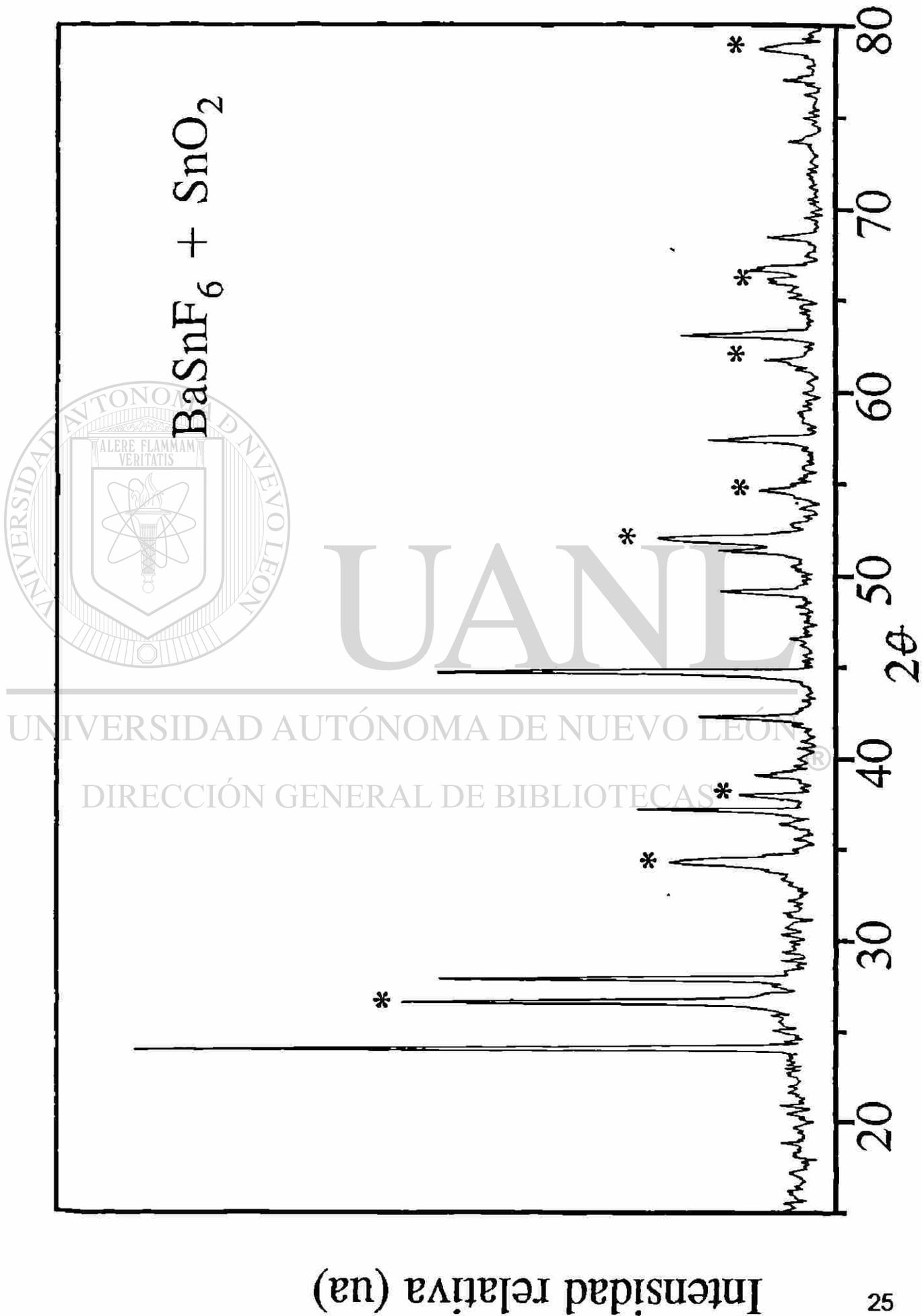


Figura 7 Mezcla de las fases en el sistema  $\text{BaF}_2\text{-SnF}_2$ : F6 más óxido de estaño marcados con (\*).



En el archivo de datos del JCPDF (Joint Committee of Powder Diffraction Files) se encuentran reportados los compuestos  $\text{Ba}(\text{SnF}_3)_2$  y  $\text{Ba}(\text{Sn}_2\text{F}_5)_2$  (PDF: 022-94 y 022-95, respectivamente), los cuales no se observaron durante el estudio de este diagrama.

En el Anexo A, Apéndice 1, se presentan los resultados de los tratamientos térmicos efectuados en cada una de estas composiciones, utilizados para construir el diagrama preliminar de la figura 4.

### 3.3 Sistema $\text{SrF}_2$ - $\text{SnF}_2$

Inicialmente para el estudio del sistema  $\text{SrF}_2$ - $\text{SnF}_2$ , se utilizaron los mismos intervalos de composición de 5% molar entre 5 a 85% de  $\text{SnF}_2$ . La primera región del diagrama de fases que se estudió fue entre 5 a 35% molar de  $\text{SnF}_2$ , y se detectó una fase cuyo patrón de difracción es similar al compuesto  $\text{SrF}_2$  (PDF: 06-262), la cual llamamos S. Se encontró en el intervalo de composiciones desde cero hasta 10% molar de  $\text{SnF}_2$ , entre 200 y 300°C y al elevar la temperatura a 400°C se observó que la extensión de la fase S aumentaba hasta un 20% molar de  $\text{SnF}_2$ , (Fig. 8).

Con mayor contenido de fluoruro de estaño se forma una región de coexistencia de dos compuestos: S y otra fase cuyo patrón de difracción es similar a  $\text{SrSnF}_4$  (PDF: 38-739), denominado S4. Esta mezcla de fases se forma entre 10 a 50% molar de  $\text{SnF}_2$  y es estable hasta 450°C. Se detectó la

presencia de  $\text{SnO}_2$  cuando las composiciones se sometieron a un tratamiento térmico de  $500^\circ\text{C}$  y se enfriaron con nitrógeno.

Cuando se analizó el área central, cerca de 50% del sistema  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ , se obtuvo un compuesto cuyo patrón de difracción es muy similar a  $\text{SrSnF}_4$  (PDF: 38-739), el cual nombramos S4. Este compuesto se obtuvo como fase única solamente en la composición 55% molar de  $\text{SnF}_2$ , a una temperatura de  $300^\circ\text{C}$  y presentó una estabilidad térmica hasta  $500^\circ\text{C}$  (Fig.9).

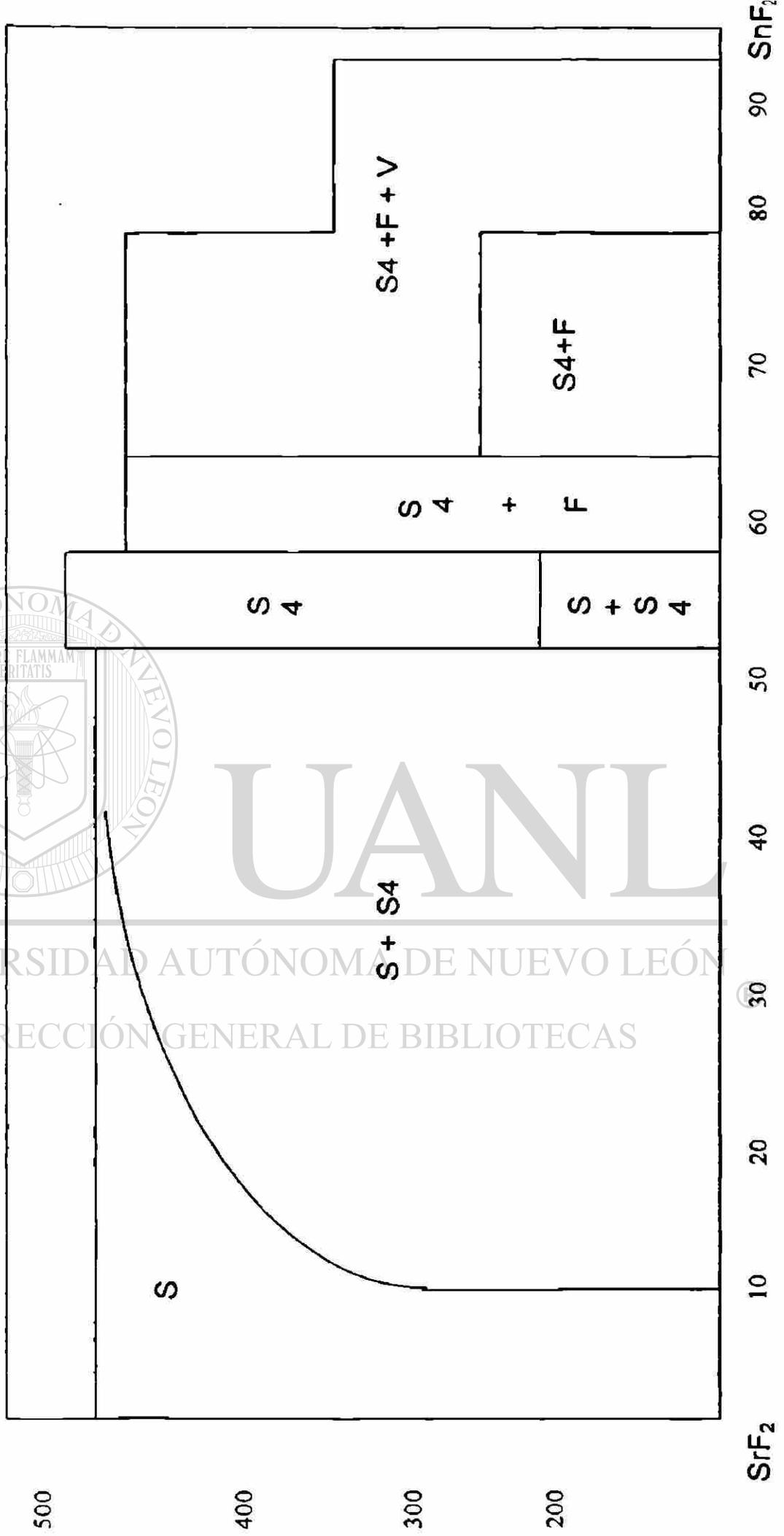
Cabe mencionar que se estudiaron composiciones cercanas a los límites de esta composición, con la finalidad de encontrar la posible existencia de una región de solución sólida, la cual no fue posible determinar debido a que tal vez no se controlaron adecuadamente todas las condiciones de reacción, sin embargo no se descarta la posibilidad de que exista una pequeña región de solución sólida.

#### DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

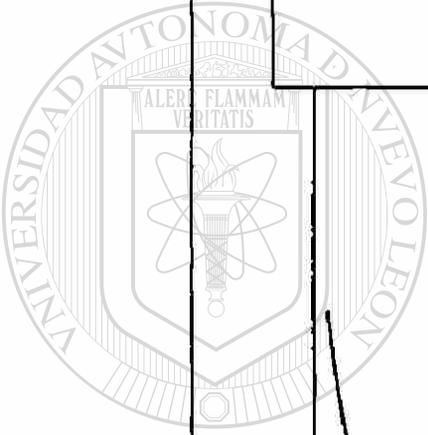
Existen dentro de este diagrama dos regiones donde coexisten varias fases:

- a) La fase S4 y la fase F, nombrada de esta manera porque no fue posible identificarla. Esta región se localiza en el intervalo de 55 a 60% molar de  $\text{SnF}_2$ , presentando una estabilidad térmica hasta  $500^\circ\text{C}$  (Fig. 10).
- b) Las fases S4 más F y V, donde S4 es similar a  $\text{SrSnF}_4$  (PDF: 38-739), F (descrita anteriormente) y V que es una nueva fase y que tampoco pudo ser identificada. Esta mezcla se observó hasta  $400^\circ\text{C}$  y dado que hay tres fases presentes, no se logró obtener el equilibrio.

Diagrama preliminar del sistema  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$



Composiciones en % Molar



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

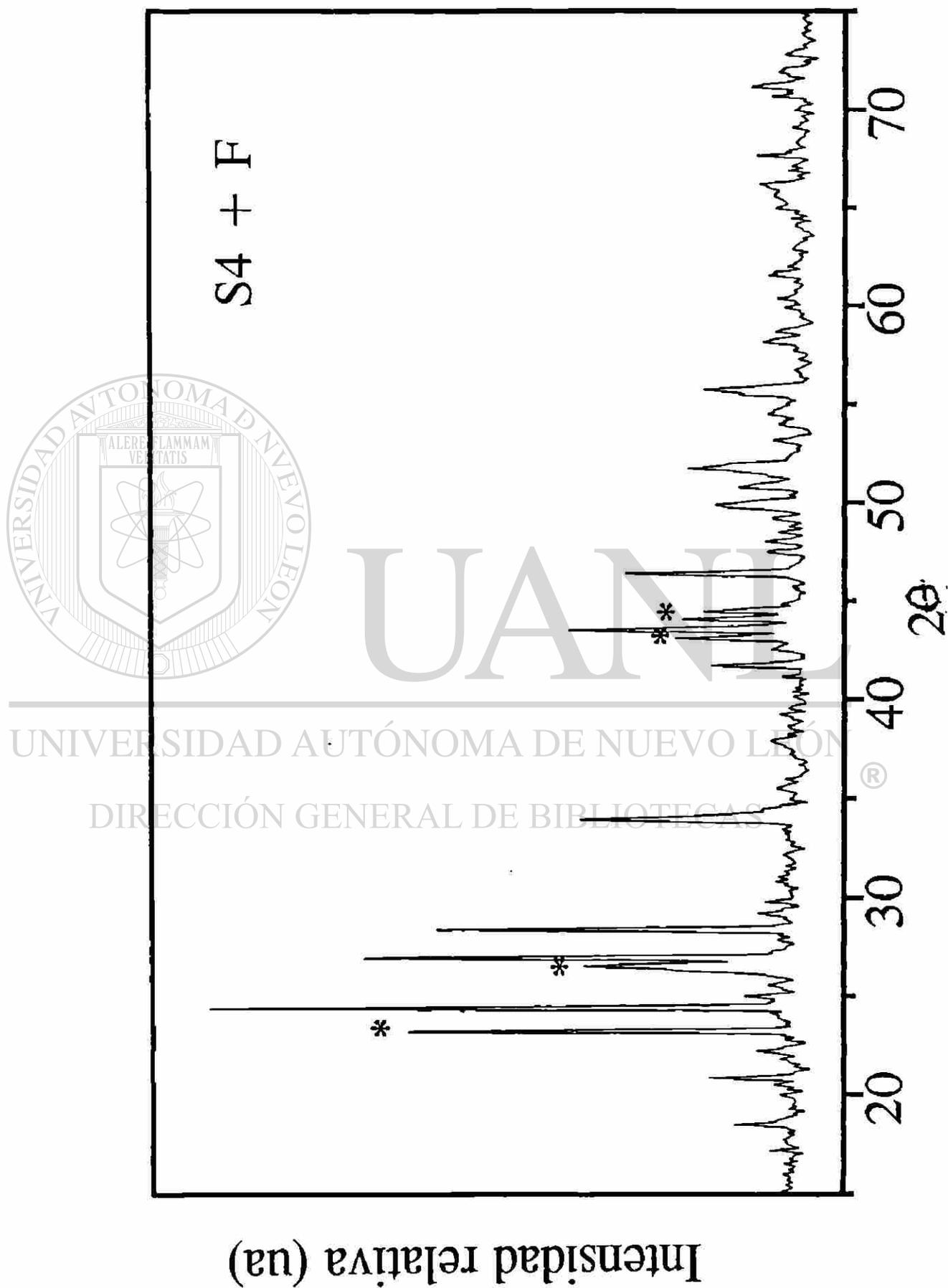
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 9 Patrón de difracción de SrSnF<sub>4</sub> en la composición

55%SrF<sub>2</sub>-45%SnF<sub>2</sub>



Figura 10.- Difractograma que muestra la mezcla de fases: F más SrSnF<sub>4</sub> (\*).



En las tablas 4 y 5 se muestran las reflexiones más intensas de los patrones de difracción de las fases F y V, respectivamente.

En el Anexo A, Apéndice 2, se muestran los resultados de los tratamientos térmicos efectuados en cada una de las composiciones en el sistema  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$ .

**Tabla 4** Valores de las reflexiones correspondientes a la fase F

$2\theta$	$I/I_0$
18.48	25
20.76	30
24.35	90
26.90	100
28.35	76
46.36	30
67.701	25
85.042	23

**Tabla 5** Valores de los máximos de reflexión correspondientes a la fase V

$2\theta$	$I/I_0$
20.111	92
22.28	97
30.14	94
41.61	100
49.503	96
55.71	82
67.147	80
73.82	64

### 3.4 Sistema $\text{CdF}_2\text{-SnF}_2$

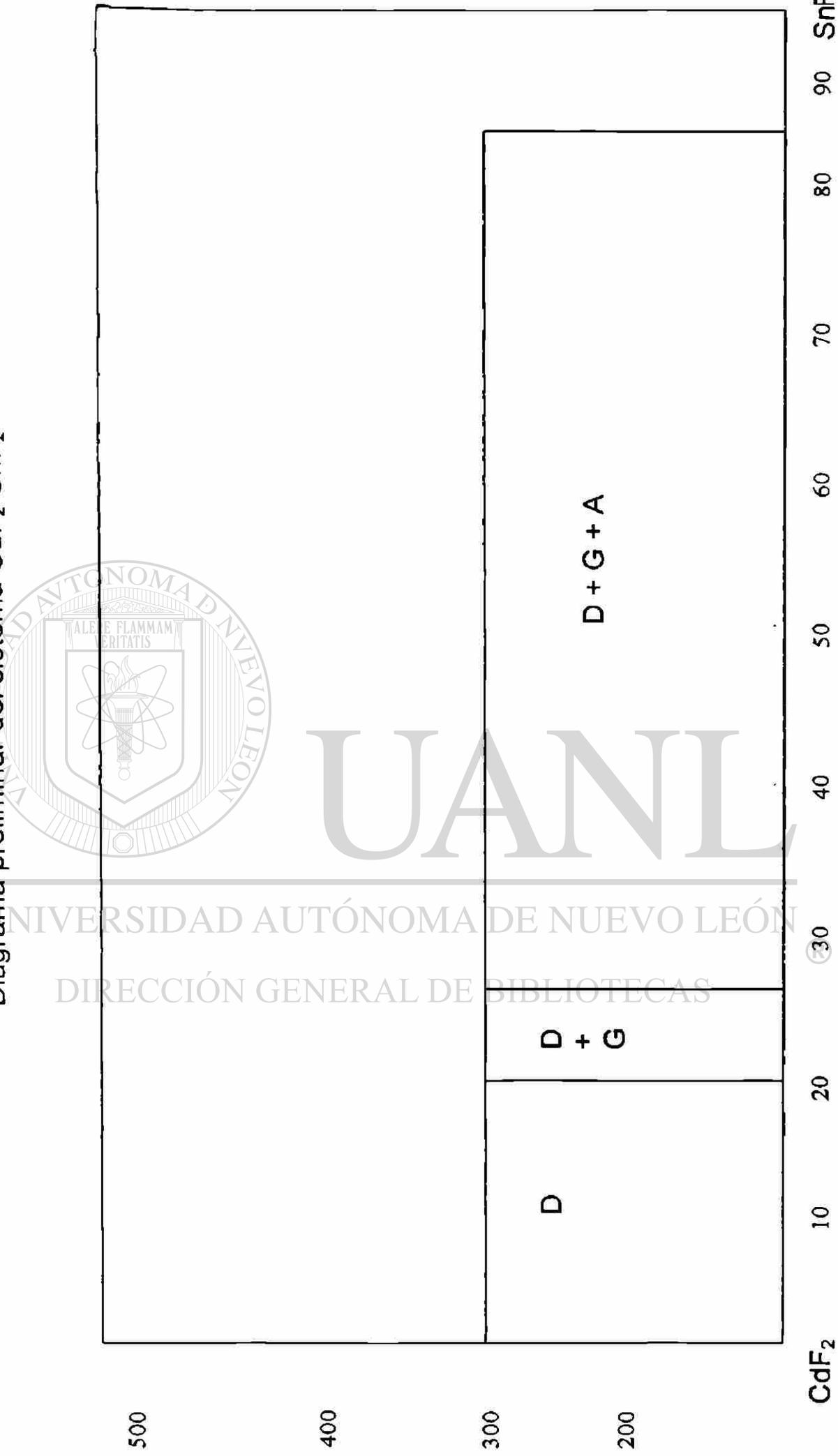
Las composiciones utilizadas para el estudio del sistema  $\text{CdF}_2\text{-SnF}_2$ , fueron seleccionadas en intervalos de 5% molar preparando igual cantidad en peso de cada una de ellas, acondicionando y llevando a cabo la síntesis de las mezclas de acuerdo al capítulo 2 y al inciso 3.1.

Durante la realización de este trabajo se logró la síntesis de una fase nueva llamada D y además se observaron dos regiones donde coexisten varias fases: D más G y G más A, donde las fases G y A no pudieron ser identificadas (Fig. 11).

Dentro de la región rica en  $\text{CdF}_2$ , se observó la formación de una fase nueva cuyo patrón de difracción es similar al del compuesto  $\text{CdF}_2$  (PDF: 23-0864), con simetría cúbica, a la cual denominamos D. Fue localizada en el intervalo de composiciones desde cero hasta 15% molar de  $\text{SnF}_2$ , a temperaturas entre 200 y 300°C. En todo el intervalo de composiciones D tiene una estabilidad térmica hasta 300°C, aplicando un enfriamiento con nitrógeno.

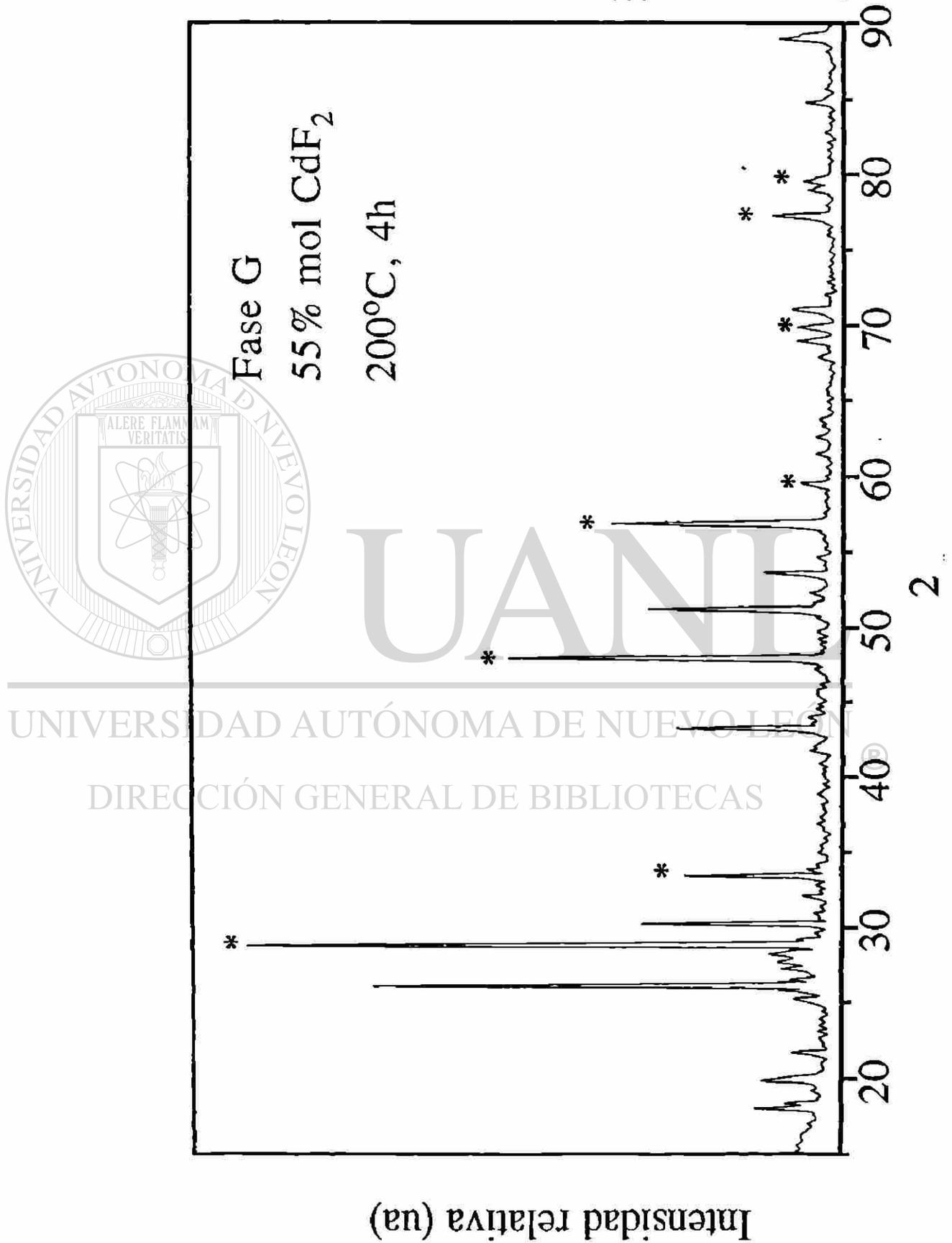
Analizando las composiciones con mayor contenido de  $\text{SnF}_2$ , se detectó la presencia de una región de coexistencia de la fase D y la G. Esta última no pudo ser identificada con los patrones de la literatura (Fig. 12).

**Figura 11**  
Diagrama preliminar del sistema  $\text{CdF}_2\text{-SnF}_2$



Composiciones en % Molar

Figura 12 Difractograma que muestra las reflexiones correspondientes a la fase G. Los máximos marcados con (\*) pertenecen a  $\text{CdF}_2$



El intervalo de composiciones de esta región es de 20 a 25% molar de  $\text{SnF}_2$  hasta una temperatura de  $300^\circ\text{C}$ .

Continuando con el estudio de este sistema, finalmente se observó una segunda región de no equilibrio donde coexisten tres fases: la fase que denominamos anteriormente D, la fase no identificada llamada G y una nueva fase que nombramos A. Esta fase A no pudo ser identificada con ningún patrón de difracción que se encuentra en el archivo de datos del PDF.

En las tablas 6 y 7 se muestran los valores de  $2\theta$  y sus intensidades relativas, para G y A, respectivamente.

En el Anexo A, Apéndice 3, se muestran los resultados de los tratamientos térmicos efectuados en cada una de las composiciones estudiadas en el sistema  $\text{CdF}_2\text{-SnF}_2$ .

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

**Tabla 6** Valores de  $2\theta$  correspondientes a la fase G

$2\theta$	$I/I_0$
18.05	95
19.68	100
25.92	95
42.68	81

**Tabla 7** Valores de las reflexiones correspondientes a la fase A

$2\theta$	$I/I_0$
21.61	33
25.175	44
30.070	100
43.124	93
53.508	34
68.935	17

### 3.5 Solución sólida de tipo $M_{1-x}Sn_xF_2$

Durante el estudio de los diagramas de fases  $MF_2-SnF_2$ , donde M puede ser sustituido por Ba, Sr o Cd, se encontró en la región rica de  $MF_2$  la formación de una solución sólida con fórmula química:  $M_{1-x}Sn_xF_2$ . Sus patrones de difracción son similares a los compuestos de  $BaF_2$  (PDF: 04-452),  $SrF_2$  (PDF: 06-262) y  $CdF_2$  (PDF: 23-0864), los cuales son isoestructurales al compuesto  $\beta-PbF_2$  (PDF: 06-251). La forma  $\beta$  del fluoruro de plomo tiene una estructura

cúbica, tipo fluorita. Las soluciones sólidas se localizaron en los intervalos de composición de  $0 \leq x \leq 0.35$  a  $400^\circ\text{C}$  al utilizar fluoruro de bario, de  $0 \leq X \leq 0.20$  a  $400^\circ\text{C}$  para el sistema con  $\text{SrF}_2$  y de  $0 \leq X \leq 0.15$  a  $300^\circ\text{C}$  en el caso de  $\text{CdF}_2$ .

El mecanismo para la formación de la solución sólida de tipo  $\text{M}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$  es el siguiente:

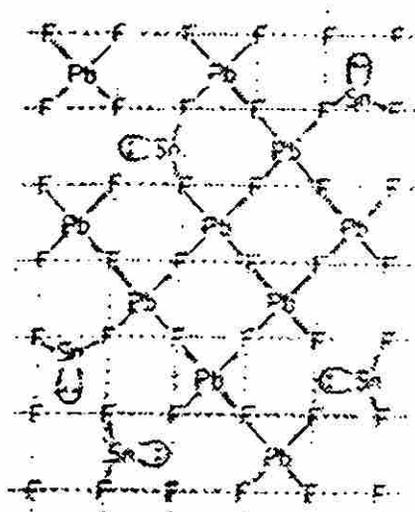


Donde M puede ser Ba, Sr o Cd.

El  $\text{SnF}_2$  se incorpora a la estructura de  $\text{MF}_2$  (tipo fluorita) de manera sustitucional, ocasionando algunos cambios en la estructura al variar la composición. Debido a la baja interacción entre los aniones y cationes favorece un alto desorden de aniones en la estructura, lo cual se manifiesta con la fuerte polarización de los cationes (Fig.13). Los altos valores de la polarización de los cationes están relacionados con la generación de defectos.

En la figura 14 se muestran los difractogramas para las tres soluciones sólidas, en donde se observa el desplazamiento de las reflexiones hacia la derecha cuando se realiza la sustitución por un catión de menor radio iónico ( $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cd}$ ).

**Figura 13** Sustitución de Pb por Sn en la estructura  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>



En la figura 15 se muestran las variaciones del parámetro de red "a" con respecto a la composición de bario, estroncio y cadmio. Se observa que la celda unitaria disminuye a medida que aumenta el contenido de SnF<sub>2</sub>, este comportamiento es similar para los tres sistemas.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 14 Patrones de difracción de las soluciones sólidas  $M_{1-x}Sn_xF_2$

(M=Ba, Sr o Cd)

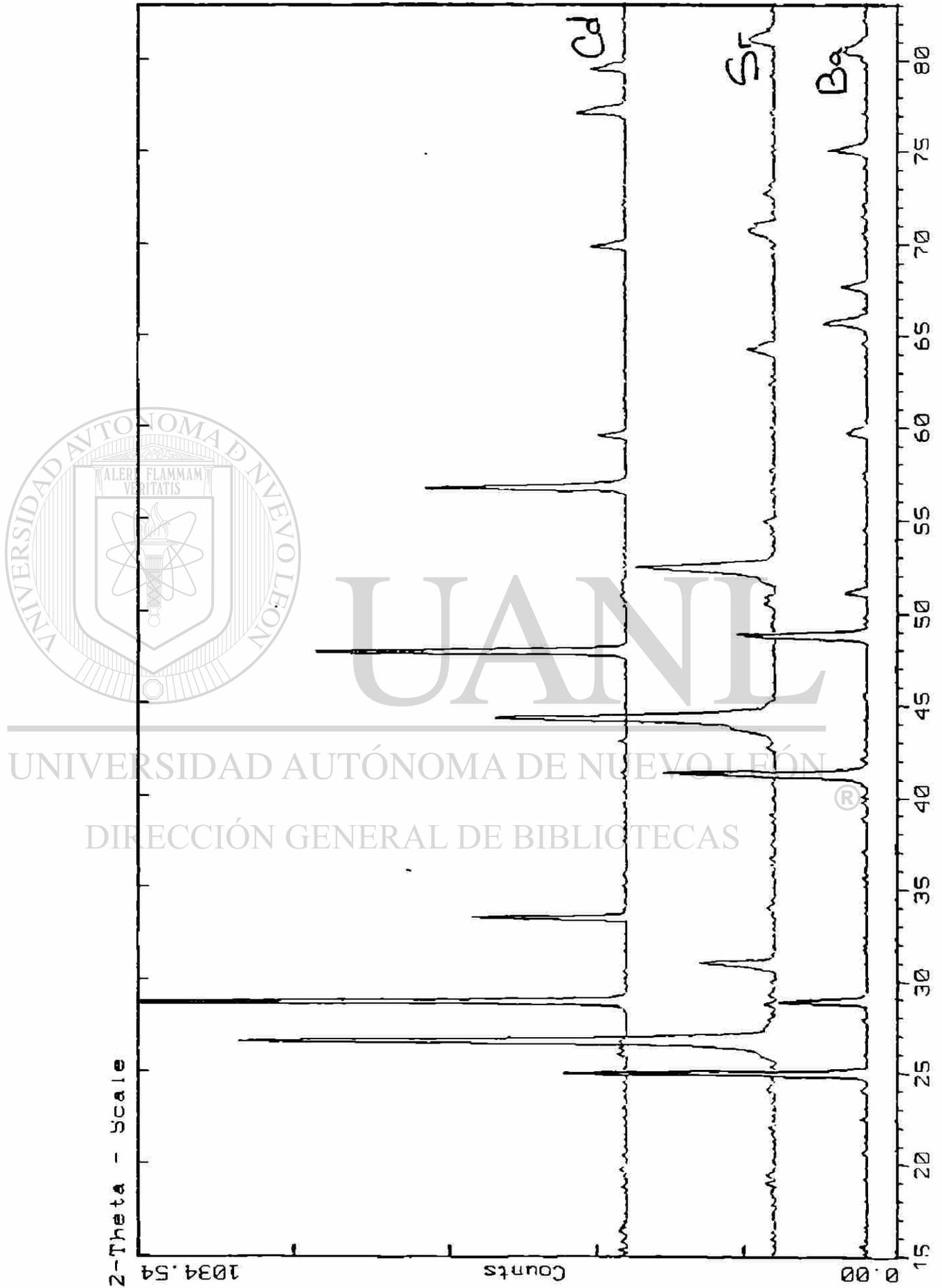
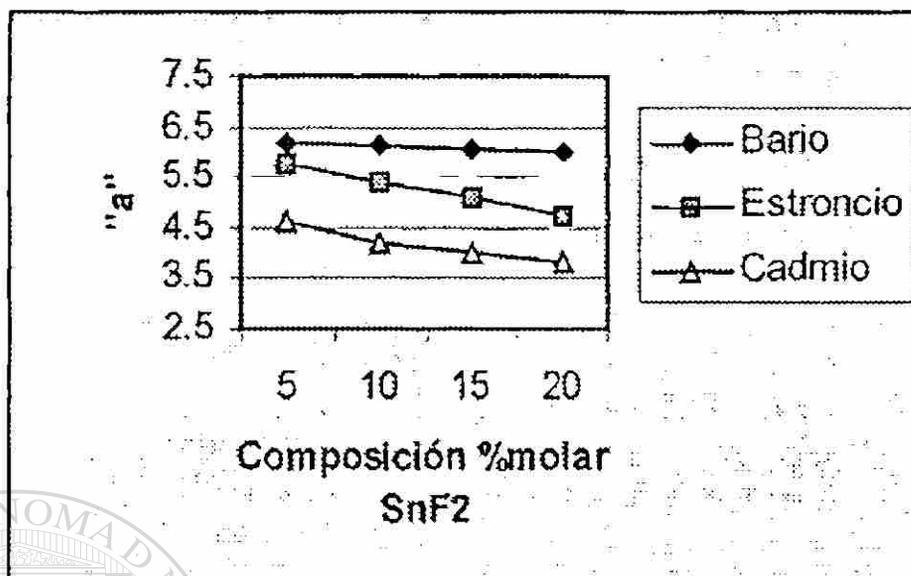


Figura 15 Variación del parámetro "a" con respecto a composición de SnF<sub>2</sub>



### 3.6 Solución sólida tipo $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$

Continuando con el estudio en los sistemas  $MF_2-SnF_2$ , (donde  $M= Ba$  o  $Sr$ )

se observó en la región cercana del 50% de  $SnF_2$ , la formación de una solución sólida nueva con fórmula química:  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ . Sus patrones son similares a los compuestos conocidos como  $BaSnF_4$  y  $SrSnF_4$  (PDF: 38-738 y 38-739, respectivamente) Estos fluoruros de bario y estroncio son isoestructurales al compuesto  $\beta-PbSnF_4$  (PDF: 35-1086). En el sistema con bario se localizan en el intervalo de composición de  $0 \leq x \leq 0.11$ , sin embargo en el sistema con estroncio solo fue posible observarla en la composición 45%mol de  $SnF_2$ , aún cuando se estudiaron las composiciones localizadas en ambos lados del 50% mol. Probablemente no se controlaron de forma

adecuada las condiciones de reacción, sin embargo, no se descarta la posibilidad de que exista también una región de solución sólida en este sistema.

El mecanismo para la formación de la solución sólida tipo  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$  es el que se muestra a continuación:



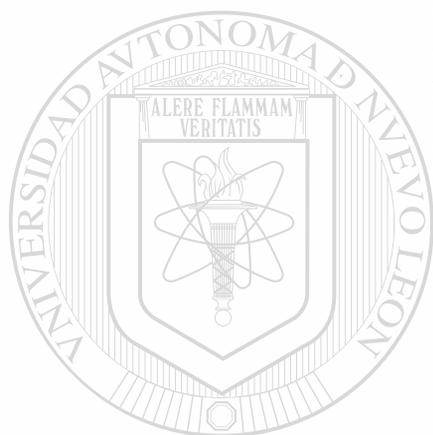
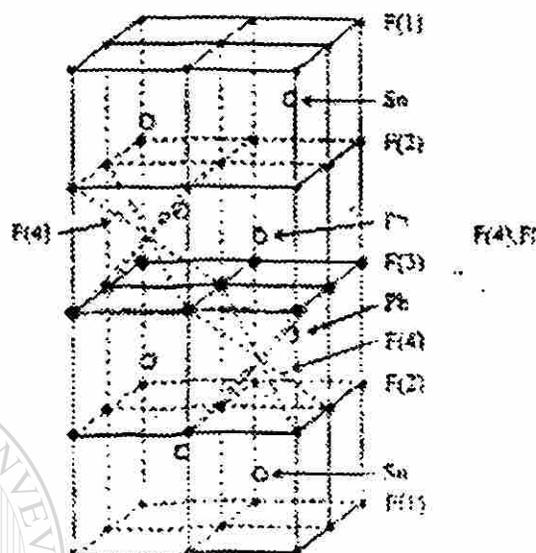
donde M puede ser sustituido por Ba o Sr.

El compuesto  $\beta$ - $PbSnF_4$  se forma a partir de la fluorita (Fig.1) en donde los iones Sn se incorporan a la red formando capas ordenadas de la siguiente manera: M M Sn Sn, dando lugar a una simetría tetragonal como se observa en la figura 16.

En la figura 17 se muestran las variaciones del parámetro de celda "a" y "c" de la solución sólida tipo  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ . Los valores de "a" y "c" disminuyen a medida que aumenta la cantidad de  $SnF_2$ .

En la figura 18 se muestran los patrones de difracción de las dos soluciones sólidas tipo  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$ , (donde M puede ser Ba o Sr) y también en este caso el desplazamiento de las reflexiones hacia la derecha ocurre cuando se sustituye por un catión de menor radio atómico.

Figura 16. Estructura tetragonal del compuesto  $\text{PbSnF}_4$



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Figura 17 Variación del parámetro de la red "a" y "c" .

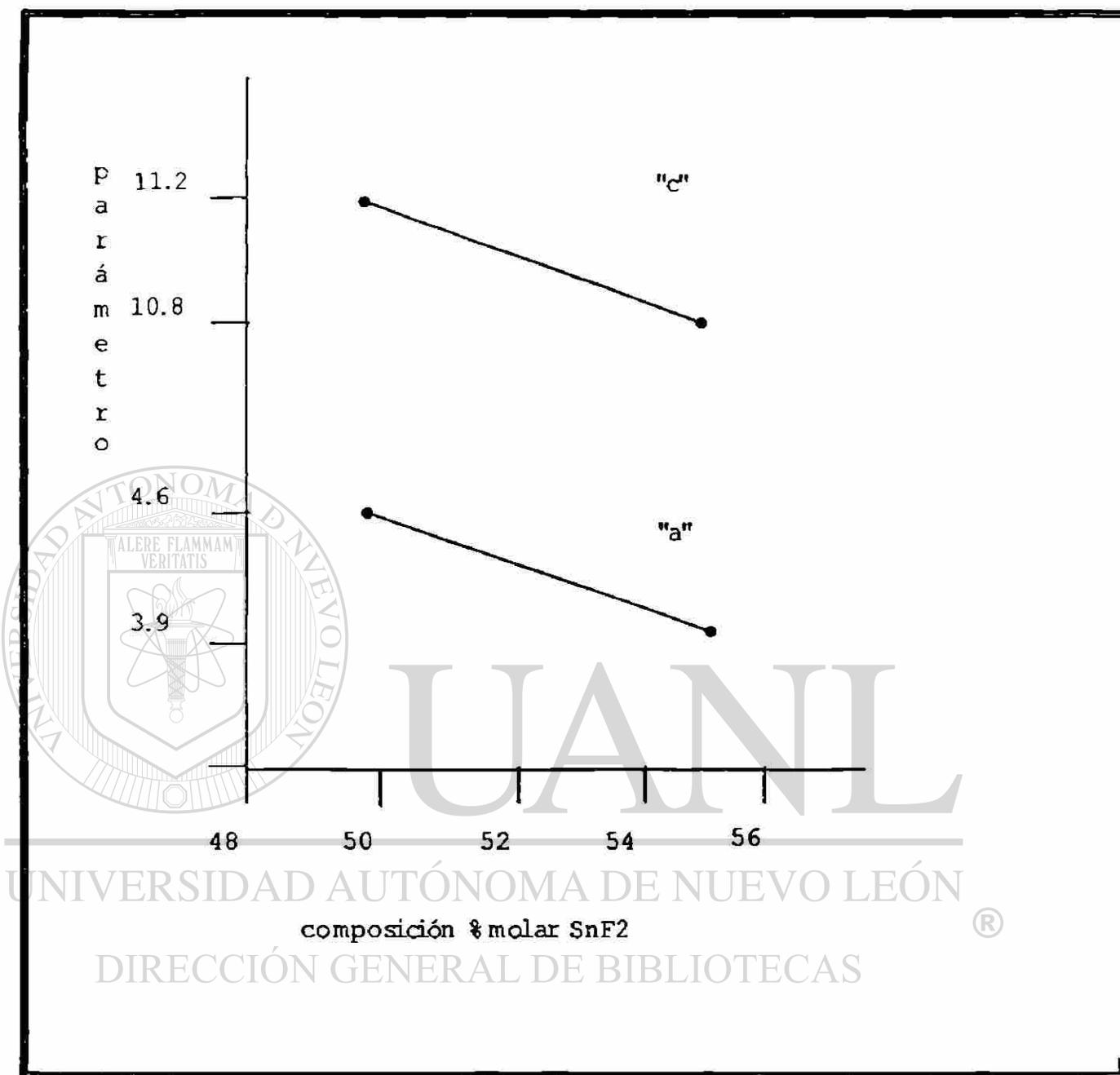
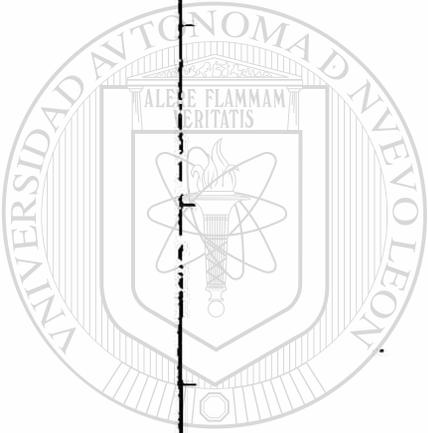


Figura 18 Patrones de difracción de las soluciones sólidas  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$

(M=Ba o Sr).



UANE

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

## CAPITULO 4

### CONCLUSIONES

Se inició el estudio de tres sistemas  $MF_2-SnF_2$ , (M= Ba, Sr, Cd) para sintetizar nuevos fluoruros por reacción en estado sólido. Se encontró la formación de dos soluciones sólidas siendo las siguientes:

a)  $M_{1-x}Sn_xF_2$  donde M puede ser sustituido por Ba, Sr o Cd, en el intervalo de composición  $0 \leq X \leq 0.35$  a  $400^\circ\text{C}$  para el sistema con fluoruro de bario, de  $0 \leq X \leq 0.20$  a  $400^\circ\text{C}$  con  $SrF_2$  y  $0 \leq X \leq 0.15$  a  $300^\circ\text{C}$  en el caso de  $CdF_2$ .

Tienen una estructura con red tipo fluorita y son isoestructurales a  $\beta\text{-PbF}_2$ .

En los tres casos el valor del parámetro "a" disminuye cuando se adiciona  $SnF_2$ . El sistema con bario mostró una mayor disolución del ion estaño, seguido del ion estroncio y por último el ion cadmio.

b)  $M_{1-x}Sn_{1+x}F_4$  donde M puede ser Ba o Sr, presentes en el intervalo de composición de  $0 \leq X \leq 0.11$  a  $400^\circ\text{C}$  para el sistema de bario y para el caso de fluoruro de estroncio se obtuvo solo con 45% molar de  $SnF_2$  a  $300^\circ\text{C}$ .

Tiene una estructura tipo fluorita ligeramente distorsionada con simetría tetragonal, son isoestructurales a  $\beta\text{-PbSnF}_4$ . En los dos casos los valores de los parámetros "a" y "c" disminuyen cuando aumenta la concentración de

$\text{SnF}_2$ . El ion bario mostró una mayor incorporación del ion estroncio dentro de su red.

En general se observó que: la estabilidad térmica disminuye a medida que disminuye el tamaño del ion:  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cd}$  y que la disolución del estaño aumenta con el tamaño del ion en la solución sólida  $\text{M}_{1-x}\text{Sn}_x\text{F}_2$ :  $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Cd}$ .

Se encontraron cuatro nuevas fases denominadas F, y V en el sistema  $\text{SrF}_2$ - $\text{SnF}_2$ , y G y A localizadas en el sistema  $\text{CdF}_2$ - $\text{SnF}_2$ . No pudieron ser identificadas con ningún patrón de difracción reportado en la literatura..

Se desarrolló una metodología adecuada para sintetizar nuevos fluoruros por reacción en estado sólido, para evitar la volatilización y oxidación de los materiales. El método de enfriamiento con nitrógeno evitó la oxidación de las

---

fases cuando fueron sometidas a temperaturas hasta  $500^\circ\text{C}$ .

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

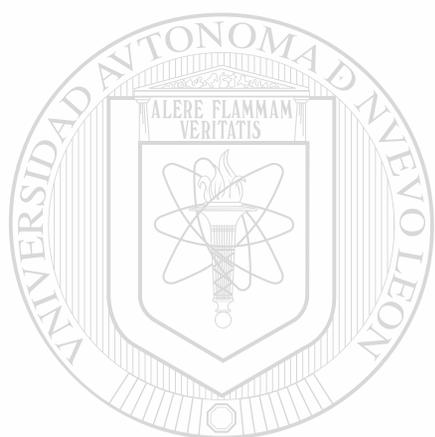
## BIBLIOGRAFIA

1. A. R. West, "Solid State Chemistry and its Applications", John Wiley & Sons, EUA (1984).
- 2 Paul Hagenmuller, "Inorganic Solid Fluorides Chemistry and Physics", Academic Press, London (1985).
- 3 Lesley Smart and Elaine Moore, "Solid State Chemistry", Chapman & Hall (1992).
- 4 The CRC "Handbook of Solid State Electrochemistry", P. J. Gellings. H. J. M., Bouwmeester (1995).
- 5 J. D. Donaldson y B. J.. Senior, J. Chem. Soc. 1 (1967) 1821
- 6 J. H. Kennedy, R. Miles y J. Hunter, J. Electrochem. Soc. 120, (1973) 1441.
- 7 C. C. Liang y A. V. Joshi. J. Electrochem. Soc. 4 (1975) 466.

---

- 8 G. Denes, J. Pannetier y J. Lucas, C. R. Acad. Science, Ser. (1975) 177.
- 9 J. M. Reau, C. Lucat, J. Portier y Vilminot, Mater. Res. Bull, 13, (1978) 877.
- 10 J. Pannetier, G. Denes y J. Lucas. Mater. Res. Bull, 14, (1978) 627.
- 11 G. Couturier, Y. Danto, J. Pestre y J. Salardenne, Elsiever North Holland, 10 (1979) .
- 12 A. K. Ivanov-Shits, N. I. Sorokin, P. P. Fedorov y B. P. Sobolev. Sov. Phys. Solid State 25 (1983) 912.
- 13 I. Kosacki. Solid State Ionics, 6 (1987), 449.
- 14 G. Denes. J. Solid State Chem. 74 (1988) 343.

- 15 Kanno, Nakamura, Ohno y Kawamoto. *Mat. Res. Bull.* 26 (1991) 1111.
- 16 G. Denes. *J. Solid State Chem.* 91 (1991) 1.
- 17 G. Denes. *J. Solid State Chem.* 104 (1993) 239.
- 18 R. Kanno, K. Ohno y Y. Kawamoto. *B. V.10* (1994) 253.
- 19 Yoshiaki y Mukoyama. *Solid State Ionics* 67 (1994) 301.
- 20 Calandrino, Collin, Denes, Madamba y Parris. *Mat. Res. Soc.* 453 (1996) 208.
- 21 L. Garza. Tesis Doctoral en proceso.



UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

# ANEXO A

## Apéndice 1

Condiciones de reacción encontradas para el sistema  $BaF_2-SnF_2$

Composición (% molar) $BaF_2-SnF_2$	Temperatura ( $^{\circ}C$ )	Tiempo (hr:min)	Fase(s) Observada(s)
95-05	200	3:00	B
	300	1:00	B
	400	0:45	B
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>
90-10	200	5:00	B
	300	1:00	B
	400	1:00	B
	500	0:45	B
	600	0:45	B +SnO <sub>2</sub>
85-15	200	4:45	B
	300	2:00	B
	400	0:45	B
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>
80-20	200	5:00	B
	300	1:00	B
	400	0:45	B
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>
75-25	200	4:45	B +F4
	300	2:00	B+F4
	400	0:45	B
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>
70-30	200	4:45	B+SnF <sub>2</sub>
	300	1:00	B +F4
	400	0:45	B+F4
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>
65-35	200	3:00	B+SnF <sub>2</sub>
	300	0:45	B+F4
	400	0:45	B+F4
	500	0:45	B
	600	0:45	B+SnO <sub>2</sub>

Composición (% molar) BaF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	Temperatura (°C)	Tiempo (hr:min)	Fase(s) Observada(s)
60-40	200	4:45	B+F4
	300	2:00	B+F4
	400	0:45	B+F4
	500	0:45	B+F4
	600	0:45	B+F4+SnO <sub>2</sub>
55-45	200	5:00	B+F4
	300	0:45	B+F4
	400	0:30	B+F4
	500	0:30	B+F4
	600	0:30	B+F4+SnO <sub>2</sub>
50-50	200	4:00	B+F4
	300	2:00	B+F4
	400	4:00	F4
	450	2:00	F4
	500	1:00	F4
45-55	200	1:00	B+F4
	300	25:00	F4
	400	3:00	F4
	450	2:00	F4
	500	1:00	F4
40-60	200	4:45	F4+SnF <sub>2</sub>
	300	1:00	F4+SnF <sub>2</sub>
	400	1:00	F4+F6
	500	0:45	F4+F6+SnO <sub>2</sub>
35-65	200	3:00	F6+SnF <sub>2</sub>
	300	0:30	F6+SnO <sub>2</sub> (f)
30-70	200	2:00	F6+SnF <sub>2</sub>
	300	0:30	F6+SnO <sub>2</sub> (f)
25-75	200	2:00	F6+SnF <sub>2</sub>
	300	0:30	F6+SnO <sub>2</sub> (f)
20-80	200	2:00	F6+SnF <sub>2</sub>
	300	0:30	F6+SnO <sub>2</sub> (f)
15-85	200	2:00	F6+SnF <sub>2</sub>
	300	0:30	F6+SnO <sub>2</sub> (f)

B=BaF<sub>2</sub>  
 (f)=fusión  
 F4=BaSnF<sub>4</sub>  
 F6=BaSnF<sub>6</sub>

## Apéndice 2

Condiciones de reacción empleadas para el sistema  $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$

Composición (% molar) $\text{SrF}_2\text{-SnF}_2$	Temperatura (°C)	Tiempo (hr:min)	Fase(s) Observada(s)
97.50-2.50	200	5:00	S
	300	12:00	S
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
95-05	200	5:00	S
	300	12:00	S
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
92.50-7.50	200	5:00	S
	300	12:00	S
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
90-10	200	5:00	S
	300	12:00	S
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
85-15	200	5:00	S+S4
	300	12:00	S+S4
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
80-20	200	5:00	S+S4
	300	12:00	S+S4
	400	3:00	S
	500	3:00	S+SnO <sub>2</sub>
75-25	200	5:00	S+S4
	300	12:00	S+S4
	400	3:00	S+S4
	500	2:00	S+S4+SnO <sub>2</sub>
70-30	200	5:00	S+S4
	300	12:00	S+S4
	400	3:00	S+S4
	500	2:00	S+S4+SnO <sub>2</sub>
65-35	200	5:00	S+S4+SnF <sub>2</sub>
	300	12:00	S+S4
	400	3:00	S+S4
	500	2:00	S+S4+SnO <sub>2</sub>

Composición (% molar) SrF <sub>2</sub> -SnF <sub>2</sub>	Temperatura ( °C)	Tiempo (hr:min)	Fase(s) Observada(s)
55-45	200	5:00	S+S4
	300	12:00	S +S4
	400	3:00	S +S4
	500	2:00	S +S4+SnO <sub>2</sub>
50-50	200	5:00	S +S4
	300	12:00	S +S4
	400	3:00	S +S4
	500	2:00	S +S4+SnO <sub>2</sub>
45-55	200	5:00	S +S4
	300	12:00	S4
	400	3:00	S4
	500	2:00	S4
40-60	200	5:00	S4+F
	300	10:00	S4+F
	400	3:00	S4+F
	500	2:00	S4+F+V
35-65	200	5:00	S4+F
	300	10:00	S4+F+V
	400	2:00	S4+F+V
	450	2:00	S4+F+V
	500	2:00	F+V+SnO <sub>2</sub>
30-70	200	5:00	S4+F
	300	10:00	S4+F+V
	400	3:00	S4+F+V
	500	2:00	F+V+SnO <sub>2</sub>
25-75	200	5:00	S4+F
	300	10:00	S4+F+V <sup>®</sup>
	400	3:00	S4+F+V
	500	2:00	F+V+SnO <sub>2</sub>
20-80	200	5:00	S4+F+V
	300	10:00	S4+F+V
	400	3:00	F+V+SnO <sub>2</sub>
15-85	200	5:00	S4+F+V
	300	10:00	S4+F+V
	400	3:00	F+V+SnO <sub>2</sub>

S=SrF<sub>2</sub>

S4=SrSnF<sub>4</sub>

F= nueva fase no identificada

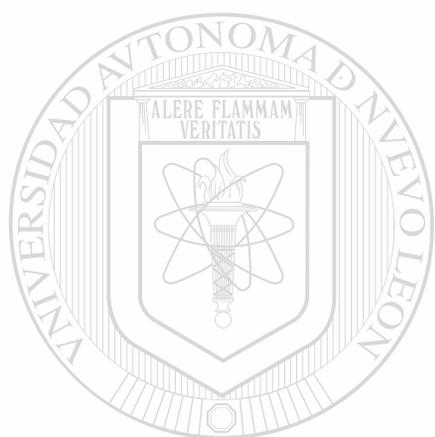
V= nueva fase no identificada

### Apéndice 3

#### Condiciones de síntesis para el sistema $\text{CdF}_2 - \text{SnF}_2$

Composición (% molar) $\text{CdF}_2 - \text{SnF}_2$	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tiempo (hr:min)	Fase(s) Observada(s)
97.50-2.50	200	3:20	D
	300	2:00	D
95-05	200	3:20	D
	300	2:00	D
92.50-7.50	200	3:20	D
	300	2:00	D
90-10	200	3:20	D
	300	2:00	D
85-15	200	3:20	D
	300	2:00	D
80-20	200	3:20	D+G
	300	2:00	D+G
75-25	200	3:20	D+G
	300	2:00	D+G
70-30	200	3:20	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
65-35	200	3:20	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
60-40	200	3:20	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
55-45	200	3:20	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
50-50	200	1:00	D +G+A
	300	2:30	D +G+A <sup>®</sup>
45-55	200	1:00	D +G+A
	300	2:30	D +G+A
40-60	200	1:00	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
35-65	200	1:00	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
30-70	200	1:00	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
25-75	200	1:00	D +G+A
	300	2:00	D +G+A
20-80	200	1:00	D +G+A
	300	1:30	D +G+A
15-85	200	1:00	D +G+A
	300	0:30	D +G+A

D= $\text{CdF}_2$ ; G y A= nuevas fases no identificadas.



# UANL

---

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



