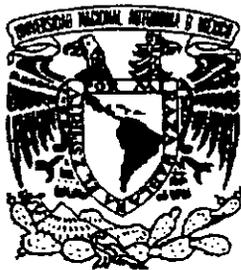


83  
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

SINTESIS Y CARACTERIZACION DEL NUEVO  
POLIMORFO  $\gamma$ - $\text{NaGaO}_2$  Y OBTENCION DE  
 $\beta$ - $\text{LiGaO}_2$  POR INTERCAMBIO IONICO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
ANGEL MANUEL SANCHEZ ARJONA



MEXICO, D.F.

1999

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

274810



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## **JURADO ASIGNADO**

**Presidente:** Prof. Cira Piña Pérez.  
**Vocal:** Prof. María Asunción Castellanos Román.  
**Secretario:** Prof. María Elena Villafuerte Castrejón.  
**1<sup>er</sup> Suplente:** Prof. Margarita Chávez Martínez.  
**2<sup>do</sup> Suplente:** Prof. Gustavo Tavizón Alvarado.

**TEMA DESARROLLADO EN:**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACION DE MATERIALES DE LA U.N.A.M.**

**ASESOR DEL TEMA:**



**Dra. Ma. Elena Villafuerte Castrejón.**

**SUSTENTANTE:**



**Angel Manuel Sánchez Arjona**

## DEDICATORIA

*"La conquista o el éxito mas grande carece de sentido cuando no existe  
alguien con quien compartirlo."*

Quiero dedicar este trabajo a las tres personas mas importantes en mi vida.

### **A Moncho:**

Por ser siempre mi ejemplo y tener la  
visión de traerme hasta este punto.  
Este logro es tuyo. Te quiero papá.

### **A Bety:**

Por ser la fuerza que me impulsa y por estar  
siempre conmigo en los momentos en que mas  
te he necesitado. Te quiero mamá

### **A mi chinita:**

Por compartir conmigo esta maravillosa  
experiencia y por darme los momentos  
mas felices de mi vida. Te amo.

## AGRADECIMIENTOS

Muy especialmente a la Dra María Elena Villafuerte por la dirección de este trabajo, pero sobre todo por su paciencia, enseñanza y apoyo incondicional en todo momento.

A todos los miembros del jurado por su interés y tiempo en la revisión de este trabajo.

A la Dra. Silvia Bulbulian, a la Dra Ma. Teresa Olgún y al Dr. Pedro Bosch quienes asesoraron y supervisaron la parte de análisis por activación neutrónica en el Instituto de Investigaciones Nucleares. Gracias por compartir su conocimiento.

Al Dr. Ramón Pomés, al Dr. Julio Duque y al Dr Lauro Bucio, quienes supervisaron la determinación de los parámetros de celda de la nueva fase encontrada. Gracias por su tiempo y paciencia.

A Leticia Baños, por enseñarme y transmitirme su experiencia en el manejo de equipos de difracción de Rayos-x. Gracias Lety por tu ayuda desinteresada.

A la DGAPA-UNAM, por la beca otorgada durante el desarrollo de este trabajo a través del proyecto PAPIIT-IN105895.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en particular a la Facultad de Química y al Instituto de Investigación en Materiales. Es un orgullo ser egresado de la UNAM.

A mis hermanos. Que sigamos compartiendo juntos todos y cada uno de nuestros éxitos.

A la Dra. Estela de la Rosa y el Dr. Arnoldo Mondragón. Gracias por su ayuda y sus consejos, son parte importante en este logro.

A mis amigos, especialmente a mis compañeros de desventuras de toda la carrera Charly y Pepe y a la pequeña banda, Tere, Heyra, Juanjo, Ligia, Lulu, las Marcelas y Yumiko San. Sin ustedes no habría sido tan divertido.

A mi gran amigo, que aunque no estás conviviendo diariamente conmigo se que siempre puedo contar contigo. Gracias Javier

A mis amigos del laboratorio, Consuelo, Francisco, Apu y sobre todo al sabio Betusto por su amistad y ayuda incondicional.

A todas las personas e instituciones que han contribuido a mi formación académica.

Parte de este trabajo se presentó en el  
"Fifth Conference and Exhibition of the European Ceramic Society"  
Versalles Francia bajo el título:  
***"Synthesis of LiAlO<sub>2</sub> and LiGaO<sub>2</sub> by Ion Exchange Reaction"***

Enviándose a las siguientes revistas para su publicación.

Artículo en memorias.

**Proceedings of the Fifth Euroceramics**

***"Synthesis of LiAlO<sub>2</sub> and LiGaO<sub>2</sub> by Ion Exchange Reaction"***

1997

Aceptado.

A. Sánchez-Arjona, M.E. Villafuerte-Castrejón, L. Bucio, J. Duque and R. Pomés.

***"Crystal Structure for  $\gamma$  Sodium Gallate"***

**Journal of Solid State Chemistry**

Enviado.

C. Mondragón, A. Sánchez-Arjona, M.E. Villafuerte-Castrejón, M.T. Olguín, P. Bosch and S. Bulbulian.

***"LiGaO<sub>2</sub> and LiAlO<sub>2</sub> prepared by Solid State Cation Exchange"***

Preparándose para enviarse a revista especializada internacional.

CONTENIDO

INTRODUCCION	1
ANTECEDENTES	3
<i>Definición</i> .....	4
<i>Desarrollo Histórico</i> .....	4
<i>Familia de Oxidos Tetraédricos</i> .....	6
NaGaO <sub>2</sub> .....	8
LiGaO <sub>2</sub> .....	10
FUNDAMENTOS TEORICOS	15
<i>Difracción de Rayos-x</i> .....	16
Introducción .....	16
Espectro Continuo .....	17
Espectro característico .....	19
Absorción .....	21
Filtros .....	21
Producción de Rayos-x .....	22
Detección de los Rayos-x .....	23
Difracción .....	24
<i>Métodos de Síntesis de Compuestos Cerámicos</i> .....	27
Proceso de Sol-gel .....	27
Síntesis por inducción .....	27
Descomposición Térmica de Sales Deshidratadas .....	27
Reacción en Estado Sólido .....	28
Reacción por Intercambio Iónico .....	30
TECNICA EXPERIMENTAL	32
<i>Método de Síntesis</i>	33
Síntesis de $\beta$ -NaGaO <sub>2</sub> y $\gamma$ - NaGaO <sub>2</sub> .....	33
Síntesis de $\beta$ -LiGaO <sub>2</sub> .....	34
<i>Difracción de Rayos-x</i> .....	34
Identificación de Productos de Reacción .....	35

---

Medición de Tamaño de Cristal .....	35
Avance de Reacción .....	37
<i>Medición de densidad</i> .....	38
Densidad Experimental .....	38
Densidad Teórica .....	39
<i>Determinación de Parámetros de celda</i> .....	39
<i>Análisis por Activación Neutrónica</i> .....	41
 <b>RESULTADOS</b>	 44
<i>Estudio de <math>\beta</math>-NaGaO<sub>2</sub> <math>\gamma</math>-NaGaO<sub>2</sub></i> .....	45
<i>Determinación de los Parámetros de Celda del Compuesto <math>\gamma</math>-NaGaO<sub>2</sub></i> .....	46
<i>Reacciones de Intercambio Iónico</i> .....	49
<i>Tamaño de Cristal</i> .....	54
<i>Avance de Reacción</i> .....	62
<i>Análisis por Activación Neutrónica</i> .....	65
 <b>CONCLUSIONES</b>	 72
 <b>BIBLIOGRAFIA</b>	 75
 <b>ANEXO</b>	 79

# INTRODUCCION

En la civilización moderna es de muchísima importancia el aprovechamiento de los materiales y su conversión a productos de uso cotidiano a través de la utilización de diversos procesos de manufactura. En tiempos antiguos el proceso de selección de materiales para la construcción de un bien se llevaba a cabo por un mecanismo de prueba y error, en el cual se escogía finalmente el material mas adecuado para la manufactura del producto. En este proceso las cantidades desperdiciadas de materiales eran enormes y además no siempre se escogía el material mas barato, lo cual nos dice que la probabilidad de obtener el material óptimo, que satisfaga nuestras necesidades y que al mismo tiempo nos proporcione un costo bajo es bastante limitada.

Sin embargo, en la actualidad el estudio especializado de los materiales para conocer su estructura y propiedades permite un mecanismo de selección mas adecuado y por lo tanto, la elección del material que proporcione productos de alta calidad que sean competitivos en el mercado por sus bajos costos. Es por estos motivos que la ciencia de los materiales ha cobrado una gran importancia, convirtiéndose en una nueva rama de la ciencia que se encarga del estudio de diferentes tipos de materiales como son los metales, las cerámicas, los polímeros y los materiales compuestos

Dentro de esta rama de la ciencia, en este trabajo, nos interesa particularmente la parte concerniente a los materiales cerámicos, en donde uno de los grandes retos consiste en encontrar la relación de las propiedades de los materiales con su estructura y composición ya que como bien se sabe el secreto de las propiedades de las cerámicas radica en su estructura interna, en su composición y enlace químico; por lo que un estudio completo de cualquier material cerámico debe incluir la síntesis, la caracterización de su estructura cristalina y el estudio de sus principales propiedades. Además dentro del conjunto de los materiales, las cerámicas modernas son un campo extenso en el que abundan compuestos nuevos con estructuras interesantes por estudiar y un inmenso campo de aplicaciones tecnológicas.

El trabajo experimental desarrollado en esta tesis consiste en la obtención del material cerámico  $\text{LiGaO}_2$  por el método de intercambio iónico, con el objeto de estudiar las fases cristalinas que bajo condiciones de reacción por estado sólido no es posible sintetizar, o bien la ventaja que presenta el obtener una fase conocida a menor temperatura y tiempo de reacción. Para esto las reacciones de intercambio iónico se efectúan empleando una serie de óxidos preparados previamente por reacción directa en estado sólido, los cuales se hacen reaccionar con una sal fundida. Los óxidos precursores utilizados para la reacción de intercambio iónico así como el compuesto obtenido se caracterizaron por difracción de Rayos-x y se comprobó la pureza de los mismos por medio del análisis por activación neutrónica. Con la intención de tener un mejor entendimiento de la técnicas empleadas y los resultados obtenidos en el trabajo experimental se presenta a continuación en este trabajo los principales fundamentos teóricos y referencias anteriores que sobre estos compuestos se han llevado a cabo.

# ANTECEDENTES

---

## Definición de Materiales Cerámicos

Los materiales cerámicos pueden definirse en un sentido mucho más amplio que el que podría encontrarse en un diccionario de alfarería. La palabra griega Keramos significa "material quemante" y este concepto evolucionó hasta nuestros días con el nombre de cerámicas, entre las cuales se encuentran incluidas desde vajillas, refractarios, vidrios, cementos, materiales para construcción de equipos sometidos a fuego hasta abrasivos, los que no se contraponen en su significado y uso a la manera utilizada originalmente.

Los materiales cerámicos están compuestos de elementos metálicos como no metálicos. La existencia de una gran cantidad de materiales cerámicos se debe precisamente a las muchas posibles combinaciones que pueden darse entre metales y no metales. Los materiales cerámicos han sido divididos tradicionalmente en dos grandes grupos, la cerámica tradicional y la cerámica moderna o avanzada. El primer grupo o las tradicionales abarca los compuestos a base de silicatos como son los vidrios de sodio y calcio, las porcelanas, los esmaltes porcelanizados, productos estructurales de arcilla y una gama de productos para la construcción.

En el segundo grupo se han desarrollado y estudiado una gran variedad de nuevos materiales cerámicos a partir de diferentes óxidos, carburos, nitruros, etc. Estos materiales poseen composiciones con alto grado de pureza, están constituidos por partículas finas, son sinterizados y tratados bajo condiciones bien controladas. Esta clasificación como todas las divisiones es muy arbitraria aunque resulta útil para hacer un análisis más específico dependiendo del material que se tiene bajo estudio. Algunas de las principales características de las cerámicas actuales se resumen en la tabla 1.1.

Los diversos productos cerámicos tienen numerosas propiedades y características en común como por ejemplo, resistencia a la temperatura, al choque térmico, propiedades mecánicas excepcionales, propiedades eléctricas, resistencia al ataque químico, entre otras. [1].

## Desarrollo histórico

El material más antiguo con que el hombre trabajó fue la cerámica. De cerámica natural, el hombre fabricó sus primeras herramientas, contenedores y aún los primeros techos para cubrirse. Después vino la alfarería, la manufactura de ladrillos, el cemento y el vidrio. Fragmentos de materiales cerámicos han sido asociados con los sitios en los que los seres humanos han establecido su residencia desde tiempos remotos,

de hecho estas evidencias son uno de los grandes puntos sobre los que se basan los arqueólogos al designar los niveles culturales.

En la actualidad la industria de las cerámicas es una de las mas grandes y poderosas con un ingreso anual de aproximadamente 3 billones de dólares. Esto se explica fácilmente debido a que nuestra vida diaria esta íntimamente ligada con ellas, desde el momento en que una gran cantidad de los objetos de uso esencial son cerámicos, como por ejemplo: los platos de mesa, los vidrios de las ventanas, ladrillos para construcción, porcelanas en las instalaciones eléctricas, etc. Además muchas industrias son dependientes de las cerámicas, tal es el caso de la industria metalúrgica que requiere refractarios y la industria automotriz que necesita abrasivos.

En los últimos años se han desarrollado y estudiado una gran variedad de nuevos materiales cerámicos que son de gran interés por sus propiedades y aplicaciones tales como su gran resistencia a la temperatura, al choque térmico, propiedades mecánicas, propiedades eléctricas y una gran resistencia química. El secreto de estas propiedades en los materiales cerámicos radica en su estructura interna, en su composición y unión química.

**Tabla 1.1 Propiedades y aplicaciones de las cerámicas.**

<b>FUNCIONES</b>	<b>PROPIEDADES</b>	<b>APLICACIONES</b>
Térmicas	-Refractarias	-Sumideros de calor
	-Aislantes	-Revestimientos de hornos de alta temperatura.
	-Conductoras térmicas.	
Mecánicas	-Alta resistencia	-Herramientas
	-Resistentes al uso	-Abrasivos
	-Baja expansión térmica	-Alabes de turbinas
	-Lubricantes.	-Lubricantes de sólidos.
Biológicas y químicas	-Compatibilidad biológica	-Huesos artificiales
	-Resistencia a la corrosión.	-Prótesis
		-Equipo geotérmico y químico.
Eléctricas	-Aislantes	Circuitos integrados
	-Conductores eléctricos	-Substratos
		-Sensores industriales.

Los óxidos precursores utilizados para la reacción de intercambio iónico así como el compuesto obtenido presentan un estructura de tipo wurzita que se encuentra bien caracterizada dentro de la familia de óxidos tetraédricos, por lo que a continuación se ampliará esta información.

### Familia de Óxidos tetraédricos

Los óxidos considerados dentro de la familia de estructuras tetraédricas pueden clasificarse dentro de tres tipos de fórmulas:  $Li_3XO_4$ : X = P, As, V, Cr, Mn;  $AYO_2$ : A = Li, Na. Y = Al, Ga, Fe (no incluye a  $LiFeO_2$ ) y  $A_2BCO_4$ : A = Li, Na. B = Be, Mg, Zn, Co, Fe, Mn, Cd. C = Si, Ge. (no incluye todas las combinaciones ABC). La mayoría de estos óxidos presentan polimorfismo con mas de uno de los compuestos anteriormente citados, aunque algunos de estos polimorfos no presentan estructuras tetraédricas.

Los óxidos tetraédricos pueden ser clasificados en dos grandes familias (los que son estables a presión atmosférica y temperatura ambiente y los que son estables a alta temperatura o presión), las cuales contienen un empaquetamiento compacto hexagonal con respecto a los átomos de oxígeno. Los compuestos que son estables a presión atmosférica y temperatura ambiente se denominan tipo  $\beta$  y tienen la estructura básica tipo wurzita, con solo una parte de los grupos tetraédricos ocupados pero con un ordenamiento de cationes bien definido. Para estos compuestos cada catión esta coordinado con tres átomos de oxígeno en un plano y con un cuarto átomo de la capa que se encuentra sobre el catión, de tal manera que la estructura está conformada por un empaquetamiento tipo ABAB en donde A es la capa de cationes y B es la capa de oxígenos. En la figura 1.1 (a) de la página 7 se muestra un parte de la estructura  $\beta$  típica. Algunos ejemplos de las estructuras tipo  $\beta$  se presentan en la tabla 1.2 [2].

**Tabla 1.2 Ejemplos de compuestos con estructura tipo  $\beta$**

Series	Ejemplos
<b>ZnO</b> zincita hexagonal, $P6_3mc$	BeO
<b><math>\beta</math> NaFeO<sub>2</sub></b> wurzita ortorrómbica, $Pbn2_1$	$\beta$ NaAlO <sub>2</sub> , $\beta$ LiGaO <sub>2</sub> , $\beta$ NaGaO <sub>2</sub> .
<b><math>\beta_{II}</math> Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> ortofosfato de litio ortorrómbico, $Pmn2_1$	$\beta_{II}$ Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> , $\beta_{II}$ Li <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> MnO <sub>4</sub> , Li <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub>
<b><math>\beta</math> Li<sub>2</sub>BeSiO<sub>4</sub></b> liberita monoclínico, Pn	$\beta$ Li <sub>2</sub> BeGeO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> ZnSiO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> ZnGeO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> MgGeO <sub>4</sub> ,
<b><math>\beta_{II}</math> Li<sub>2</sub>ZnSiO<sub>4</sub></b> ortorrómbico, $Pmn2_1$	$\beta_{II}$ Li <sub>2</sub> MXO <sub>4</sub> : ZnGe, MgGe, CoSi, GoGe, FeSi, FeGe, CdSi, CdGe, MnSi, MnGe.

Las estructuras estables a alta temperatura o alta presión se denominan tipo  $\gamma$  y presentan también un empaquetamiento compacto hexagonal de los oxígenos, sin embargo los cationes se encuentran distribuidos en todos los sitios tetraédricos disponibles. Las estructuras tipo wurzita (estructuras tipo  $\beta$ ) tienen como única variable la secuencia en que los cationes se ordenan, y por lo tanto solo un número reducido de estructuras derivadas es posible. Sin embargo las estructuras tipo  $\gamma$  pueden ser tantas como espacios tetraédricos disponibles existan para los cationes en la red, así como por el ordenamiento de los mismos. Ejemplos de compuestos que pertenecen a esta familia se presentan en la tabla 1.3 [2].

Tabla 1.3 Ejemplos de compuestos con estructura tipo  $\gamma$

Compuesto	Características
$\gamma$ LiAlO <sub>2</sub>	Tetragonal P4 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2
$\gamma$ Li <sub>2</sub> BeSiO <sub>4</sub>	ortorrómbico C222 <sub>1</sub>
$\gamma_{II}$ Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ortorrómbico Pmnb
$\gamma_{II}$ Li <sub>2</sub> ZnSiO <sub>4</sub>	ortorrómbico Pmnb

En la figura 1.1 (b) de la página 7 se muestra una parte de la estructura tipo  $\gamma$  típica, en la cual se observa como en algunos tetraedros se comparten no solamente los vértices sino también las aristas de los mismos, mientras que en las estructuras tipo  $\beta$  solo se comparten los vértices de los tetraedros.

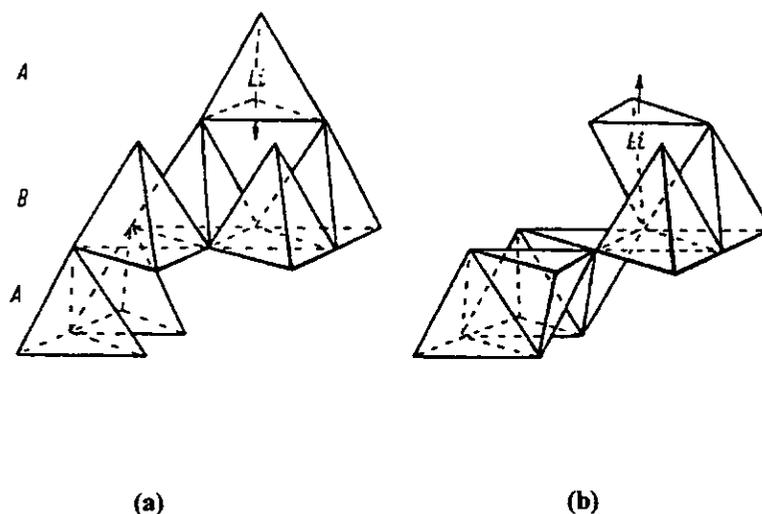


Figura 1.1 Estructuras de óxidos tetraédricos. (a) Estructura tipo  $\beta$ . (b) Estructura tipo  $\gamma$ .

De esta forma los compuestos precursores que se seleccionaron para llevar a cabo las reacciones por intercambio iónico fueron los óxidos correspondientes a las fases estables a alta temperatura (nueva fase) y temperatura ambiente del compuesto  $\text{NaGaO}_2$  que se pusieron en contacto con sales que se seleccionaron por su punto de fusión relativamente bajo, con lo que se esperaba obtener el compuesto  $\text{LiGaO}_2$ . Los primeros estudios que sobre el galato de sodio y el galato de litio se llevaron a cabo se resumen a continuación

### *$\text{NaGaO}_2$*

Los primeros estudios sobre el galato de sodio fueron los llevados a cabo por W. W. Hoffman y Jesse J. Brown [3], quienes basándose en trabajos anteriores realizados al  $\text{MgGa}_2\text{O}_4$  decidieron sintetizar compuestos que contuvieran en su estructura galio. Sintetizaron y estudiaron 10 sistemas binarios dentro de los cuales estaba el formado por los compuestos  $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ . De estos experimentos ellos encontraron que al utilizar una relación estequiométrica de 50% en un intervalo de temperaturas de 600 hasta 1450 °C, solo detectaron la existencia del compuesto  $\text{NaGaO}_2$  estable a presión y temperatura ambiente. También mencionan que al no realizar un análisis térmico diferencial (DTA), no fue posible detectar la existencia de otro polimorfo.

Posteriormente Vielhaber y R. Hoppe [4] determinaron la estructura del galato de sodio al hacer reaccionar una mezcla equimolar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  por reacción en estado sólido a una temperatura de 850 °C por 45 min. y un tratamiento posterior a 1100 °C durante 15 minutos. El producto obtenido era higroscópico por lo que los experimentos tuvieron que llevarse a cabo en una atmósfera seca, obteniéndose los siguientes resultados: encontraron que el compuesto presentaba una celda unitaria de tipo ortorrómbico y cuyos parámetros de celda eran los siguientes  $a=5.30_1$ ,  $b=5.51_9$ ,  $c=7.20_1$  Å;  $Z=4$ , grupo espacial  $C_{2v}^9 - P2_1nb$ .

Como siguiente paso resolvieron la estructura concluyendo que era del tipo  $\beta\text{-NaFeO}_2$ , es decir presenta un empaquetamiento hexagonal deformado en donde los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{Ga}^{3+}$  se encuentran en los huecos tetraédricos y los oxígenos se encuentran en los vértices de las uniones de los tetraedros.

No es sino después de varios años que este compuesto vuelve a ser estudiado esta vez por H. Sobotta y H. Neumann [5], los cuales obtuvieron el espectro por reflexión infrarroja de las vibraciones que tiene lugar en la red del galato de sodio. Sintetizaron este compuesto por reacción en estado sólido de acuerdo a los experimentos realizados anteriormente por Vielhaber y Hoppe [4], sin embargo reportan que en la mayoría de los experimentos el material resultante no era una sola fase, por lo cual fueron necesarios ciclos de reacción de 8 horas a 800 °C hasta que la reacción se llevara a cabo, corroborando lo anterior por difracción de rayos x en donde tanto las reflexiones mas intensas como la mayoría de menor intensidad

podieron describirse en términos de la estructura correspondiente al tipo wurzita ( $\beta$ - $\text{NaFeO}_2$ ), aunque existieron algunos máximos de difracción que evidencian la presencia de una segunda fase que no pudo ser identificada.

En cuanto a los resultados obtenidos del espectro de reflexión infrarroja se encontró que los resultados eran muy semejantes que los encontrados para compuestos tales como  $\text{LiGaO}_2$  y  $\text{NaAlO}_2$  los cuales cristalizan de igual manera como estructuras del tipo wurzita.

A. Whitaker y R. A. Leighton [6], estudiaron el sistema binario  $\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$  y únicamente encontraron el galato de sodio  $\text{NaGaO}_2$ , el cual correspondía al patrón de difracción reportado por Hoffman y Brown [3], por otro lado ellos encontraron que después de terminada la reacción todavía se encontraban trazas de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , lo que podía explicar la presencia de una segunda fase en los experimentos realizados por Vielhaber y Hoppe [4]. Whitaker y Leighton atribuyen la presencia del óxido de galio a dos factores principalmente: la posible pérdida de  $\text{Na}_2\text{O}$  durante el calentamiento y por otro lado el hecho de que el galio es relativamente un mejor dispersor de los rayos x en comparación con otros átomos.

En este trabajo reportan el patrón de difracción del galato de sodio medido con mayor precisión que en reportes anteriores, agregando además un 3% de exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  con el objeto de minimizar la presencia de una segunda fase.

Finalmente en el año de 1992, nuevamente R. Hoppe y H. P Müller [7] estudian a el galato de sodio, sin embargo en esta ocasión la síntesis del mismo la llevaron a cabo al mezclar  $\text{Na}_2\text{O}_2$  y  $\text{GaAs}$  en una proporción de 4.1 a 1 respectivamente. Esta mezcla la colocaron en cilindros de plata y les dieron un periodo de reacción de 6 semanas a una temperatura de 570 °C.

Los resultados obtenidos por este método alternativo de síntesis son prácticamente los mismos obtenidos anteriormente, es decir se encontró que la estructura correspondía al tipo wurzita y los parámetros de celda eran casi los mismos. En la tabla 1.4 se presentan los resultados obtenidos en los dos experimentos

Esto constituye en resumen todos los trabajos realizados sobre el galato de sodio ( $\text{NaGaO}_2$ ), existen otros estudios que sobre este tema se han realizado aunque con diferentes estequiometrías, como por ejemplo en el caso del  $\beta$ -galato de sodio, que se obtiene al mezcla  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  en una proporción de 1 a 5.7 respectivamente. De este compuesto se ha reportado que presenta una celda hexagonal con parámetros de celda  $a=5.855$  (1),  $c=34.570$  (10) Å [8,9].

Tabla 1.4 Datos cristalográficos de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> sintetizado por diferentes métodos

	E. Vielhaber & R. Hoppe (1969)	H.P. Müller & R. Hoppe (1992)
Sistema cristalino	Ortorrónico	Ortorrónico
a (Å)	5.30 (1)	5.298 (1)
b (Å)	5.51 (9)	5.498 (1)
c (Å)	7.20 (1)	7.206 (1)
Densidad g/cm <sup>3</sup>	3.93	3.95
Estructura cristalina	Tipo wurzita	Tipo wurzita
Grupo espacial	Pna2 <sub>1</sub>	Pna2 <sub>1</sub>
Z	4	4

**LiGaO<sub>2</sub>**

El compuesto LiGaO<sub>2</sub> es transparente, incoloro y presenta una dureza de aproximadamente 7.5 en la escala de Mohs, observándose además un alto grado de estabilidad mecánica en los cristales. El galato de litio funde aproximadamente a 1600 °C y presenta una constante dieléctrica baja, un alto coeficiente de acoplamiento electromecánico de al menos 30% y una acústica alta (Q) de = 10<sup>5</sup> a 3.0 Mc/sec. Se realizaron mediciones de ferroelectricidad en nitrógeno líquido, sin embargo no se observaron indicios de la misma, aunque se detectan anomalías dieléctricas a altas temperaturas [10]. Debido al interés que despertaron las propiedades anteriormente mencionadas se estudiaron algunos métodos de síntesis entre los cuales se encuentran:

- **Crecimiento por fundición:** En esta técnica se mezclan carbonato de litio, óxido de galio, óxido de boro y monóxido de hierro en un crisol de platino y se colocan en una mufla a una temperatura de 1300 °C por aproximadamente 5 horas, los cristales se obtienen al sumergir el crisol en una solución de ácido acético y agua.
- **Crecimiento Czochralski:** Se mezclan cantidades estequiométricas de los reactivos carbonato de litio y óxido de galio y calientan en crisoles de iridio. Se obtienen primero cristales por polinucleación de la mezcla fundida en un cable de iridio y después al empujarlos por diámetros pequeños con el objeto de causar un efecto de cristales individuales.
- **Síntesis Hidrotérmica:** Estos experimentos se llevan a cabo a ~10,000 psi (700 Kg/cm<sup>2</sup>) y 350 °C en recipientes de plata presurizados empleando soluciones acuosas de hidróxido de litio e hidróxido de sodio como solventes, encontrando que los óxidos alimentados en cada caso se transforman en galato de litio como lo evidencian los datos reportados del patrón de difracción de rayos x.

La estructura del  $\text{LiGaO}_2$  se determinó como parte de un programa de estudio de nuevas sustancias con propiedades piezoeléctricas. Los primeros cristales fueron obtenidos por Remeika y Ballman por el método de crecimiento por fundición de la mezcla [11], encontrando que este material parecía tener una dureza mayor que la del cuarzo. La estructura del material fue determinada por M. Marezio [12] el cual estableció que el galato de litio es ortorrómbico y con las siguientes dimensiones de celda,  $a=5.402$  (1) Å,  $b=6.372$  (1) Å,  $c=5.007$  (1) Å, y grupo espacial  $\text{Pna}_2$ , datos que estaban muy cerca de los que había encontrado anteriormente R. Hoppe [13] cuyas dimensiones de celda obtenidas por el método de polvos fueron  $a=5.404$  Å,  $b=6.374$  Å y  $c=5.010$  Å. El galato de litio contiene en cada celda cuatro fórmulas unitarias y tiene una densidad calculada de  $4.187 \text{ g/cm}^3$ . La estructura consiste en un arreglo tridimensional de tetraedros que tiene solo vértices en común, como se puede observar en la figura 1.2. En los vértices existen átomos de oxígeno y en el centro átomos de galio y litio. Cada oxígeno es compartido por cuatro tetraedros, dos galios centrados y dos litios centrados; ellos comparten entonces ( $\frac{3}{4} + \frac{3}{4}$ ) de valencia con el átomo de galio y ( $\frac{1}{4} + \frac{1}{4}$ ) con el átomo de litio. De hecho el mismo esquema puede ser obtenido si el tetraedro se dibuja colocando los átomos de galio y de litio en los vértices del mismo y los átomos de oxígeno en el centro del tetraedro. Esto significa que en esta estructura cada uno de los átomos está tetraédricamente coordinado.

Esta estructura es estable a bajas presiones y temperaturas y es isoestructural a la encontrada por Bertaut y Blum [14] para el compuesto  $\text{NaFeO}_2$ , es decir tiene un estructura de tipo wurzita en donde la simetría hexagonal es debido a la necesidad de acomodar átomos metálicos de diferente tamaño. En estudios posteriores M. Marezio y J.P. Remeika [15] sometieron las muestras de  $\text{LiGaO}_2$  a una presión de 30 Kbars a  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  y realizaron un enfriamiento brusco a temperatura y presión ambiente, obteniendo así una nueva fase metaestable que designaron como  $\alpha\text{-LiGaO}_2$  que encontraron tenía una celda hexagonal y que era isoestructural con el compuesto  $\text{NaHF}_2$ . Esto significa que la fase de alta presión es trigonal, grupo espacial  $\text{R3m}$ , con dimensiones de celda  $a=2.9113$  (3) Å,  $c=14.466$  (1) Å y tres moléculas por celda, la densidad calculada de esta nueva fase es de  $5.096 \text{ g/cm}^3$ . En esta estructura cada catión (galio o litio) se encuentra rodeado por un octaedro distorsionado de átomos de oxígeno y debido a la simetría las seis distancias catión-oxígeno son iguales

Nuevamente M. Marezio y J.P. Remeika [16] reportan la transición de la fase  $\alpha\text{-LiGaO}_2$  o de alta presión a la estructura ortorrómbica o de baja presión realizando un calentamiento a una temperatura de  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  durante toda una noche, de igual manera discuten el polimorfismo presente en estos compuestos con otros compuestos de la misma familia, así denominan a el compuesto estable a bajas presiones como  $\beta\text{-LiGaO}_2$  y realizan una similitud con el compuesto  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  que a pesar de no tener la misma estructura presenta muchas características similares en su arreglo ya que todos los átomos en las dos estructuras están tetraédricamente coordinados, aunque en el beta galato de litio los tetraedros comparten solo los vértices,

mientras que en el gama aluminato de litio comparten tanto vértices como aristas. Las dos estructuras son acéntricas y de hecho ambas son fuertemente piezoeléctricas [17].

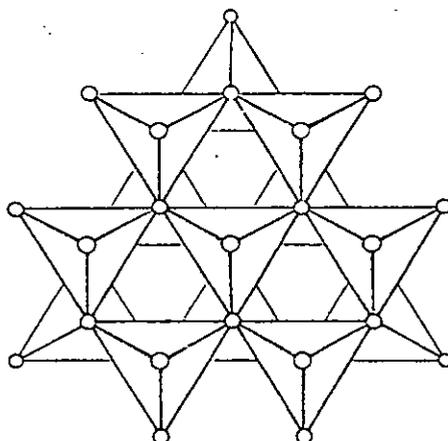


Figura 1.2 Estructura del compuesto  $\text{LiGaO}_2$

En cuanto a la fase de alta temperatura,  $\alpha\text{-LiGaO}_2$ , es isoestructural con  $\alpha\text{-LiAlO}_2$ , y ambas estructuras presentan una estructura del tipo NaCl, con una celda unitaria cúbica que provoca que el ordenamiento de la estructura se vuelva triguonal en ambos casos. En la tabla 1.5 se presenta a manera de resumen el esquema estudiado por Marezio y Remeika del polimorfismo presente entre el galato y el aluminato de litio así como las fases presentes a diferentes condiciones de reacción.

Tabla 1.5 Polimorfismo y estructuras de óxidos del tipo  $\text{LiMO}_2$  ( $M=\text{Ga}$  y  $\text{Al}$ )

No. de coordinación de los cationes	4		6
$\text{LiGaO}_2$	$\beta\text{-LiGaO}_2$ Ortorrómbico Estructura tipo wurzita	$\text{---}(P,T)\text{---}$	$\alpha\text{-LiGaO}_2$ Trigonal Estructura tipo NaCl
$\text{LiAlO}_2$	$\gamma\text{-LiAlO}_2$ Tetragonal	$\text{---}(P,T)\text{---}$	$\alpha\text{-LiAlO}_2$ Trigonal Estructura tipo NaCl

Paralelamente a estos estudios, Chang y Margrave [18] hacen un reporte sobre las fases obtenidas a altas presiones y temperaturas, encontrando una fase que ellos denominan como  $\beta\text{-LiGaO}_2$  que sintetizaron a 18 Kbar y  $420^\circ$  que encontraron tenía una celda del tipo monoclinico con los siguientes parámetros de celda:  $a=8.110 \text{ \AA}$ ,  $b=8.065 \text{ \AA}$ ,  $c=6.422 \text{ \AA}$  y  $\beta=94.56^\circ$ . En este trabajo ellos también sintetizan las fases

reportadas anteriormente por Marezio y Remeika y confirman los resultados encontrados por los mismos, aunque también mencionan que la transición de las fases de alta presión a las de baja no fue obtenido en estos experimentos al calentar a 710° durante tres días las muestras, lo que los llevó a concluir que esta transición debe de ser muy lenta. Como se puede apreciar existe una discrepancia en cuanto a la nomenclatura usada en las diversas fases sintetizadas del galato de litio de acuerdo a cada autor, por lo que se presenta en la tabla 1.6 un resumen de las diversas fases encontradas.

**Tabla 1.6 Nomenclaturas usadas para  $\text{LiGaO}_2$  por diversos autores.**

<b>Estructura cristalina</b>	<b>West</b>	<b>Marezio &amp; Remeika</b>	<b>Chang &amp; Margrave</b>
	<b>Fase <math>\beta</math></b>	<b>Fase <math>\beta</math></b>	<b>Fase <math>\alpha</math></b>
Ortorrónica	Estable a baja Temperatura y Presión	Estable a baja Temperatura y Presión	Estable a baja Temperatura y Presión
	<b>Fase <math>\gamma</math></b>	<b>Fase <math>\alpha</math></b>	<b>Fase <math>\gamma</math></b>
Hexagonal	Estable a alta Temperatura y Presión	Estable a alta Temperatura y Presión	Estable a alta Temperatura y Presión
Monoclínico			<b>Fase <math>\beta</math></b> Estable a alta Temperatura y Presión

En este trabajo de tesis se siguió la nomenclatura usada por A. R. West [2] en donde las estructuras estables a bajas presiones y temperaturas se denominan como  $\beta$  y tienen generalmente una estructura del tipo wurzita mientras las estables a alta presión y temperatura que denomina como  $\gamma$  presentan generalmente un empaquetamiento del tipo hexagonal.

La estructura de tipo wurzita y la celda unitaria de tipo ortorrónica del galato de litio obtenido a temperatura y presión atmosféricas ha sido definida y posteriormente corroborada por diferentes autores como ya se ha mencionado anteriormente a través del análisis de difracción de rayos x, sin embargo esto ha sido reafirmado por otras técnicas, como por ejemplo al obtener el espectro infrarrojo de las vibraciones presentes en la red del galato de litio se encuentra un número grande de señales que corresponden a compuestos con una celda del tipo ortorrónica [19]. Esta misma técnica se ha utilizado, aprovechando que se conoce el comportamiento y las fuerzas que se encuentran presentes en los enlaces de compuestos de

coordinación tetraédrica, para confirmar que el galato de litio tiene un estructura de tipo wurzita ya que los enlaces Li-O y Ga-O presentan el mismo comportamiento que otros óxidos de la misma familia [20].

Estudios mas recientes se han hecho al sintetizar al galato de litio dispersando  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una solución de LiOH, con o sin 0.5% de hierro. La dispersión es secada y calentada a condiciones atmosféricas para posteriormente ser molida. Un calentamiento final se efectúa a 800 °C En estos experimentos se encontró que el galato de litio presenta propiedades luminiscentes a temperatura ambiente si es excitado con longitudes de onda lo suficientemente cortas [21], esta propiedad es aprovechada para el uso del galato de litio en lámparas luminiscentes, ya que al ser sometidos a una excitación de rayos catódicos presenta propiedades fosforescentes con un decaimiento y una emisión de luz mucho mayor que los compuestos que se encuentran disponibles comercialmente [22].

Con estos antecedentes se explicarán a continuación los fundamentos teóricos involucrados en la caracterización de las fases sintetizadas por reacción en estado sólido y por intercambio iónico (difracción de Rayos-x), así como los conceptos referentes a estos dos tipos de síntesis.

# *FUNDAMENTOS TEORICOS*

## Difracción de Rayos-x

### *Introducción:*

Los rayos-x fueron descubiertos en 1895 por el físico germano Roentgen y recibieron ese nombre debido a que su naturaleza era desconocida en ese tiempo. A diferencia de la luz ordinaria, estos rayos eran invisibles, sin embargo viajaban en línea recta y afectaban los rollos fotográficos de la misma manera que lo hacía la luz, además eran mucho más penetrantes que la luz y podían fácilmente pasar a través del cuerpo humano, madera, piezas metálicas no muy anchas y otros objetos "opacos". A pesar de que su naturaleza era desconocida los rayos-x fueron puestos inmediatamente en uso, ya que al hacerlos pasar por un cuerpo y colocando del lado posterior una placa fotográfica se obtenía una película borrosa conocida como radiografía que permitió en esa época localizar la fractura de un hueso o bien una fisura en algún material metálico, esto gracias a que las zonas menos densas del objeto dejaban pasar una cantidad mayor de la radiación-x que las zonas más densas.

No fue sino hasta el año de 1912 cuando se estableció con claridad la naturaleza de los rayos-x. En ese año el fenómeno de difracción de rayos-x en cristales fue descubierto y se estableció así un nuevo método que desde principios de siglo se ha convertido en el más importante y útil para investigar la estructura cristalina de la materia así como para su caracterización. Este descubrimiento se debió a los estudios realizados por el físico alemán von Laue, el cual propuso que si los cristales estaban compuestos por átomos regularmente espaciados que pudieran actuar como centros de dispersión para los rayos-x y que si de igual manera los rayos-x eran ondas electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente igual a la distancia interatómica en los cristales, entonces sería posible difractar rayos-x a través de los cristales. Los experimentos llevados a cabo para demostrar su hipótesis fueron hechos sobre un cristal de sulfato de cobre, el cual se sometió a un haz de rayos-x y se colocó además una placa fotográfica para registrar los rayos difractados si es que los hubiese. Estos experimentos probaron al mismo tiempo la naturaleza ondulatoria de los rayos-x y la periodicidad en el arreglo de los átomos dentro de un cristal. Estos experimentos fueron seguidos con gran interés por dos físicos ingleses, W.H. Bragg y su hijo W.L. Bragg, este último a pesar de ser extremadamente joven para esa fecha, analizó y planteó las condiciones necesarias para la difracción de una manera matemática mucho más sencilla que la formulada por Laue. Además atacó el problema de la estructura cristalina con esta nueva herramienta (difracción de rayos-x) y tiempo después resolvió las estructuras de NaCl, KCl, KBr, y KI, todos las cuales presentan la misma estructura que el cloruro de sodio. [23,24]

Actualmente nosotros sabemos que los rayos-x son radiación electromagnética de la misma naturaleza de la luz pero con una longitud de onda mucho más pequeña, que se encuentra

aproximadamente en el intervalo de  $0.5\text{-}2.5 \text{ \AA}$ , mientras que la luz visible se encuentra dentro del orden de los  $6000 \text{ \AA}$ . Por lo tanto los rayos-x ocupan una región entre los rayos gama y los rayos ultravioleta en el espectro electromagnético completo. Ver figura .2.1. [23]

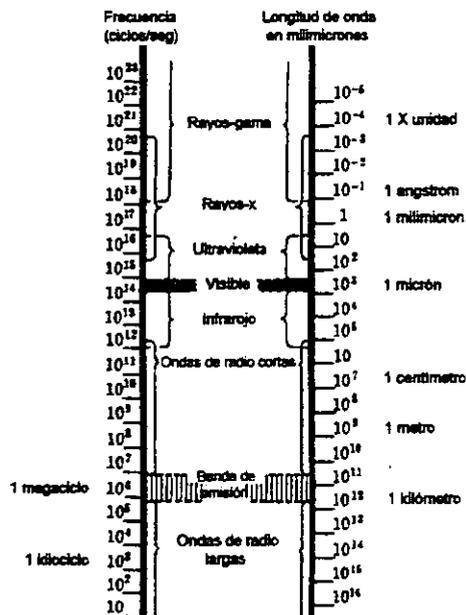


Figura 2.1 Espectro electromagnético

### *Espectro continuo:*

Los rayos-x son producidos cuando una partícula eléctricamente cargada y con la suficiente energía cinética es bruscamente desacelerada. Para este propósito se usan generalmente electrones, los cuales son producidos en un tubo de rayos-x que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje producido entre estos dos electrodos, que es del orden de algunas diezmilésimas de volts, impulsa a los electrones hacia el ánodo o blanco, los cuales golpean a este a una muy alta velocidad. Los rayos-x se producen en el mismo punto de impacto y se irradian en todas direcciones.

Para el caso particular de un tubo con un voltaje de 30,000 volts la velocidad con la que se proyectan los electrones hacia el ánodo es aproximadamente un tercio de la velocidad de la luz. La mayor parte de la energía cinética de los electrones que colisionan con el ánodo es convertida en calor, y solo menos del 1% es transformada en rayos-x. Cuando los rayos provenientes de un ánodo o blanco son analizados, se encuentra que están formados por ondas de diferente longitud y que la variación de

intensidades con la longitud de onda depende de la diferencia de potencial aplicada en el tubo de rayos-x. En la figura 2.2 se observan las diferentes curvas obtenidas. [23]

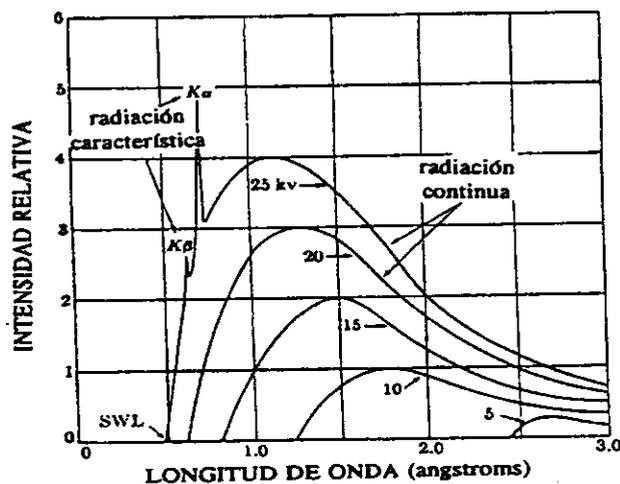


Figura 2.2 Espectro continuo de Rayos-x

Como se observa en la gráfica, la intensidad es cero hasta ciertos valores de longitud de onda y hasta el punto en que comienzan a incrementar estos valores se le conoce como *límite de longitud de onda corta* ( $\lambda_{SWL}$ ); el incremento en intensidad es muy rápido hasta llegar a un máximo y posteriormente decrece hasta hacerse asintótica a el eje de las longitudes de onda. Como se observa cuando aumenta la diferencia de potencial en el tubo, la intensidad de todos las longitudes de onda aumenta, y además tanto  $\lambda_{SWL}$  como la posición del máximo se ven desplazados a longitudes de onda mas pequeñas. La radiación representada por las curvas de un voltaje de 20 kv. o menor recibe el nombre de radiación heterocromática continua o blanca, ya que al igual que la luz blanca, esta formada por rayos de diferente longitud de onda

El espectro continuo se debe a la rápida desaceleración de los electrones golpeando a el ánodo, ya que como se mencionó anteriormente, cualquier carga desacelerada emite energía. Sin embargo no todos los electrones son desacelerados del mismo modo, ya que algunos son detenidos en un impacto y liberan toda la energía de una sola vez mientras que otros son desviados por los átomos de el blanco y pierden sucesivamente fracciones de su energía cinética total hasta que esta se agota. Aquellos electrones que son detenidos en un solo impacto darán fotones de máxima energía, por ejemplo rayos-x de mínima longitud de onda, es por eso que en la figura 2.2 las curvas son mas altas y delgadas hacia la izquierda de la gráfica debido a que el voltaje aplicado es mas alto y por lo tanto el número de fotones producidos por segundo y el promedio de energía emitida por cada fotón aumentan de igual manera. Es importante señalar que la energía total emitida por segundo también

depende del número atómico  $Z$  del ánodo, por lo que si se requiere una cantidad mayor de energía blanca es necesario usar un material pesado tal como el tungsteno como blanco y el voltaje mas alto posible. Como conclusión para diferentes materiales, mientras el número atómico  $Z$  del blanco se incrementa, la energía de las emisiones se incrementa igualmente y la longitud de onda decrece. Tabla 2.1. [25]

**Tabla 2.1 Relación Energía y  $\lambda$  para Cu y Mo.**

Líneas	Longitud de onda $\lambda(\text{Å})$	Energía (KeV)
Cu $K\alpha$	1.54178	8.04
Mo $K\alpha$	0.71069	17.44

### *Espectro característico*

Cuando el voltaje en un tubo de rayos-x es mayor que ciertos valores críticos (característicos del material del ánodo), aparecen picos de una gran intensidad a ciertos valores de longitud de onda superpuestos en el espectro continuo. Puesto que estos picos son muy estrechos y debido a que su longitud de onda es característico del material empleado como ánodo reciben el nombre de *líneas características*. Estas líneas caen dentro de diferentes grupos, nombrados como K, L, M, etc. en un orden ascendente de longitudes de onda y todas ellas juntas forman el espectro característico del metal usado como ánodo o blanco. Generalmente solo las líneas K se usan en la difracción de rayos-x, las líneas de longitudes de onda mas grandes (L, M) se absorben fácilmente. Existen muchas líneas en el grupo K, pero solo las tres mas intensas se observan en trabajos de difracción, estas son  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$ , y  $K\beta_1$ . Los componentes  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$  tiene longitudes de onda tan cercanas que no siempre se pueden resolver como líneas separadas, si se resuelven se conoce como *el doblete  $K\alpha$*  y si no se resuelven se conocen simplemente como *la línea  $K\alpha$* .

Estas líneas características se pueden observar en la figura 2.2 y debido a que el voltaje necesario para poder excitar y producir la radiación K es de 20.01 kv. para el caso del molibdeno, las líneas K no aparecen en las curvas inferiores de menor voltaje. La existencia de estas líneas provoca un gran problema en la difracción de rayos-x, ya que para la mayoría de los experimentos se requiere el uso de radiación monocromática. Un incremento en el voltaje arriba del valor crítico incrementaría la intensidad de las líneas características con respecto a el espectro continuo, pero su longitud de onda no cambiaría. Las longitudes de onda de estas líneas características para casi la mayoría de los elementos conocidos han sido medidos con precisión, principalmente por M. Siegbahn y sus asociados, los valores de longitud de onda para las líneas mas intensas de las series K y L se presentan en la tabla 2.1 [23]. Mientras que el espectro continuo se forma por la rápida

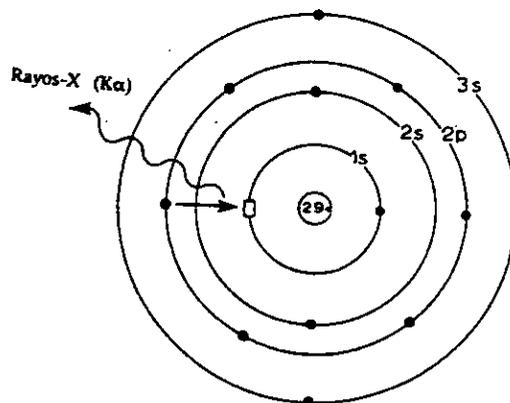
desaceleración de los electrones en el ánodo, el origen de el espectro característico recae en los átomos del material del blanco o ánodo. Para entender este fenómeno es suficiente considerar al átomo como un núcleo central rodeado por electrones que se encuentran en varias capas. Figura 2.3 [24].

**Tabla 2.2 Longitud de onda (Å) de líneas de emisión características y filtros mas comunes**

Elemento	Z	$K\alpha_2$	$K\alpha_1$	$K\beta_1$	$K\alpha'$	Filtros
Cr	24	2.29351	2.28962	2.08480	2.29092	V
Fe	26	1.93991	1.93597	1.75653	1.93728	Mn
Co	27	1.79278	1.78892	1.62075	1.79021	Fe
Cu	29	1.54433	1.54051	1.39217	1.54178	Ni
Mo	42	0.71354	0.70926	0.63225	0.71069	Zr

\* Promedio de  $\alpha_1$  y  $\alpha_2$

Si uno de los electrones que bombardean el blanco tiene suficiente energía cinética, este puede sacar un electrón de la capa K (1s) dejando a el átomo excitado en un estado alto de energía. Uno de los electrones de las capas mas externas inmediatamente ocupará esta vacancia de la capa K y entonces el átomo estará nuevamente en un estado normal de energía. La energía emitida tendrá una longitud de onda bien definida y es para este caso característica de la radiación K. Las vacancias que se encuentren en la capa K (1s) pueden llenarse por cualquier electrón proveniente de cualquiera de las capas exteriores L (2s) ó M (2p), sin embargo es mas probable que estos espacios se llenen por un electrón de la capa L, siendo esto la explicación de que la línea  $K\alpha$  sea mas intensa que la línea característica  $K\beta$ .



**Figura 2.3 Representación esquemática de la producción de Rayos-x a nivel atómico**

**Absorción:**

Cuando los rayos-x interactúan con cualquier tipo de materia, se transmiten y se absorben parcialmente. Experimentalmente se ha encontrado que la disminución en la intensidad  $I$  de un rayo que pasa a través de una sustancia homogénea es proporcional a la distancia atravesada  $x$ . Expresado en forma diferencial:

$$-\frac{dI}{I} = \mu dx$$

donde a la constante de proporcionalidad  $\mu$  se le llama *coeficiente de absorción lineal* y depende de la sustancia considerada, de su densidad y de la longitud de onda de los rayos-x. Al integrar la ecuación anterior se obtiene:

$$I_x = I_0 e^{-\mu x}$$

donde  $I_0$  es la intensidad del rayo incidente e  $I_x$  es la intensidad del rayo emitido después de pasar a través del espesor  $x$ . El coeficiente de absorción lineal  $\mu$  es proporcional a la densidad  $\rho$ , lo cual significa que la cantidad  $\mu/\rho$  es una constante del material y es independiente de su estado físico (sólido, líquido o gas). Esta constante se conoce con el nombre de *coeficiente de absorción másico* y es el que se encuentra generalmente reportado. Introduciendo este coeficiente en la ecuación anterior obtenemos la expresión que se usa más comúnmente:

$$I_x = I_0 e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho x}$$

Los rayos-x de longitud de onda corta son más penetrantes y se les llama *duros* mientras que los de longitud de onda larga se absorben fácilmente y son conocidos como *blandos*. La materia absorbe los rayos-x de dos maneras distintas, por dispersión y por absorción real y estos dos procesos juntos forman la absorción total medida por la constante  $\mu/\rho$ . La dispersión de los rayos-x por átomos es muy similar en muchos sentidos a la dispersión de la luz visible por partículas de polvo suspendidas en el aire, sin embargo este fenómeno es responsable solo en una medida muy pequeña de la radiación absorbida. Por otro lado la absorción real es causada por las transiciones electrónicas dentro de los átomos y es la causante de la mayor parte del fenómeno de absorción. [23,24]

**Filtros:**

Muchos de los experimentos de difracción de rayos-x requieren radiación muy cercana a la monocromática. Sin embargo, como ya se había mencionado anteriormente, un rayo proveniente de un tubo de rayos-x operado a un voltaje mayor que el crítico contendrá no solo la línea  $K\alpha$  (que es muy intensa), sino también la línea característica  $K\beta$  y el espectro continuo. La intensidad de estos

componentes indeseables se puede disminuir con respecto a la intensidad de la línea  $K\alpha$  al hacer pasar el rayo a través de un filtro hecho de un material, cuyo límite de absorción  $K$  se encuentre entre las longitudes de onda de  $K\alpha$  y  $K\beta$  de el metal del que está hecho el ánodo. Este material tiene un número atómico una o dos veces menor que el del ánodo. El filtro que se escoja absorberá mucho más el componente  $K\beta$  que el componente  $K\alpha$ . Este efecto se ilustra en la figura 2.4 [23] y se explica debido a la gran diferencia que existe entre los coeficientes de absorción de estas dos longitudes de onda.

Es importante mencionar que sin importar que tan grueso sea el filtro que se use, la filtración nunca es perfecta. Los materiales filtrantes son generalmente usados como láminas delgadas, sin embargo si no es posible conseguirlos de esta manera, puede utilizarse el óxido de este metal. En la tabla 2.2 anteriormente presentada se muestran los filtros que se usan mas comúnmente dependiendo del material que se emplee como ánodo

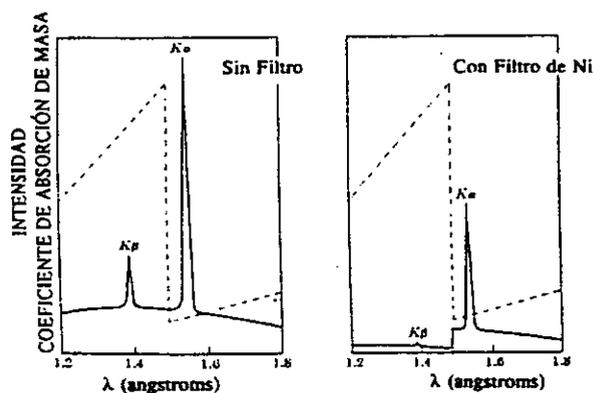


Figura 2.4 Efecto de un filtro de níquel sobre el espectro de la radiación de cobre.

### *Producción de rayos-x*

Como ya se mencionó los rayos-x se producen siempre y cuando electrones a muy alta velocidad colisionen con el ánodo o blanco metálico; para esto cualquier tubo de rayos-x debe de contener: una fuente de electrones, un acelerador de alto voltaje y un blanco o ánodo. Además, debido a que la mayor parte de la energía cinética de los electrones se convierte en calor, el ánodo debe de contar con un sistema de enfriamiento para evitar que este se funda.

Todos los tubos de rayos-x contienen dos electrodos, un ánodo (blanco) mantenido, salvo muy raras excepciones a un potencial de tierra y un cátodo mantenido a un potencial negativo muy alto, normalmente del orden de 30,000 a 50,000 volts. Los tubos de rayos-x se dividen

principalmente en dos clases, dependiendo de la manera en que los electrones se generen: *tubos de filamento*, en los cuales el flujo de electrones proviene de un filamento caliente y *tubos de gas*, en donde los electrones se producen por la ionización de una cantidad muy pequeña de gas en el tubo. Los tubos de filamento, se usan con mayor frecuencia ya que los de gas son actualmente obsoletos. Los primeros fueron inventados por Coolidge en 1913 y constan de un tubo de vidrio que se encuentra al vacío y que aísla tanto el ánodo como el cátodo al tenerlos en los extremos opuestos. El cátodo es un filamento de tungsteno y el ánodo un bloque de cobre enfriado por agua y que contiene el material seleccionado como blanco insertado en la parte final. Rodeando el filamento se encuentra una pequeña taza de metal, que se encuentra sujeta al mismo voltaje negativo que el filamento, lo que provoca que los electrones sean repelidos y lanzados a gran velocidad hacia el ánodo. Al colisionar con el ánodo los rayos-x se emiten en todas direcciones y escapan del tubo a través de dos o mas ventanas colocadas en el cuerpo del mismo. Debido a que estas ventanas deben estar sujetas al vacío existente en el tubo, y que además deben ser completamente transparentes a los rayos-x se fabrican generalmente de berilio, aluminio o bien de mica. Figura 2.5. [23]

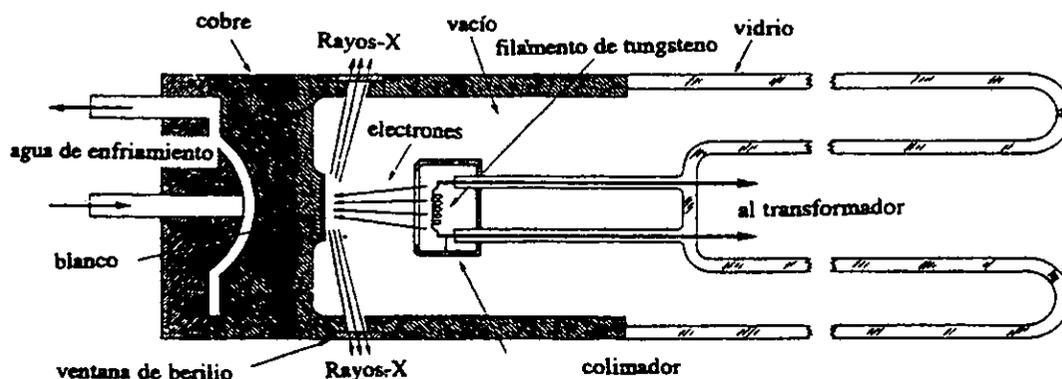


Figura 2.5 Tubo de Rayos-x

### *Detección de los rayos-x*

Los tres métodos mas usados para la detección de rayos-x son las películas fluorescentes, las películas fotográficas y los aparatos de ionización. Las pantallas fluorescentes se hacen generalmente de una capa delgada de sulfuro de Zinc que contiene trazas de níquel, colocada sobre un soporte de cartón. Esta capa bajo la acción de los rayos-x fluoresce en la región del visible, emitiendo para este caso en particular luz amarilla. El principal uso de las pantallas fluorescentes en trabajos de difracción es el de determinar la posición del haz primario cuando se ajustan los aparatos. Los rayos-x afectan las películas fotográficas casi de la misma manera que la luz visible, pero en este caso la

emulsión hecha es de un espesor mucho mayor para absorber una mayor parte de la radiación incidente (a diferencia de la pantalla fluorescente, en la cual la mayoría de los rayos difractados son tan débiles que no pueden ser detectados) y aún así solo una parte muy pequeña de la radiación absorbida es efectiva. Es por esta razón que las películas fotográficas se hacen colocando capas mas gruesas de la emulsión en ambas caras y el tamaño de grano es también mayor para incrementar la absorción total. Finalmente los aparatos de ionización miden la intensidad de los rayos-x por la cantidad de ionización que producen en un gas. Este fenómeno se lleva a cabo al hacer pasar el flujo de rayos-x a través de una cámara que contenga un gas y dos electrodos que conserven una diferencia de potencial constante entre ellos. Los electrones son atraídos hacia el ánodo y los iones positivos hacia el cátodo generándose una corriente entre estos, la cual es una medida de la intensidad de los rayos-x. Esta intensidad, medida a través de las pulsaciones de la corriente se registra y mide en un contador Geiger y en un contador proporcional.

En la actualidad se usan las pantallas fluorescentes para la detección de rayos-x solamente mientras que tanto las películas y los aparatos de ionización permiten no solo la detección sino además la medición de la intensidad.

#### ***Difracción:***

La difracción se debe principalmente a la existencia de ciertas relaciones de fase existentes entre dos o mas ondas, en las cuales una diferencia en la longitud de la trayectoria provoca defasamiento y de igual manera la introducción de diferencias de fase provoca cambios en la amplitud. Por lo tanto dos rayos están completamente en fase siempre y cuando la diferencia entre la longitud de sus trayectorias sea prácticamente cero o bien que el número de longitudes de onda sea un número entero existiendo en ese momento una interferencia constructiva y detectándose un punto de difracción. De otra forma ocurrirá una interferencia negativa y no se detectará ninguna difracción. En conclusión un rayo difractado puede definirse como un haz compuesto por un número muy grande de rayos dispersados, los cuales se refuerzan uno con el otro mutuamente.

Bragg hizo una aproximación para el fenómeno de difracción. El consideró que un cristal está formado por capas o planos, en los cuales algunos de los rayos-x se reflejan por un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia. De acuerdo a la figura 2.6 [24] los rayos 1 y 2 se reflejan por planos adyacentes, A y B, dentro del cristal y para comprobar que realmente se encuentran en fase con los rayos reflejados 1' y 2' es necesario que se cumpla lo siguiente:

El haz 22' tiene que viajar una distancia mayor ( $xyz$ ) comparado con el haz 11' y para que 1' y 2' estén en fase, la distancia  $xyz$  deberá ser igual a un número entero de longitudes de onda. Por lo

tanto la distancia perpendicular entre dos pares de planos adyacentes o la distancia interplanar  $d$  y el ángulo de incidencia o ángulo de Bragg  $\theta$ , están relacionados con la distancia  $xy$ . por:

$$xy = yz = d \operatorname{seno} \theta$$

entonces

$$xyz = 2d \operatorname{seno} \theta$$

pero

$$xyz = n\lambda$$

por lo tanto

$$\boxed{2d \operatorname{seno} \theta = n\lambda}$$

Esta última ecuación se conoce con el nombre de ley de Bragg. Las condiciones necesarias para que esta ley se cumpla son: que los rayos reflejados estén en fase y la interferencia sea constructiva, de otra manera a ángulos de incidencia diferentes a los ángulos de Bragg los rayos reflejados estarán fuera de fase y ocurrirá una interferencia destructiva o cancelación. En cristales reales, que contienen miles de planos y no solo los dos mostrados en la figura 2.6, la ley de Bragg impone una condición que restringe los ángulos en los cuales la difracción puede ocurrir. Si el ángulo incidente es incorrecto por algunas centésimas de grado la reflexión de los rayos es usualmente completa. Para un conjunto dado de planos, es posible una cantidad grande de soluciones para la ley de Bragg, para  $n = 1, 2, 3$ , etc. Sin embargo se acostumbra asignar a  $n$  el valor de 1, ya que para casos como por ejemplo  $n = 2$  la distancia interplanar se reduce a la mitad, sin embargo el número de planos en el grupo se vuelve el doble, por lo que el valor de  $n$  se conserva en 1. Es decir que  $2\lambda = 2d \operatorname{seno} \theta$  es equivalente a  $\lambda = 2(d/2) \operatorname{seno} \theta$ .

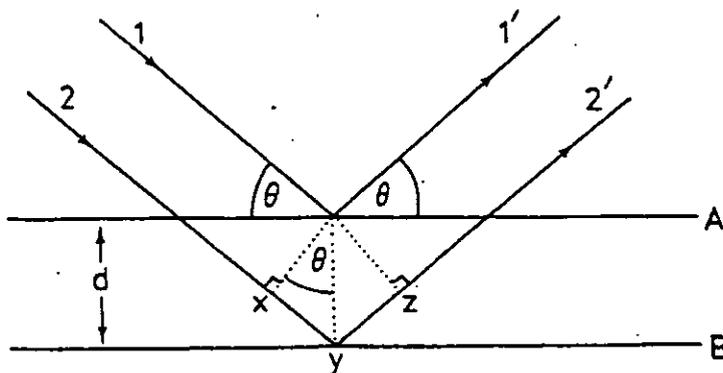


Figura 2.6 Deducción de la ley de Bragg.

Experimentalmente la ley de Bragg puede ser utilizarse de dos maneras. Al usar los rayos-x de una longitud de onda conocida y midiendo  $\theta$ , se puede determinar la distancia interplanar  $d$ , de varios planos en un cristal; esto es lo que se conoce como *análisis de estructura*. Mientras que si se usa un cristal en cuyos planos la distancia interplanar sea perfectamente conocida y midiendo el ángulo, podemos determinar la longitud de onda  $\lambda$ , y esto se conoce como espectroscopia de rayos-x.

Para un experimento de difracción se requiere principalmente de una fuente de rayos-x, la muestra a analizar y un detector que capte los rayos-x difractados. Además son tres las variables que gobiernan las diferentes técnicas de rayos-x. a) radiación: monocromática o de longitud de onda variable; b) muestra: monocristal, polvo o una pieza sólida y c) detector: contador de radiación o una película fotográfica. En la tabla 2.3 [24] se muestran las técnicas mas importantes utilizadas en la difracción de rayos-x.

Tabla 2.3 Diferentes técnicas de difracción de rayos-x

Longitud de onda	Muestra	Detector	Método
Fija	Polvo	Contador	Difractómetro
		Película	Debye-Scherrer Guinier
	Monocristal	Película	Rotación (oscilación) Weissenberg Precesión(Buerger)
		Contador	Difractómetro automático
Variable	Pieza sólida	Película	Laue

El método que se usa mas ampliamente para la caracterización de polvos policristalinos es el denominado método de polvos, en el cual el cristal a ser examinado es molido hasta obtener un polvo fino y se coloca en el paso de un haz monocromático de rayos-x. Cada partícula del polvo es un pequeño cristal orientado al azar con respecto al haz incidente. Por ejemplo, algunas de las partículas estarán correctamente orientadas, de tal manera que sus planos (100) podrán reflejar el haz incidente y de la misma manera otras partículas estarán orientadas para las reflexiones de los planos (110) y así sucesivamente. El resultado, es que cada grupo de planos en la red es capaz de difractar los rayos incidentes en el ángulo de Bragg.

El método mas moderno de difracción se conoce con el nombre de difracción, en el cual se obtienen una serie de picos sobre una gráfica en papel. Al hacer uso de esta técnica a través de un

difractómetro, se obtiene un patrón de polvos que es característico de cada compuesto y que se usa generalmente para la identificación del mismo al medir y reportar variables como la posición, la intensidad de los picos así como la distancia interplanar. Dentro de las principales aplicaciones del método de polvos podemos citar las siguientes: Caracterización de materiales a través del patrón de difracción, análisis cualitativos de fases (presencia o ausencia de fases), análisis cuantitativos de fases, refinamiento de parámetros de celda unitaria, estudio de formación de soluciones sólidas, determinación del tamaño de cristal y determinación de la estructura del cristal entre algunas otras.

### Diferentes métodos de síntesis de compuestos cerámicos

Los métodos que se mencionarán a continuación fueron desarrollados principalmente para materiales cerámicos, sin embargo pueden ser aplicables a metales y aleaciones y han sido probados a través de todo el mundo; en los Estados Unidos, Japón, Holanda, Alemania, Francia y Rusia. [38].

#### *Proceso de Sol-gel:*

Esta técnica consiste en preparar una solución coloidal de los óxidos deseados a partir de nitratos o bien otras sales. La suspensión se dispersa en la forma de gotas muy finas en la parte alta de una columna que contenga un líquido orgánico inmisible en agua y que actúe como un agente deshidratante. Este proceso produce un gel que es posteriormente sinterizado, obteniéndose compuestos con una densidad muy alta así como un alto grado de porosidad (aproximadamente del 60%), con poros muy finos que se encuentran dentro de un intervalo de 50 a 100 Å como en el caso de la alúmina.

#### *Arc plasma o síntesis por inducción:*

Se preparan por el método de Arc plasma o bien por inducción compuestos refractarios del orden de 50 a 500 Å, al introducir compuestos volátiles en el plasma. Se obtienen por este método carburos y nitruros, aunque los polvos resultantes presentan una muy baja densidad como en el caso de los carburos que llegan a ocupar un gramo de muestra en un volumen de un litro.

#### *Descomposición térmica de sales deshidratadas:*

En esta técnica, se deshidrata por diferentes métodos soluciones líquidas de los elementos metálicos deseados en el producto final (sulfatos, nitratos, oxalatos, etc.).

- Utilizando un sistema de espreas en una vasija a 150 °C o a temperaturas mayores para obtener el producto deseado directamente.
- Secando y calcinando directamente con una flama.
- Secando y precipitando con acetona.

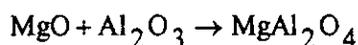
*Reacciones a alta temperatura entre polvos metálicos, óxidos y sales (reacción en estado sólido):*

Probablemente el método que comúnmente se utiliza en la preparación de sólidos policristalinos es por medio de reacciones directas en estado sólido, de una mezcla de reactivos. Estos sólidos generalmente no reaccionan a temperatura ambiente dentro de escalas de tiempo normales, por lo que se hace necesario calentarlos a altas temperaturas, generalmente entre 1000 y 1500 °C, para que las reacciones se lleven a cabo de manera aceptable. Esto muestra que tanto los factores termodinámicos como los cinéticos son importantes en las reacciones de estado sólido, ya que las consideraciones termodinámicas muestran si una reacción determinada se va a llevar a cabo al tomar en cuenta las energías libres que se encuentran involucradas, mientras que los factores cinéticos determinan el grado de avance que la reacción alcanzará.

El proceso depende de la superficie de contacto de los reactivos así como también de la estructura y los defectos de ésta. La extensión en que se lleve la formación del producto se encuentra fuertemente influenciada por el área interfacial de contacto y de la difusión a través de la capa de producto formado, esto quiere decir que se obtiene menos cantidad de producto cuando partículas de una superficie pequeña están en contacto que en el caso contrario, cuando una muestra de polvo muy fino de gran área se pone a reaccionar. La difusión de los reactivos a través de la capa del producto depende de la temperatura, defectos de la estructura de las capas de producto, presencia de impurezas y efectividad de contacto entre las partículas. En una reacción de dos sólidos para formar un producto, dos etapas se identifican generalmente; la nucleación del producto y su subsecuente crecimiento. La nucleación se facilita si existe una estructura muy similar entre el producto y al menos uno de los reactivos, debido a que esto reduce considerablemente la cantidad de reordenamiento estructural que es necesaria para que la formación del núcleo ocurra, esto implica que hay que vencer la siguientes dificultades:

- a) Diferencia en la estructura cristalina entre los reactivos y el producto.
- b) El rompimiento de los enlaces para formar otros nuevos.

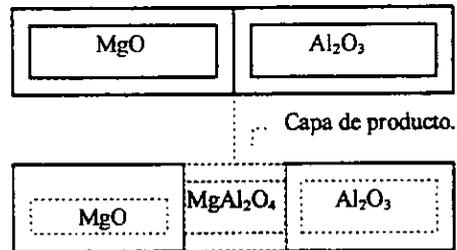
Posteriormente viene el crecimiento del núcleo que va aumentando por difusión de los iones involucrados. Como ejemplo ilustrativo, se cita la siguiente reacción:



La evolución de esta reacción se observa en la figura 2.7 en donde se va formando una capa de producto de espesor  $x$ :

Durante la reacción, a medida que aumenta el espesor  $x$  de la nueva interfase de producto formado, la difusión de los iones  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Al}^{3+}$  se dificulta gradualmente y por tanto, la formación de producto ocurre más lentamente conforme crece el espesor de la capa del mismo. La química del

estado sólido, estudia la síntesis, estructura y propiedades de los sólidos. Como tal, el progreso de esta área depende crucialmente de la síntesis de nuevos sólidos que posean estructuras no usuales y propiedades diferentes.



**Figura 2.7** Reacción esquemática por difusión de cationes en cristales simples

Se pueden distinguir cuatro categorías en la preparación de sólidos, dependiendo de los propósitos que se persigan:

- a) Preparación de sólidos conocidos de calidad específica, cantidad, cristalinidad, forma, etc.
- b) Preparación de una serie de compuestos para estudiar alguna propiedad específica.
- c) Preparación de compuestos desconocidos de una clase relacionada estructuralmente con el propósito de extender y extrapolar las relaciones propiedad/estructura.
- d) Síntesis de una clase completamente nueva de compuestos.

La preparación de sólidos no es un campo aislado de actividad; los esfuerzos en la química preparativa del estado sólido serán recompensados cuando haya una interacción cercana entre la preparación, caracterización y evaluación de propiedades.

Recientemente se han ido descubriendo nuevos métodos de síntesis, que permiten la elaboración de compuestos conocidos a temperaturas menores que en los métodos convencionales, empleando también menores tiempos de reacción. Esto no sólo ha permitido encontrar nuevas rutas de síntesis sino que también se han descubierto nuevas fases que no se pueden obtener mediante el uso de los métodos convencionales [27].

Entre las rutas alternativas, se encuentran los siguientes tres métodos, los cuales toman en cuenta el conocimiento de la química estructural y la reactividad de los sólidos involucrados [28]:

- 1) Método precursor
- 2) Métodos basados en reacciones de oxidación-reducción.

### 3) Reacciones de intercambio iónico.

La característica de estos tres métodos es que la síntesis se alcanza a temperaturas menores y los productos obtenidos están tan finamente divididos que poseen una gran área de contacto. Es de gran importancia mencionar que a temperaturas considerablemente menores que las temperaturas de sinterizado de sólidos, las características esenciales de la estructura original se conservan con un mínimo de reorganización. La síntesis por métodos oxidación-reducción, y de intercambio iónico dan a menudo fases metaestables que no se pueden obtener por los métodos convencionales.

#### *Método de intercambio iónico*

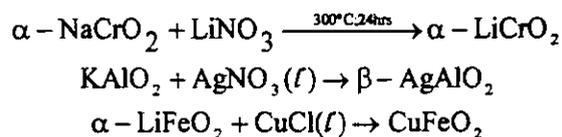
Un gran número de sólidos inorgánicos tienen estructuras formadas en capas o mallas de tres dimensiones que muestran un rápido transporte catiónico. Como por ejemplo, las alúminas de sodio; los iones sodio en estos sólidos se mueven rápidamente en las capas y crean un cierto número de vacancias, lo que facilita el transporte iónico. Los coeficientes de difusión son del orden de  $10^{-7}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$ . Los conductores catiónicos rápidos como las alúminas, son buenos intercambiadores de iones.

El intercambio se puede llevar a cabo fácilmente a temperaturas ambiente, en soluciones acuosas ó a las condiciones de temperatura que existen dentro de una sal fundida. El intercambio iónico en sólidos inorgánicos es un fenómeno general y no sólo se restringe a conductores iónicos rápidos. Se sabe que el intercambio iónico puede ocurrir aún a coeficientes de difusión tan bajos como  $10^{-12}$   $\text{cm}^2/\text{seg}$ , a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización de los sólidos. No se requieren grandes concentraciones de vacancias para el intercambio iónico, éste ocurre con rapidez considerable aún en sólidos estequiométricos.

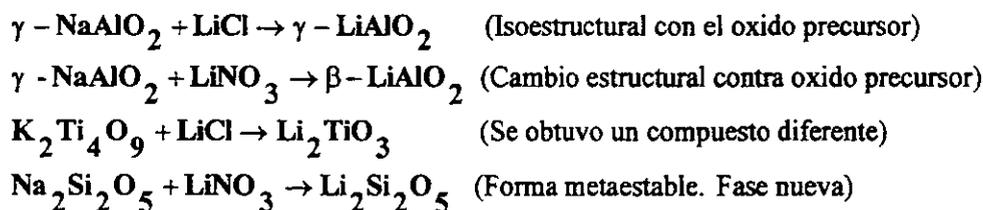
La importancia del intercambio iónico radica en el hecho de que cuando éste se lleva a cabo a temperaturas muy por debajo de la temperatura de sinterización, el esqueleto de la red no se altera substancialmente durante el intercambio iónico; esto permite la preparación de fases metaestables que no se pueden preparar usando métodos que involucren altas temperaturas.

Existe una variedad de óxidos metálicos que presentan intercambio iónico en solución a temperatura ambiente ó a las condiciones de temperatura dentro de una sal fundida para producir nuevas fases. Por ejemplo al sumergir  $\beta$ -alumina en una sal fundida, aproximadamente a  $300^\circ\text{C}$  es posible intercambiar iones sodio por una gran cantidad de cationes como  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Ga}^+$ , etc., dependiendo de la sal que se use para el intercambio. En estudios recientes se ha encontrado que es posible intercambiar cationes divalentes como  $\text{Ca}^{2+}$ , aunque reemplazando cada  $\text{Ca}^{2+}$  por dos iones  $\text{Na}^+$  para mantener así la electronegatividad. [24]

Ejemplos de reacciones de intercambio iónico:



El esqueleto de la red se mantiene durante el intercambio iónico, excepto para cambios que requieren reacomodar la estructura para determinado ión entrante de distinta valencia del que sale. En trabajos mas recientes se reporta que al utilizar el método de intercambio iónico es posible obtener nuevas fases metaestables que no se pueden preparar por el método de reacción directa, obtener polimorfos que se habian obtenido a altas presiones atmosféricas, así como obtuvieron sólidos con arreglos estructurales diferentes a los de los compuestos precursores. Algunos ejemplos se citan a continuación: [29]



Estos resultados abren toda una gama de posibilidades de estudio para las reacciones de intercambio iónico.

*TECNICA EXPERIMENTAL*

**Método de Síntesis****Síntesis de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>**

La síntesis de los óxidos precursores, obtenidos en forma de polvos se llevó a cabo por reacción en estado sólido, de acuerdo a el siguiente procedimiento.

Como reactivos iniciales se usaron Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Baker Reagent 99.7%) y Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich 99.99%), los cuales se secaron en una parrilla eléctrica por un periodo de 6 horas a una temperatura de 150 °C aprox., eliminando así la humedad de los mismos. Para llevar a cabo las reacciones se mezclaron tanto el carbonato como el óxido en las proporciones estequiométricas correctas, siendo para cada una de las síntesis ( $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>) una cantidad de mezcla aproximada de 10 g. En un mortero de ágata se llevaron a cabo las mezclas, agregando acetona (J.T. Baker grado reactivo) con el objeto de formar una suspensión y facilitar el mejor mezclado de los reactivos mediante una agitación constante hasta la total evaporación de la acetona. Posteriormente se trasladó la mezcla a un crisol de platino, el cual debe estar completamente limpio (se limpian con ácido fluorhídrico) y se colocó el mismo en una mufla eléctrica (Thermolyne con controlador de temperatura) controlando la temperatura  $\pm 10$  °C, a 700 °C por un periodo de un día para eliminar CO<sub>2</sub> y así asegurar que la reacción se llevara a cabo solo entre los óxidos correspondientes

Para obtener las fases totalmente puras de ambos compuestos:  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>, fueron necesarios los siguientes tiempos así como las temperaturas de reacción que a continuación se mencionan en la tabla 3.1:

**Tabla 3.1 Condiciones de reacción para la obtención de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>**

Fase	Temperatura de reacción (°C)	Tiempo de reacción	Condiciones especiales
$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	900	1 día	Enfriamiento lento hasta temperatura ambiente
$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	1050	6 días	Enfriamiento brusco en hielo

Ambas reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica, sin embargo para el caso de la síntesis de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> el enfriamiento de la muestra, una vez terminado el tiempo de reacción ya mencionado, se realizó bajando lentamente la temperatura de la mufla, hasta llegar aproximadamente a temperatura ambiente. En el caso de la síntesis de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> fue mas complicado encontrar las

condiciones de reacción mas adecuadas, ya que una vez conocida la temperatura a la cual se da el cambio de fase (900 °C) era necesario “atrapar” esta fase estable a alta temperatura realizando un enfriamiento brusco. Después de varios intentos se encontró que una temperatura adecuada era 1050 °C (antes de esta temperatura se obtuvieron mezclas de las dos fases). Se utilizó una cantidad apreciable de hielo disuelto en poca agua sumergiendo el crisol hasta que este enfriara completamente. Siguiendo este procedimiento se obtuvo la fase  $\gamma$  pura. Tanto el galato de sodio fase  $\beta$  como la fase  $\gamma$  constituyeron la materia prima para la síntesis de  $\text{LiGaO}_2$  por reacción de intercambio iónico.

### *Síntesis de $\text{LiGaO}_2$ por intercambio iónico*

Una vez sintetizados y bien caracterizados los óxidos precursores  $\beta\text{-NaGaO}_2$  y  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  se hicieron pastillas de estos para facilitar su manejo. Se seleccionaron las sales de Litio con las que se llevaron a cabo las reacciones de intercambio iónico. Tabla 3.2

**Tabla 3.2. Temperatura de fusión**

Sal	Punto de fusión (°C)
LiCl	614
$\text{LiNO}_3$	261

Las pastillas de galato de sodio fueron colocadas en un crisol de platino y se cubrieron con la sal correspondiente; la mezcla se introdujo en una mufla eléctrica (Thermolyne), tomando la precaución de tapar el crisol con una lámina de platino para evitar que la sal se evapore, a una temperatura ligeramente por encima de la temperatura de fusión de la sal, siendo de 300 °C para el intercambio con Nitrato de Litio y a 700 °C para el Cloruro de Litio. Las reacciones de intercambio iónico se efectuaron a diferentes tiempos de reacción, que iban desde unos minutos hasta días, con la finalidad de seguir el avance de la reacción, de medir el tamaño de los cristales y de realizar el estudio de activación neutrónica.

### Difracción de Rayos-x

La técnica de difracción de Rayos-x por el método de polvos se utilizó en este trabajo para la determinación de:

***Identificación de los productos de reacción:***

En este caso todos los productos obtenidos, tanto en las reacciones efectuadas por estado sólido como las que se realizaron por intercambio iónico, se molian y pulverizaban en un mortero de ágata para después colocarlos mediante presión en un portamuestras de vidrio. Una vez montada la muestra es colocada dentro de el difractómetro y sometida a un haz monocromático de Rayos-x que interactúa con la muestra. Es muy importante señalar que tanto el molido de la muestra como la posterior colocación por presión son muy importantes, ya que al pulverizar finamente y evitar demasiada fricción al momento de montar, se logra idealmente que existan cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles (por ende los diferentes planos de la red), evitándose así la orientación preferencial y asegurando que al menos algunos cristales estarán orientados en el ángulo de Bragg ( $\theta$ ), obteniendo la difracción para estos cristales y planos. El equipo de difracción utilizado fue un difractómetro Siemens D5000 con radiación de  $\text{Cu}_{K\alpha}$  y con un filtro de Ni. El detector del equipo registra los rayos difractados y los transforma en pulsos eléctricos, generándose con estos datos y la ayuda del software de una computadora un patrón de difracción, es decir gráficas de intensidad relativa en función de el ángulo  $2\theta$ .

Toda vez que se ha obtenido este patrón, se compara con el Powder Diffraction File, que es elaborado por la "JCPDS" (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA) el cual contiene los patrones de polvos de una enorme cantidad de compuestos perfectamente caracterizados y que además aumentan año con año; proporcionando información de la distancia interplanar  $d$  con sus picos mas intensos en forma decreciente, intensidades relativas, índices de Miller, etc. Las condiciones de medición empleadas fueron: intervalo en  $2\theta = 2^\circ-70^\circ$ , un paso angular de  $0.01^\circ$  y un tiempo de conteo de 0.3 segundos.

***Medición de tamaño de cristal o de grano***

Para la medición de el tamaño del cristal, así como para el análisis por activación neutrónica fue necesario separar el  $\text{LiGaO}_2$  de la mezcla de reacción, aprovechando la diferencia en solubilidad de los compuestos en agua, tal como se observa en la tabla 3.3. [30]

Como se puede observar todos las sales empleadas y las que se forman como producto de la reacción son solubles en agua, en el caso del  $\text{LiGaO}_2$  su solubilidad es menor que el resto, por lo que la técnica que se empleó para su separación fue la siguiente. Una vez terminado el tiempo de reacción para cada una de las muestras se retira el crisol de la mufla y se deja enfriar a temperatura ambiente, posteriormente se agrega agua desionizada en cantidad suficiente para disolver las sales presentes y se filtra la solución en papel filtro (Whatman® No 5), agregando mas agua para "lavar" perfectamente la muestra. Como paso final se seca el papel filtro con la muestra ya lavada en una

parrilla eléctrica a una temperatura de aproximadamente 150 °C y se caracteriza la misma por la técnica de difracción de rayos-x.

**Tabla 3.3. Solubilidad sales empleadas**

Compuesto	Solubilidad
LiNO <sub>3</sub>	50 g/100 ml H <sub>2</sub> O
LiCl	77 g/100 ml H <sub>2</sub> O
NaCl	~ 100 g/100 ml H <sub>2</sub> O
NaNO <sub>3</sub>	~ 100 g/100 ml H <sub>2</sub> O
NaGaO <sub>2</sub>	~ 100 g/100 ml H <sub>2</sub> O
LiGaO <sub>2</sub>	85 g/100 ml H <sub>2</sub> O

Una vez obtenido el galato de Litio (JCPDS 23-359), se seleccionaron tres máximos de difracción para asegurar que se cubrieran con estos las tres direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , y observar el crecimiento del cristal en las mismas a diferentes tiempos de reacción. Los máximos seleccionados y las condiciones de medición utilizadas se presentan en la tabla 3.4

Para determinar el tamaño de cristal se usó la relación propuesta por Scherrer [31] la cual está basada en la longitud de onda  $\lambda$  y el ángulo de difracción  $\theta$  como se presenta a continuación:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

en donde  $D$  es el tamaño medio del cristal,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $K$  se conoce como el factor de figura y generalmente tiene un valor de 0.9 [32] y  $\beta$  que es un número que se obtiene de  $(B-b)$ . En donde  $B$  es el ancho medio de pico de la muestra problema y  $b$  es el ancho medio de pico de un estándar. El estándar utilizado para este experimento fue Silicio y era condición indispensable medirlo a las mismas condiciones que las muestras problema, además de que se necesitaba escoger un máximo de difracción que se encontrara lo suficientemente cerca de los máximos medidos en las muestras para garantizar un mejor resultado.

El ancho medio de los máximos de difracción en las muestras medidas, se obtuvo utilizando el programa PROFILE FITTING [33] que es parte del paquete DIFRAC/AT [34]. Este programa mediante técnicas de ajuste principalmente de mínimos cuadrados, ajusta analíticamente los datos medidos. Fue necesario utilizar este programa, debido a que al medir los picos de los planos 200 y 002 se medía al mismo tiempo otro máximo de difracción que se encontraba muy cercano a ellos y que principalmente a tiempos cortos de reacción no se encontraba bien definido y en la mayoría de los

casos aparecía como un solo máximo de difracción. Al utilizar el programa PROFILE FITTING [33] se resuelve el problema de los máximos de difracción que no se encuentran bien definidos ya que proporciona información sobre la contribución de cada uno de los picos que puedan estar presentes, así como el ángulo de Bragg  $\theta$  en el cual se encontraban y por supuesto el ancho medio del pico que era la variable que nos interesaba para el posterior cálculo del tamaño de cristal. Estas mediciones se efectuaron para los intercambios hechos con el cloruro y con el nitrato respectivamente con el objeto de investigar como influía la temperatura usada en cada caso (700 y 300° C respectivamente) en el tamaño del cristal a tiempos iguales de reacción.

Tabla 3.4 Máximos de difracción seleccionados para tamaño de cristal

2 $\theta$	Intensidad	h k l	Condiciones de medición		
			Intervalo en 2 $\theta$	Paso angular	Tiempo de conteo
33.114	25	2 0 0	32-33.8	0.02	6.0 s
35.773	45	0 0 2	35.2-36.8	0.02	6.0 s
57.754	10	0 4 0	57.4-58.2	0.02	10.0 s

#### *Avance de reacción*

En esta parte de la técnica experimental se pretendió como primer paso llevar a cabo un análisis cualitativo de fases, realizando lo anterior con el objeto de identificar los compuestos presentes de los productos obtenidos después de diferentes tiempos de reacción, que iban desde solo algunos minutos (el menor tiempo de reacción que podía obtenerse dependía de la sal empleada ya que la reacción no se llevaba a cabo hasta que la sal se fundiera y como las reacciones con cloruro y nitrato de litio respectivamente se llevaban a cabo a diferentes temperaturas, este tiempo era diferente), hasta un periodo de alguno días, en los cuales se lograba que la cristalinidad mejorara substancialmente. Posteriormente se pensaba realizar un análisis cualitativo para determinar como aumentaban o bien como disminuían tanto los productos de la reacción como los reactivos y así tener completo el esquema de avance de la reacción de intercambio iónico.

Debido a que se necesitaba tener todos los compuestos presentes para determinar cuales se encontraban al término de cada tiempo de reacción estipulado, el lavado de la muestra que se realizó tanto para la determinación del tamaño de cristal y el análisis por activación neutrónica tuvo que ser eliminado. De esta manera la mezcla reaccionante se dejaba enfriar a temperatura ambiente. Sin embargo, dado que la sal se fundía para llevar a cabo la reacción la mezcla se adhería a las paredes del crisol y resultaba complicada su separación y posterior molienda. Además otra dificultad importante con la que se trabajó, fue que la muestra se hidrataba rápidamente debido a la presencia tanto del cloruro como del nitrato de litio respectivamente que a temperatura y presión ambiente

captan mucha agua. Para determinar las fases presentes, se realizó un análisis utilizando la técnica de difracción de rayos-x, el cual se basa en los siguientes principios básicos:

- 1) El cuadro de difracción o sea la posición de los máximos y su intensidad relativa en el difractograma es una característica de cada compuesto y esta presente en el cuadro de difracción obtenido de la mezcla de varias fases independientemente de la presencia de otras  $n$  fases.
- 2) Las intensidades de los máximos de difracción en una primera aproximación son proporcionales a las concentraciones de las fases en la mezcla.

Las condiciones de medición usadas fueron las mismas que para la identificación de los compuestos, es decir se midió en un intervalo en  $2\theta$  desde  $2^\circ$  hasta  $70^\circ$ , un paso angular de  $0.01^\circ$  y un tiempo de conteo de 0.3 segundos.

### Medición de Densidad

#### *Densidad experimental*

El valor experimental de la densidad de el óxido  $\text{NaGaO}_2$  se determinó con un picnómetro marca Pyrex de 10 ml. Como primer paso se pesó el picnómetro vacío, teniendo especial atención en que este estuviera perfectamente limpio y seco, este procedimiento se realizó varias veces hasta obtener un peso constante, luego se llenó el picnómetro hasta el comienzo de el esmeril con el líquido de desplazamiento, que para el caso de esta medición fue tetracloruro de carbono (J.T. Baker 'PHOTREX'<sup>®</sup> Reagent for Spectrophotometry). Al momento de colocar el tapón es importante que el líquido de desplazamiento cubra el canal capilar de el tapón y que no lo sobrepase y una vez logrado esto se registra el peso que proporcione la balanza analítica. Posteriormente se toma otra vez el peso, pero esta vez de el picnómetro con la muestra problema finamente molida en un mortero de ágata y en una cantidad suficiente (aproximadamente que llene la mitad de el picnómetro). Como siguiente paso a la muestra que ha sido colocada previamente en el picnómetro, se le agrega el líquido de desplazamiento y se extrae el aire ocluido en la superficie de las partículas con una bomba de vacío. En el momento en que no se observa mas la producción de burbujas se suspende el vacío y se espera el tiempo necesario a que el  $\text{CCl}_4$  equilibre su temperatura con el medio ambiente. Una vez que esto sucede se vuelve a aforar el picnómetro hasta cubrir el canal del tapón y se registra el peso. Como ya se mencionó anteriormente el peso en cada uno de los pasos se registró varias veces y al final se calculó un promedio para así minimizar el error experimental, ya que el  $\text{CCl}_4$  se evapora rápidamente y con ello la exactitud en la pesada disminuye. Con los datos obtenidos se calculó la densidad experimental con las relaciones siguientes:

$$V_1 = \frac{A}{\rho_{\text{CCl}_4}}$$

en donde A es la masa del picnómetro con  $\text{CCl}_4$ .

$$V_2 = \frac{B - C}{\rho_{\text{CCl}_4}}$$

en donde B es la masa del picnómetro con la muestra problema y  $\text{CCl}_4$  y C es la masa de la muestra problema (obtenida al restar los pesos ya registrados de el picnómetro vacío y el picnómetro con muestra problema). Para ambos casos el valor de la densidad de el  $\text{CCl}_4$  que se utilizó fue de  $1.584 \text{ g/cm}^3$ .

$$\rho_{\text{exp.}} = \frac{C}{V_1 - V_2} = \frac{\text{Masa muestra}}{\text{Vol. muestra}}$$

#### *Densidad teórica*

Se comparó la densidad experimental obtenida con la calculada esperando que no existiera una diferencia mayor del 1% entre ambos valores obtenidos Para calcular la densidad teórica se usaron los datos que se obtuvieron en la determinación de los parámetros de la celda según la siguiente relación:

$$\rho_{\text{teo.}} = \frac{\text{FW} * Z * 1.66}{V}$$

en donde FW es el peso molecular de la muestra, Z es el número de unidades formulares por celda (tomado de las tablas internacionales isoestructural) y V es el volumen de la celda, que es obtenido de igual manera de los parámetros de la celda.

#### Determinación de parámetros de celda

Mediante el método de polvos se pueden llevar a cabo la adjudicación de los índices de Miller a las reflexiones de rayos-x en los planos cristalográficos y la determinación precisa de los parámetros de la celda unitaria. Esta tarea se hace con relativa facilidad cuando el sistema cristalino al que pertenece la muestra es de alta simetría, pero se vuelve tedioso y complejo a medida que la misma disminuye.

Actualmente y gracias al desarrollo de las técnicas de computación se cuenta con programas de cómputo matemático que han incrementado notablemente las posibilidades de este método en cuanto a la caracterización cristalográfica, disminuyendo el tiempo de cálculo y haciendo esta labor mas sencilla. Entre los métodos mas usados para la asignación automática de índices de Miller se cuenta con los programas: TREOR [35], DICVOL, ITO/VISSER y TAUPIN.

Dentro de los programas anteriores, el TREOR es un método matemático de prueba y error que permite a partir de un patrón de difracción obtenido por el método de polvos, calcular los parámetros lineales y angulares de la celda unitaria así como los índices de Miller para cada reflexión. Para el cálculo se introducen los valores de las distancias interplanares  $2\theta$  con sus correspondientes intensidades relativas de al menos las primeras 25 líneas medidas con la mayor exactitud posible. Si se encuentra una solución, el programa finaliza con los datos correspondientes a los índices para cada reflexión, una celda reducida y una celda convencional, los cuales se almacenan en un archivo de salida.

Una vez se han asignado los índices de Miller al patrón de polvos, se puede proceder al cálculo preciso de los parámetros de la celda unitaria y sus respectivos errores. Las trazas isomórficas presentes en los cristales de muchas sustancias naturales y sintéticas influyen notablemente en sus propiedades y ocasionan tensiones internas, dislocaciones, etc., que unidas a factores físicos, geométricos e instrumentales, causan pequeñas desviaciones de los parámetros de la red que en trabajos de alta precisión deben ser corregidas. Por otra parte se deben considerar los errores sistemáticos y casuales tales como la absorción, la refracción, la variación de la temperatura, la dispersión longitudinal y vertical del haz incidente, errores casuales así como los particulares con el difractómetro. Existen múltiples algoritmos matemáticos para realizar estos cálculos, entre los que se cuentan los programas PARAMETRO y LSUCRI [36], los datos de entrada incluyen los índices de Miller de las reflexiones seleccionadas, sus correspondientes valores angulares o de distancias interplanares y un conjunto de constantes que permiten realizar el cálculo preciso de los parámetros directos y recíprocos de la red y sus desviaciones medias.

En esta tesis se determinaron experimentalmente los parámetros de celda a, b, c y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  para el compuesto  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>, así como también se asignaron los índices de Miller a cada uno de los máximos de difracción encontrados con el objeto de saber a que plano pertenecen. Los datos experimentales necesarios (distancias interplanares ó valores de  $2\theta$  con sus respectivas intensidades relativas de al menos las 25 primeras reflexiones) fueron recolectados del patrón de difracción de la muestra obtenido por el método de polvos en el Difractómetro D-5000, el cual operó con un monocromador de grafito y un contador proporcional, se trabajó con condiciones diferentes a las utilizadas en la identificación de los compuestos sintetizados, ya que se requería de una medición de

las posiciones de los máximos de difracción mas precisa y que además se encontraran bien definidos en el difractograma. Para este efecto se utilizó en el tubo de Cu un voltaje de 35 kv. y 30 ma., un tamaño de paso angular de  $0.02^\circ$  en el intervalo de 2 a  $130^\circ$  y un tiempo de medición de 7 s. Se utilizó como estándar externo Si ( $a=5.4306(4) \text{ \AA}$ ) medido exactamente a las mismas condiciones de la muestra, la radiación  $K_{\alpha 2}$  fue eliminada antes de medir los datos de  $2\theta$  e intensidad.

Se utilizó como modelo el compuesto  $\text{Na}_{1.90}\text{Zn}_{0.25}\text{Ge}_{1.75}\text{O}_4$  (JCPDS 37-256) [37,38,39,40] que presenta un patrón de difracción similar a el galato de sodio, realizándose la determinación de los parámetros de celda con el programa TREOR [35] al cual se le suministran los datos obtenidos por el método de polvos del DIFFRAC/AT [34]. Una vez obtenidos los parámetros de la celda se introdujeron estos para su optimización en el programa LSUCRI [36] el cual mediante un ajuste de mínimos cuadrados proporciona los parámetros de celda y además los índices de Miller para cada uno de los máximos de difracción, que para este caso particular fueron los 37 primeros del patrón de difracción obtenido.

Finalmente se realizó una prueba con el programa NBS\*AIDS83 [41], el cual es un programa que sirve para hacer una evaluación de los parámetros cristalográficos obtenidos, a través de unos parámetros que son conocidos como figuras de mérito y que internacionalmente se aceptan cuando tienen un valor mayor de veinte.

### Análisis por activación neutrónica

La siguiente parte del procedimiento experimental se llevó a cabo en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

El análisis por activación neutrónica es una de las técnicas mas recientes en el estudio multielemental de los materiales. Generalmente, su alta sensibilidad la hace la técnica de mayor eficacia en cuanto a la detección de ciertos elementos hasta en una proporción de algunas partes por billón. La técnica de análisis por activación neutrónica se realizó con el objeto de determinar si después de los diferentes tiempos de reacción llevados a cabo y del posterior lavado de las muestras aún quedaba en las mismas sodio en su estructura, que probablemente no se había intercambiado durante la reacción, o bien, que el lavado hecho sobre las muestras una vez terminado el tiempo de reacción, no había sido lo eficiente que debería haber sido y por este motivo se pudieran apreciar todavía trazas de los reactivos iniciales. Es por estos motivos, que este estudio sirvió como parámetro para determinar la pureza con que se obtuvo el compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$  después del proceso de reacción y posterior separación.

La técnica de análisis por activación neutrónica se basa en hacer interactuar una muestra con un haz de neutrones producidos por un reactor nuclear, con lo que se obtiene isótopos radioactivos a partir de isótopos estables [42] como producto de las reacciones que se llevan a cabo y una vez formado el nuevo núcleo radioactivo se puede identificar por medio de sus propiedades nucleares. Tal es el caso del  $^{23}\text{Na}$  y del  $^{71}\text{Ga}$  que fueron identificados en este trabajo, los cuales al capturar un neutrón llevan a cabo las siguientes reacciones nucleares.



el  $^{24}\text{Na}$  tiene una vida media  $t_{1/2}=14.96$  horas y una energía  $\gamma$  de 1369 KeV, por otra parte el  $^{72}\text{Ga}$  tiene una vida media  $t_{1/2}=14.12$  horas y una energía  $\gamma$  de 835 KeV y es gracias al conocimiento de estas propiedades que se puede cuantificar el sodio y el galio presente en las muestras de interés en base a un patrón de concentración conocida.

La técnica experimental constó de los siguientes pasos. Es necesario secar las muestras así como los patrones por un periodo de 24 horas con el objeto de retirar en su totalidad el agua que estos pudieran capturar. Los patrones utilizados para la detección de sodio y galio en las muestras fueron carbonato de sodio y el óxido de galio respectivamente. Una vez secada la muestra se tomaba una pequeña porción del orden de solo algunos miligramos y se colocaban en viales construidos especialmente para ser introducidos al reactor nuclear, es importante señalar que la cantidad de muestra irradiada es muy pequeña, sin embargo la determinación del peso de la misma debe ser hecho de manera muy rigurosa en una balanza analítica de alta precisión, ya que los cálculos posteriores se basan en gran parte en la determinación del peso de las muestras y patrones irradiados. Después de colocar las muestras en los viales correspondientes estos últimos se sellan con calor y se colocan cada uno en bolsitas de plástico que de igual manera se sellaron con calor.

Para introducir los viales al reactor nuclear es necesario colocarlos en contenedores especiales que reciben el nombre de rabbits, ya que para que las muestras lleguen hasta el reactor es necesario mandarlas a través de un sistema de vacío. En cada rabbit caben como máximo cuatro viales, sin embargo para este trabajo solo se colocaron tres viales en cada rabbit, es decir en cada contenedor se tenía la muestra problema ( $\beta\text{-LiGaO}_2$ ) y los dos patrones para la determinación del sodio y el galio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ); cada una de las muestras tuvo que ser tratada de la misma manera debido a que cada que se introduce una muestra al reactor las condiciones de operación cambian y esto hace imposible la medición de los patrones una sola vez. Una vez en el reactor las muestras se irradian por un periodo de 15 segundos y se retiran a través del mismo sistema de vacío. Las muestras irradiadas se manipulan con todo y el vial, tomando todas las precauciones señaladas en el manejo de material radioactivo.

El reactor nuclear Triga Mark III del Instituto de Investigaciones Nucleares es un reactor de investigación de tipo piscina, enfriado con agua y moderado con hidruro de zirconio. En el se utiliza uranio enriquecido de  $^{235}\text{U}$  al 20% y al 70% como combustible. Este reactor se opera normalmente con una potencia de 1 MW y puede ser pulsado para liberar, en forma súbita, una cantidad de energía el orden de 23 MW/s. En el núcleo del reactor se dispone de neutrones térmicos con un flujo aproximado de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>s durante su operación a 1 MW de potencia y con un flujo alrededor de  $10^{16}$  n/cm<sup>2</sup>s durante su operación pulsada. [43]

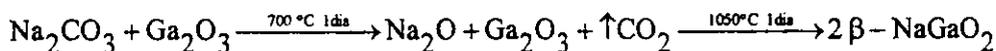
El tiempo de decaimiento de las muestras se monitorea por un periodo de aproximadamente 24 horas, realizando el conteo de la radioactividad por un aparato que consta básicamente de un detector de radiación, una fuente de voltaje, un amplificador de señales que se generan en el detector, y un equipo analizador que clasifica estas señales en función de su energía y de una unidad de lectura, ya sea un graficador o un impresor [44]. En este caso se utilizó un detector sólido de germanio hiperpuro conectado a un analizador de pulso de 4096 canales.

Una vez terminado el conteo de las muestras, se almacenan estas en un contenedor de plástico, para su posterior desecho. Es importante señalar que en esta técnica el límite de sensibilidad varía con el elemento a determinar y también con el tamaño de la muestra.

# RESULTADOS

Estudio de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>

El galato de sodio que se usó como materia prima para las reacciones de intercambio iónico, se sintetizó por reacción en estado sólido y se caracterizó por difracción de rayos-x a través del método de polvos. En el presente trabajo se encontraron dos polimorfos, que se identificaron como  $\beta$  y  $\gamma$  galato de sodio. El compuesto  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> se obtuvo 1050 °C realizando un enfriamiento lento hasta temperatura ambiente y presión atmosférica bajo el siguiente esquema de reacción:



Este compuesto es estable a bajas temperaturas y en trabajos anteriores [4,7] ha sido previamente estudiado, encontrándose en el estudio cristalográfico que presenta una celda unitaria de tipo ortorrómbico, grupo espacial Pna2 y cuyos parámetros de celda son:  $a_0=5.498 \text{ \AA}$ ,  $b_0=7.206 \text{ \AA}$  y  $c_0=5.298 \text{ \AA}$ . El patrón de difracción obtenido para el  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> se presenta en la figura 4.1. En el anexo página 80 se presenta una figura de la estructura del compuesto  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>.

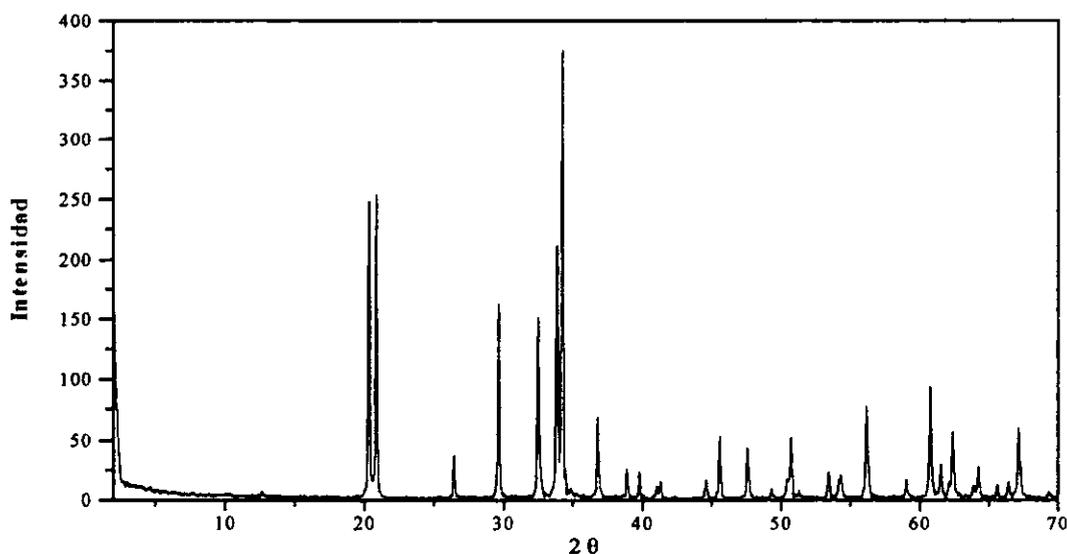
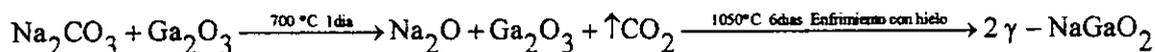


Figura 4.1 Patrón de difracción del compuesto  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>

De igual manera, por reacción en estado sólido se sintetizó la fase  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>. Este polimorfo no pudo ser identificado en la base de datos de la JCPDS por no encontrarse en la misma, por lo que se procedió a una búsqueda bibliográfica con el objeto de saber si ya estaba reportada o existía un estudio anterior. Después de esto se concluyó que se trataba de una nueva fase, lo que dio lugar a un estudio de las características cristalográficas del mismo. Se encontró que esta fase es estable a altas temperaturas, ya que para obtener el compuesto puro es necesario realizar un enfriamiento brusco,

con lo que se logra “capturar” la fase deseada. Por otra parte el tiempo de reacción necesario para obtener este compuesto es mucho mayor al que se requiere para obtener el polimorfo  $\beta$  y además el enfriamiento realizado es necesario hacerlo con gran rapidez y eficiencia, ya que de otra manera se obtiene una mezcla de fases. Como ya se mencionó anteriormente el  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> se obtuvo capturando la fase estable a altas temperaturas y presión atmosférica siguiendo la siguiente reacción:



El patrón de difracción obtenido para el  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> se presenta en la figura 4.2. Solo se presenta el patrón en un intervalo de  $2\theta$  de 2 a 70° ya que en ángulos mayores prácticamente ya no existen reflexiones apreciables.

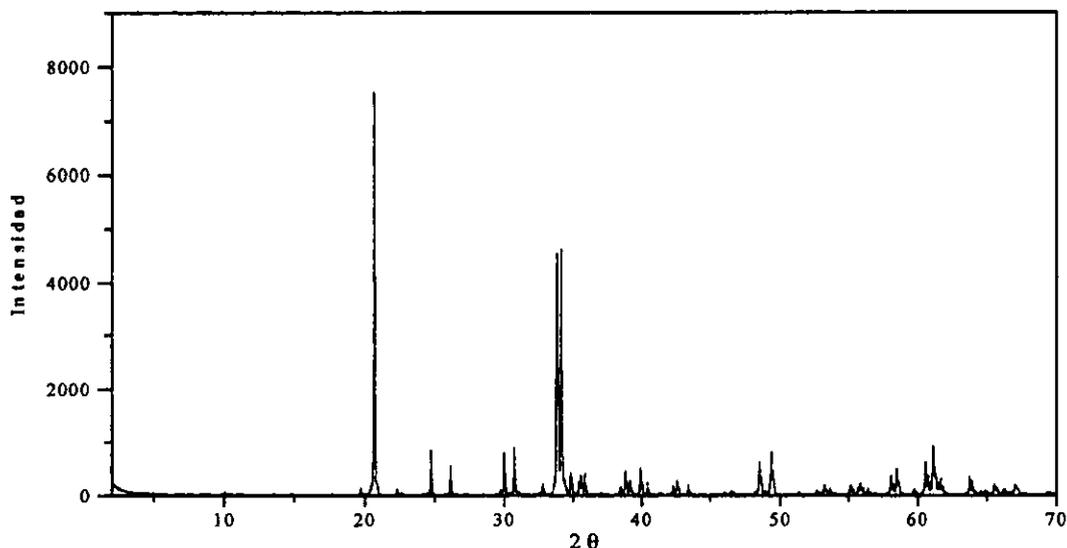


Figura 4.2 Patrón de difracción del compuesto  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>

#### Determinación de los parámetros de celda del compuesto $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>

Se realizó la determinación de los parámetros de la celda, utilizando los datos calculados por el DIFRAC/AT [34] (que se obtienen del patrón de difracción) y el programa de asignación de índices de Miller TREOR [35], tomando como modelo los datos reportados del compuesto Na<sub>1.90</sub>Zn<sub>0.25</sub>Ge<sub>1.75</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 37-256). Los datos obtenidos se refinaron por el programa LSUCRI [36] por el método de mínimos cuadrados. Las densidades que se reportan, se obtuvieron como ya se explicó en la parte experimental, primero por mediciones experimentales y posteriormente a partir de los datos obtenidos de la determinación de los parámetros de la estructura, como fueron: el volumen, masa molecular y el número de unidades formulares por celda unitaria. Los datos obtenidos se

reportan en la tabla 4.1 Se realizó una prueba a los datos obtenidos con el programa NBS\*AIDS83 [41], el cual reportó las siguientes figuras de mérito  $M_{20}=25.3$ . y  $F_{30}=26.6$ .

**Tabla 4.1 Datos cristalográficos para  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>**

$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	
<b>Clasificación de simetría</b>	
Sistema cristalino:	Ortorrombico
Grupo espacial:	Pbca (61)
<b>Colección de datos y análisis de parámetros</b>	
Radiación:	CuK <sub><math>\alpha</math></sub>
Filtro:	Monocromador de grafito
Angulo:	$2\theta = 2 - 130^\circ$
Longitud de onda:	1.54056 Å
Temperatura aprox.:	296 K
<b>Constantes cristalográficas:</b>	
a =	5.3158(1) Å
b =	10.6263(3) Å
c =	14.7833(3) Å
$\alpha = \beta = \gamma =$	$90^\circ$
V =	835.07(6) Å <sup>3</sup>
Z =	16
D <sub>m</sub> =	3.96 g/cm <sup>3</sup>
D <sub>x</sub> =	3.97 g/cm <sup>3</sup>

Se midió el ancho medio de pico de la reflexión 111 del estándar de silicio cuyo valor es de 0.12 y se encuentra en  $2\theta=28.446^\circ$  y se comparó con el de la muestra que fue de 0.1235 en  $2\theta=29.962$  lo que indica un alto grado de cristalinidad del  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>. La lista de posiciones de reflexiones, intensidades relativas e índices de Miller se presentan en la tabla 4.2.

**Tabla 4.2 Índices de Miller, distancias e intensidades para  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>**

<i>h k l</i>	$2\theta_{obs}$ (°)	$d_{obs}$ (Å)	$I/I_o^*$
1 1 1	19.691	4.5083	2
0 2 1    2 2 0	20.657	4.2996	100
1 2 1	22.305	3.9855	2

- continua tabla 4.2 -

<i>h k l</i>	$2\theta_{obs}$ (°)	$d_{obs}$ (Å)	$I/I_0^*$
2 3 0	24.710	3.6028	11
1 3 1	26.114	3.4122	7
2 3 1	29.962	2.9821	11
1 4 1	30.699	2.9122	13
3 2 1	32.771	2.7327	3
0 0 2    4 0 0	33.786	2.6529	72
2 4 1	34.079	2.6307	66
1 0 2	34.798	2.5780	7
1 1 2	35.401	2.5354	4
3 3 1	35.543	2.5256	6
1 5 1	35.829	2.5061	6
1 2 2	36.993	2.4299	1
2 1 2    4 1 1	38.431	2.3422	3
2 5 1	38.812	2.3201	7
3 4 1	39.147	2.3010	4
2 2 2    4 2 1	39.901	2.2592	9
2 6 0    0 6 1	40.405	2.2322	4
1 6 1	41.331	2.1843	1
4 3 1    2 3 2	42.262	2.1384	3
3 0 2	42.575	2.1233	5
3 5 1	43.402	2.0848	3
5 1 1	46.469	1.9541	1
3 6 1	48.198	1.8879	1
4 0 2	48.493	1.8771	11
4 1 2	48.925	1.8616	1
3 4 2	49.368	1.8450	13
1 6 2	51.336	1.7797	1
5 4 1	52.615	1.7394	2
0 2 3    6 2 0	53.201	1.7216	3
2 6 2    4 6 1	53.606	1.7095	2
6 3 0	55.150	1.6653	3
4 7 0	55.642	1.6517	2
1 3 3	55.836	1.6464	4
2 2 3    6 2 1	56.357	1.6354	2

\* Intensidad relativa de las reflexiones

### Reacciones de intercambio iónico

En la figura 4.3 se presentan los difractogramas de la muestra  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  en contacto con  $\text{LiCl}$ , después de llevar a cabo la reacción de intercambio iónico como se describe en la técnica experimental, por periodos de tiempo de un minuto, 15 minutos, 30 minutos, 6 horas, 1 día y 4 días respectivamente. Las reflexiones de los espectros de difracción de todas las muestras, corresponden a las reportadas para el compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$  (JCPDS 23-359).

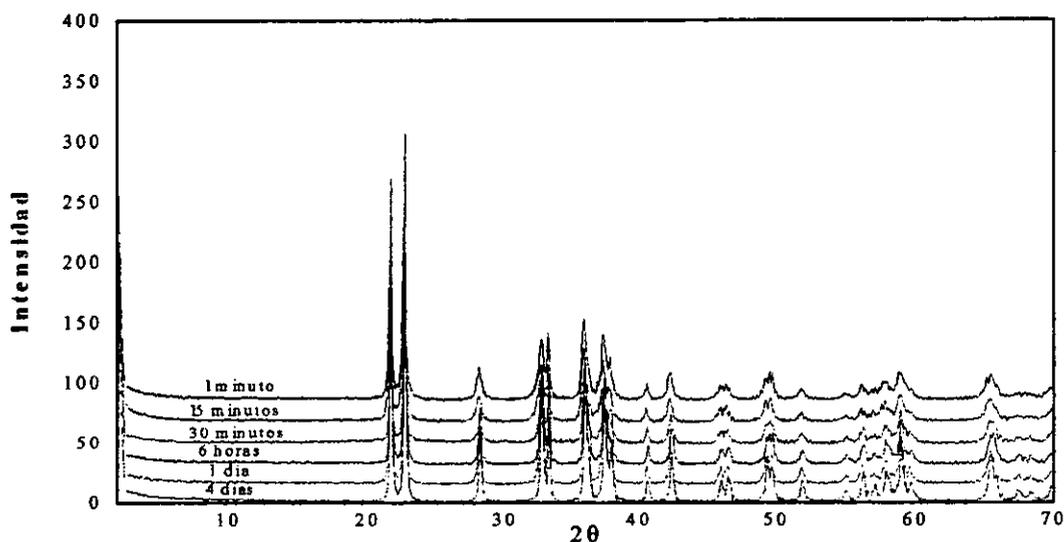


Figura 4.3 Patrones de difracción del compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$  partiendo de  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  y  $\text{LiCl}$

En los difractogramas mostrados se observa que a mayor tiempo de reacción se logra una mejor definición de los máximos de difracción, lo cual indica una mejor cristalinidad de la muestra conforme el tiempo de reacción es mayor. El patrón de difracción obtenido después de cuatro días de reacción y comparado con el estándar reportado por la JCPDS se muestra en el anexo, página 81.

Si en lugar de  $\text{LiCl}$  se utiliza  $\text{LiNO}_3$  como precursor para substituir los átomos de sodio por litio del compuesto  $\gamma\text{-NaGaO}_2$  se obtiene de manera análoga el compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$ , aunque se observan algunas diferencias en este proceso, como por ejemplo, a tiempos de reacción cortos los difractogramas presentan máximos de difracción de baja intensidad aproximadamente en  $2\theta=32^\circ$  y  $35^\circ$  respectivamente, los cuales van progresivamente desapareciendo conforme el tiempo de reacción aumenta. Al igual que en los resultados presentados en la serie anterior, la cristalinidad obtenida en la muestra aumenta conforme el tiempo de reacción es mayor, observándose con mayor claridad este efecto en las reflexiones comprendidas entre los ángulos  $40^\circ$  y  $50^\circ$  en los cuales las reflexiones

aumentan en su intensidad y se definen más con el aumento en el tiempo de reacción. Los difractogramas obtenidos para esta serie a diferentes tiempos de reacción: 10, 15 y 30 minutos, 6 horas, 4 y 7 días se presentan en la figura 4.4. Se observa en estos patrones de difracción que las reflexiones obtenidas son más anchas y de menor intensidad comparadas con las que se obtienen en la figura 4.3 (intercambio con LiCl), lo que en primera instancia hace suponer que el tamaño del cristal es menor para el caso del intercambio con LiNO<sub>3</sub> y por ende la cristalinidad obtenida en este caso es menor que para el caso del intercambio con LiCl a tiempos de reacción iguales.

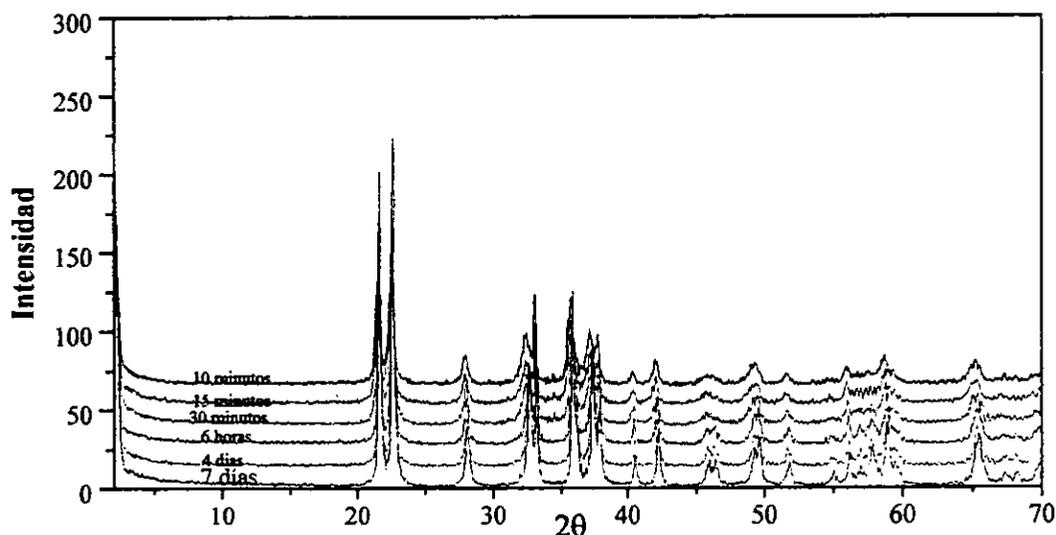


Figura 4.4 Patrones de difracción del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> partiendo de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub>

El patrón de difracción correspondiente a un tiempo de reacción igual con 7 días y comparado con el estándar (JCPDS 23-359) se presenta en el anexo, página 82. En las figuras 4.3 y 4.4 solo se presentan algunos difractogramas que mostraban de los cambios experimentados conforme se incrementaba el tiempo de reacción, sin embargo, el estudio realizado incluye una cantidad mayor de muestras sintetizadas y espectros obtenidos que se resumen en la tabla 4.3

Tabla 4.3 Compuestos sintetizados a partir de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> por intercambio iónico

Tiempo de reacción	Sal empleada para el intercambio	Cantidad obtenida de $\beta$ -LiGaO <sub>2</sub> (g)	Tiempo de reacción	Sal empleada para el intercambio	Cantidad obtenida de $\beta$ -LiGaO <sub>2</sub> (g)
1 min.	LiCl	0.1093	1 min.	LiNO <sub>3</sub>	No se funde
2 min.	LiCl	0.1226	2 min.	LiNO <sub>3</sub>	la sal y no se
3 min.	LiCl	0.1197	3 min.	LiNO <sub>3</sub>	lleva a cabo el
5 min.	LiCl	0.1215	5 min.	LiNO <sub>3</sub>	intercambio
10 min.	LiCl	0.1201	10 min.	LiNO <sub>3</sub>	0.1149
15 min.	LiCl	0.1246	15 min.	LiNO <sub>3</sub>	0.1139

- continua tabla 4.3 -

30 min.	LiCl	0.1183	30 min.	LiNO <sub>3</sub>	0.1274
1 hr.	LiCl	0.1247	1 hr.	LiNO <sub>3</sub>	0.1236
3 hrs.	LiCl	0.1296	3 hrs.	LiNO <sub>3</sub>	0.1285
6 hrs.	LiCl	0.1231	6 hrs.	LiNO <sub>3</sub>	0.1235
9 hrs.	LiCl	0.1243	9 hrs.	LiNO <sub>3</sub>	0.1176
1 día	LiCl	0.1277	1 día	LiNO <sub>3</sub>	0.1205
2 días	LiCl	0.1283	2 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1310
3 días	LiCl	0.1328	3 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1250
4 días	LiCl	0.1283	4 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1196
6 días	LiCl	No se llevaron	6 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1216
7 días	LiCl	a cabo	7 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1277

Se llevó a cabo la reacción de intercambio iónico con el polimorfo  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> con las sales anteriormente seleccionadas y exactamente a las mismas condiciones con el objeto de estudiar cuales serían las probables diferencias con respecto a la anterior síntesis (con  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>) y determinar si el compuesto precursor ejercía cambios significativos, ya sea en el compuesto obtenido (sintetizar una fase diferente) o bien si existían cambios importantes en el tamaño del cristal del producto. En la figura 4.5 se muestran los patrones de difracción obtenidos después de realizar la reacción de intercambio iónico del galato de sodio beta con cloruro de litio, a tiempos de reacción iguales a 15 y 30 minutos, 1 hora, 1, 2 y 3 días. Como se observa en los patrones de difracción obtenidos al llevar a cabo la reacción de intercambio iónico se obtiene el mismo polimorfo que la vez anterior, es decir  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>.

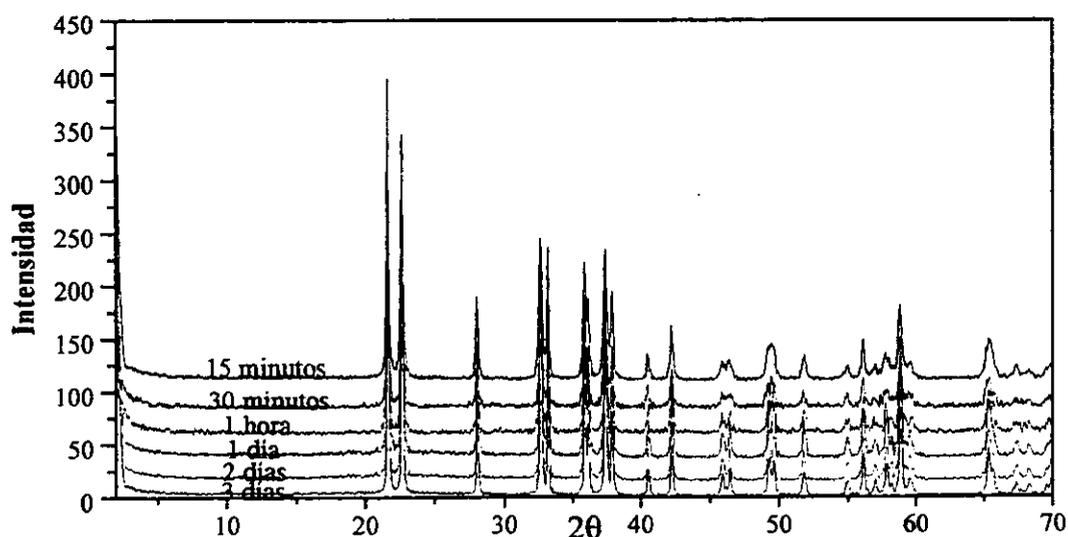


Figura 4.5 Patrones de difracción del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> partiendo de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiCl

Los resultados obtenidos con esta síntesis son muy similares a los que se observaron con las reacciones de intercambio iónico efectuadas con el polimorfo de alta temperatura, es decir nuevamente se observa que la cristalinidad de la muestra aumenta conforme el tiempo de reacción se incrementa. Sin embargo es de hacer notar que la cristalinidad que puede observarse a tiempos cortos de reacción es mayor que la que se obtiene en la síntesis anterior, en donde en esta última los máximos de difracción obtenidos principalmente entre  $40^\circ$  y  $60^\circ$  no se encuentran bien definidos y presentan además intensidades muy bajas, que gradualmente se van incrementando y ganando mejor definición; en cambio para las reacciones llevadas a cabo con el polimorfo  $\beta\text{-NaGaO}_2$  las reflexiones obtenidas en este mismo intervalo de  $2\theta$  mencionado y agregando el máximo observado en  $27.9^\circ$  tienen una mayor intensidad y se encuentran mejor definidas que sus homólogos a tiempos de reacción iguales. Esto último tiene como conclusión lógica que el tamaño de cristal en este caso será mayor.

Como último paso se llevaron a cabo las reacciones de intercambio iónico sustituyendo nuevamente la sal  $\text{LiCl}$  por  $\text{LiNO}_3$ , los difractogramas obtenidos por el método de polvos se presentan en la figura 4.6 en donde se presentan tiempos de reacción de 30 minutos, 1 hora, 1, 2 y 3 días respectivamente.

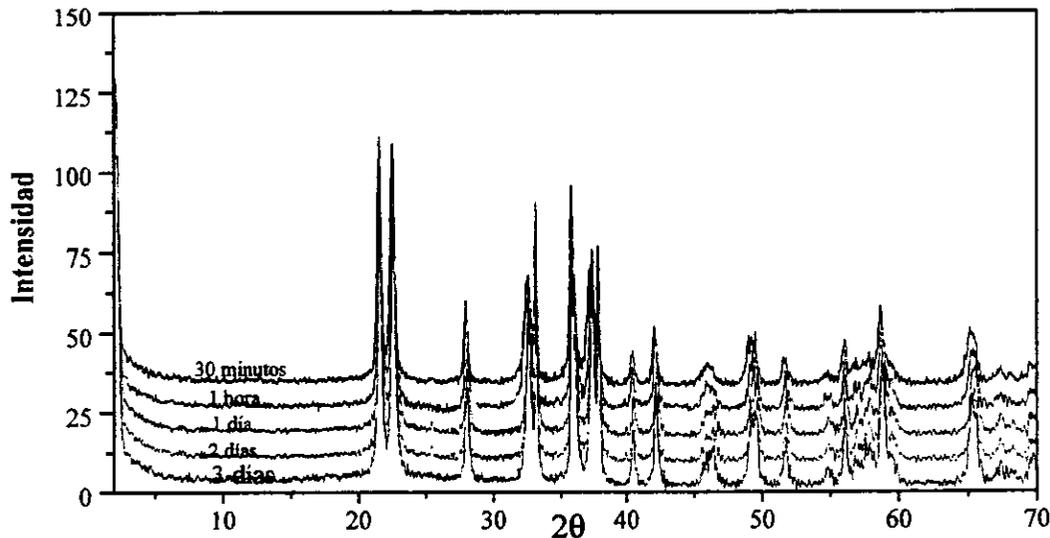


Figura 4.6 Patrones de difracción del compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$  partiendo de  $\beta\text{-NaGaO}_2$  y  $\text{LiNO}_3$

Lo que se puede observar en la figura anterior, es como ya se esperaba de acuerdo a los resultados anteriores, que el compuesto obtenido a través de la reacción de intercambio iónico es el beta galato de litio. Por otra parte en esta serie de compuestos sintetizados los patrones de difracción obtenidos presentan en las reflexiones observadas una intensidad relativa menor comparada con

cualquiera de las series anteriores, lo que implicaría en primera instancia que la cristalinidad por esta ruta es menor que en los anteriores casos. En relación al comportamiento que presentaron las series anteriores, el resultado en esta es prácticamente el mismo, es decir la intensidad y la forma en que se definen las reflexiones aumenta conforme el tiempo de reacción es mayor. En la tabla 4.4 se muestran los experimentos realizados por reacciones de intercambio iónico con el  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>.

Tabla 4.4 Compuestos sintetizados a partir de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> por intercambio iónico

Tiempo de reacción	Sal empleada para el intercambio	Cantidad obtenida de $\beta$ -LiGaO <sub>2</sub> (g)	Tiempo de reacción	Sal empleada para el intercambio	Cantidad obtenida de $\beta$ -LiGaO <sub>2</sub> (g)
15 min.	LiCl	0.1239	15 min.	LiNO <sub>3</sub>	-
30 min.	LiCl	0.1056	30 min.	LiNO <sub>3</sub>	0.1232
1 hr.	LiCl	0.1216	1 hr.	LiNO <sub>3</sub>	0.1253
1 día	LiCl	0.1277	1 día	LiNO <sub>3</sub>	0.1205
2 días	LiCl	0.1184	2 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1263
3 días	LiCl	0.1228	3 días	LiNO <sub>3</sub>	0.1325

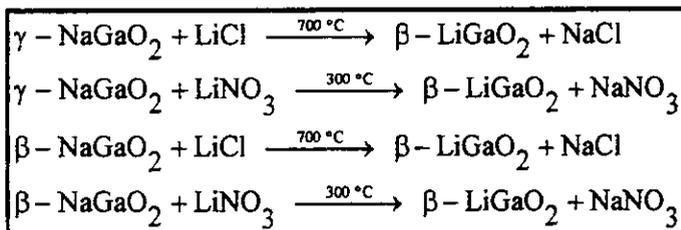
Para las cuatro series de experimentos realizados se observa un comportamiento muy similar en cuanto a los resultados obtenidos, ya que independientemente del compuesto precursor utilizado, es decir  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> (estable a bajas temperaturas) o bien  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> (estable a altas temperaturas) y de la sal empleada para intercambiar iones sodio por litio en la red (LiCl o LiNO<sub>3</sub>) el compuesto obtenido en todos los casos es el  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> (JCPDS 23-359). Este compuesto se obtiene inmediatamente al fundir la sal correspondiente, sin embargo debido a que la temperatura de fusión del nitrato de litio es relativamente baja (aprox. 300 °C) la sal no se funde inmediatamente cuando el crisol se introduce en la mufla como en el caso del cloruro de litio y es por esto que no se tienen muestras a tiempos cortos de reacción.

Hasta este punto de la experimentación no es posible afirmar que la reacción se lleva a cabo totalmente en cuanto la sal se funde aunque el patrón de difracción obtenido muestre que el compuesto ya se encuentra completamente formado aun inclusive a tiempos cortos de reacción, ya que se debe recordar, como ya se explicó en la técnica experimental que la mezcla de reacción se lavaba y así se eliminaban los demás componentes, incluyendo los óxidos precursores si es que los hubiera. Aunque un probable indicio de que esta suposición pueda ser factible es el hecho de que la cantidad obtenida de galato de litio independientemente del tiempo de reacción, es prácticamente constante como se observa en los datos reportados en las tablas 4.3 y 4.4, lo cual hace suponer que todo el galato de sodio presente al inicio de la reacción se transforma inmediatamente en galato de litio.

Por otro lado aunque en las cuatro series sintetizadas se obtiene una mejor cristalinidad de la muestra conforme el tiempo de reacción aumenta, en este caso si se observan diferencias dependiendo del óxido precursor empleado así como de la sal utilizada para el intercambio iónico, lo cual implica por lo tanto que los compuestos precursores determinan el grado de cristalinidad de las muestras de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de reacción obtenidas por el método propuesto. En la tabla 4.5 se muestra de manera resumida los resultados obtenidos y la reacciones químicas efectuadas al llevar a cabo la síntesis de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> por el método de intercambio iónico.

Tabla 4.5 Resumen de la síntesis por intercambio iónico

Oxido precursor	Sal empleada	Temperatura de reacción (°C)	Compuesto obtenido
$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	700	$\beta$ -LiGaO <sub>2</sub>
$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	300	$\beta$ -LiGaO <sub>2</sub>
$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	700	$\beta$ -LiGaO <sub>2</sub>
$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	300	$\beta$ -LiGaO <sub>2</sub>



### Tamaño de cristal

Se realizó un estudio mas detallado con el objeto de obtener la mayor cantidad de información posible, que nos mostrara la influencia que ejercen en el tamaño del cristal, tanto los óxidos precursores utilizados así como la sal empleada para el intercambio. Se midió para este fin el ancho medio de pico (FWHM) de tres máximos de difracción seleccionados en el difractograma (JCPDS 23-359), que correspondían a los planos 200 ( $2\theta=33.114^\circ$ ), 040 ( $2\theta=57.754^\circ$ ) y 002 ( $2\theta=35.773^\circ$ ), con lo que se pudo calcular los datos del crecimiento del cristal en las direcciones x, y, z. En la tabla 4.6 se presentan los datos obtenidos correspondientes a la síntesis realizada con  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> en contacto con LiCl.

Tabla 4.6 Tamaño de cristal de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> sintetizado a partir de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiCl

Tiempo de reacción (min)	Dirección x		Dirección y		Dirección z	
	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)
1	0.198	647.5	0.447	240.6	0.319	407.8
3	0.188	702.4	0.453	236.8	0.306	431.0
5	0.188	702.4	0.424	256.2	0.298	441.6
10	0.185	720.7	0.419	259.9	0.281	458.7
15	0.180	753.4	0.416	262.2	0.275	474.3
30	0.176	781.9	0.411	266.0	0.268	489.8
60	0.172	812.5	0.410	266.8	0.261	505.5
180	0.146	1090.5	0.402	273.2	0.256	604.2
360	0.139	1201.2	0.397	277.4	0.224	673.5
540	0.135	1275.1	0.380	292.6	0.209	722.7
1440	0.130	1381.3	0.353	320.5	0.201	779.7
2880	0.121	1625.1	0.333	344.9	0.194	881.1
4320	0.116	1801.8	0.315	370.3	0.192	952.1
5760	0.113	1927.5	0.310	378.1	0.183	1014.7

En la tabla 4.7 se muestran de igual manera los datos obtenidos del ancho medio de pico (FWHM) para las muestras sintetizadas a diferentes tiempos de reacción a partir nuevamente de el galato de sodio  $\gamma$ , pero en esta ocasión realizando el intercambio iónico con nitrato de litio y a una temperatura de 300 °C, presentando además los valores obtenidos del tamaño de cristal.

Tabla 4.7 Tamaño de cristal de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> sintetizado a partir de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub>

Tiempo de reacción (min)	Dirección x		Dirección y		Dirección z	
	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)
10	0.203	623.1	0.458	233.8	0.415	366.3
15	0.176	781.9	0.445	241.9	0.388	428.7
30	0.169	837.2	0.419	259.9	0.326	474.4
60	0.167	854.4	0.410	266.8	0.312	488.7
180	0.131	1358.7	0.405	270.8	0.270	682.3
360	0.129	1404.8	0.385	288.0	0.254	715.5

- continua tabla 4.7 -

540	0.126	1480.1	0.379	293.6	0.235	759.8
1440	0.124	1534.8	0.362	310.7	0.229	790.2
2880	0.120	1657.6	0.340	336.0	0.222	847.6
4320	0.114	1883.7	0.326	354.4	0.215	937.9
5760	0.109	2125.2	0.322	360.0	0.204	1036.0

De estos resultados se confirman las premisas adelantadas en el capítulo anterior, en donde se presumía de acuerdo a lo que se podía observar en el patrón de difracción que el crecimiento del cristal era mayor en el intercambio realizado con el cloruro de litio como se observa en las direcciones  $y$  y  $z$  respectivamente. Sin embargo en la dirección  $x$  se encuentra que el tamaño de cristal es mayor en el intercambio realizado con nitrato de litio, especialmente a tiempos de reacción mayores ya que a tiempos cortos el tamaño de cristal es prácticamente el mismo en ambos casos. En la tabla 4.8 se presentan los datos del tamaño de cristal obtenidos para la síntesis realizada con el  $\beta$  galato de litio al realizar el intercambio iónico con cloruro de litio.

Tabla 4.8 Tamaño de cristal de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> sintetizado a partir de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiCl

Tiempo de reacción (min)	Dirección $x$		Dirección $y$		Dirección $z$	
	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)
15	0.143	1135.3	0.443	243.2	0.210	658.3
30	0.133	1315.6	0.380	292.6	0.199	751.8
60	0.131	1358.7	0.315	370.3	0.177	836.4
1440	0.126	1480.0	0.285	421.9	0.170	912.2
2880	0.119	1691.4	0.264	467.6	0.164	1015.7
4320	0.112	1973.4	0.260	477.5	0.153	1152.2

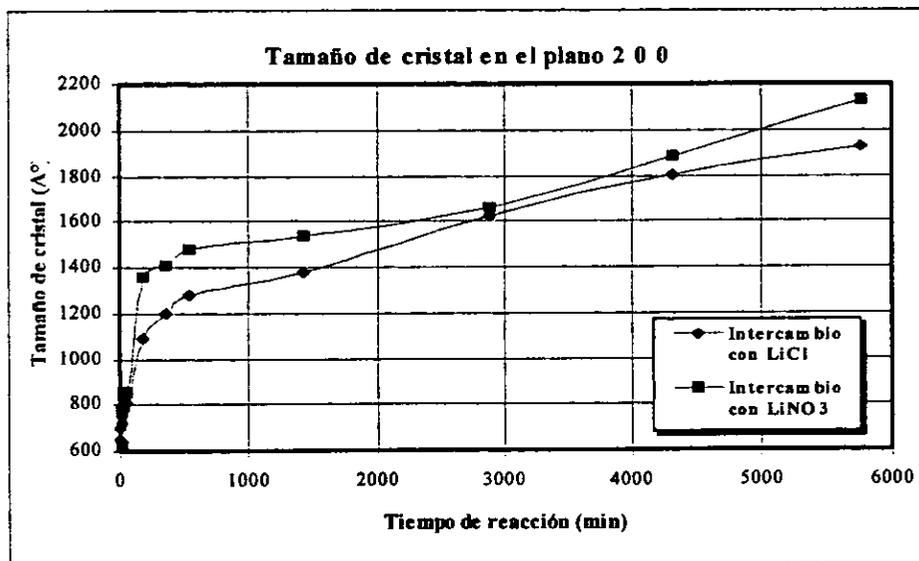
Finalmente en la tabla 4.9 se muestran los datos correspondientes al tamaño de cristal obtenidos en la síntesis con el  $\beta$  galato de sodio con la sal nitrato de litio. Con estas mediciones se confirma que el cristal crece mas rápidamente en la dirección  $x$  en los intercambios realizados con el nitrato de litio, ya que incluso en esta últimas series el tamaño de cristal es mayor aún a tiempos cortos de reacción, esto a diferencia de los resultados anteriores en los que a determinados tiempos de reacción el tamaño era mayor en el intercambio con cloruro de litio. Sin embargo, en general el tamaño del cristal en las diferentes series sintetizadas es siempre mayor cuando el intercambio se

realiza con cloruro de litio y a la temperatura de 700 °C., tal como se observa en las direcciones y y z. De igual manera se comprobó experimentalmente que conforme el tiempo de reacción aumenta la cristalinidad que se obtiene en todos los casos aumenta, aunque se comprobó también que efectivamente existe un efecto en este parámetro de acuerdo al compuesto que se utilice como precursor.

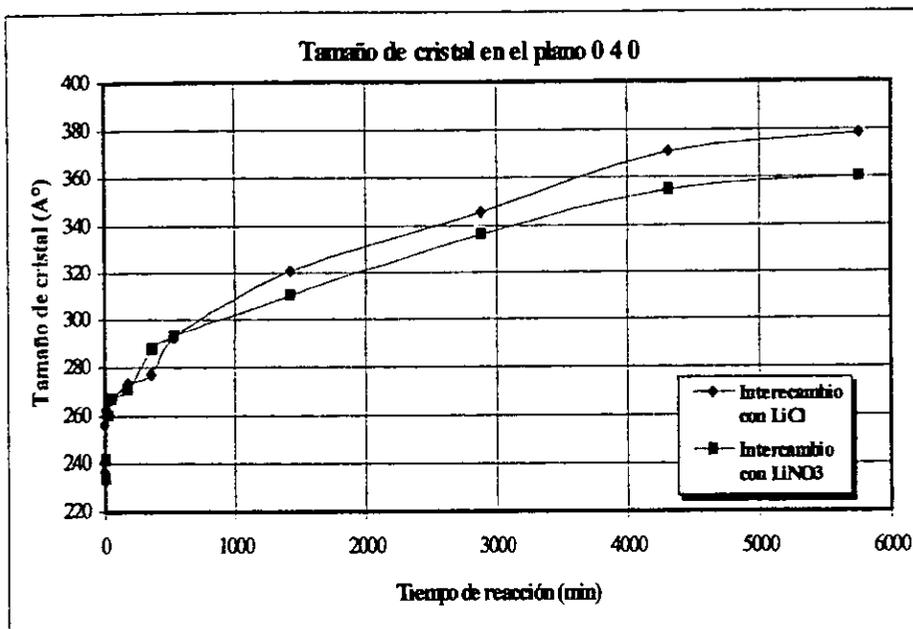
Tabla 4.9 Tamaño de cristal de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> sintetizado a partir de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y LiNO<sub>3</sub>

Tiempo de reacción (min)	Dirección x		Dirección y		Dirección z	
	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)	FWHM (Ancho medio)	Tamaño de cristal (Å)
30	0.136	1255.8	0.546	190.6	0.246	640.2
60	0.123	1563.8	0.436	247.8	0.222	786.9
1440	0.119	1691.4	0.383	289.8	0.204	898.1
2880	0.115	1841.8	0.366	306.5	0.197	935.2
4320	0.105	2363.0	0.310	378.0	0.193	1141.6

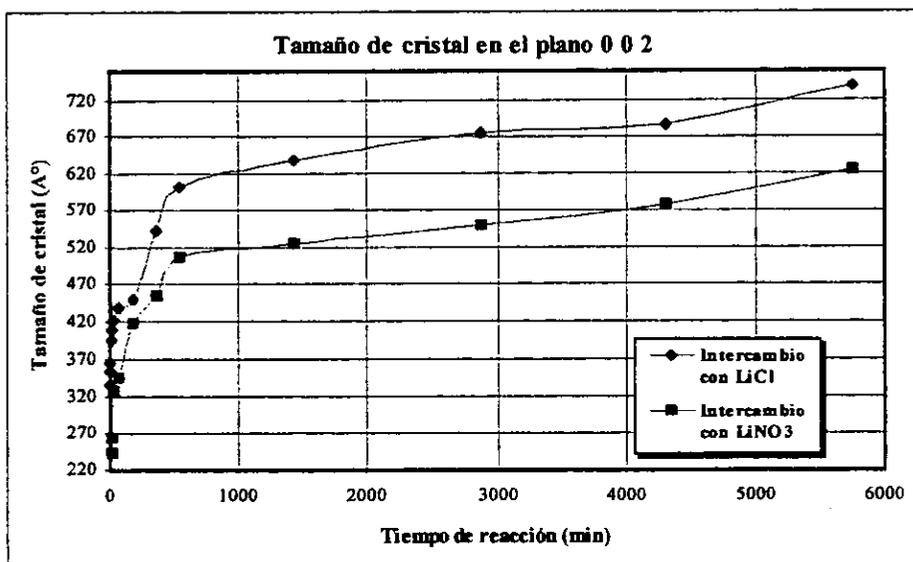
Con el objeto de observar mejor estos cambios se presenta en la figura 4.7 las gráficas que comparan el tamaño de cristal obtenido para cada una de las series, al realizar el intercambio tanto con LiCl como LiNO<sub>3</sub> utilizando como precursor  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>.



(a)



(b)

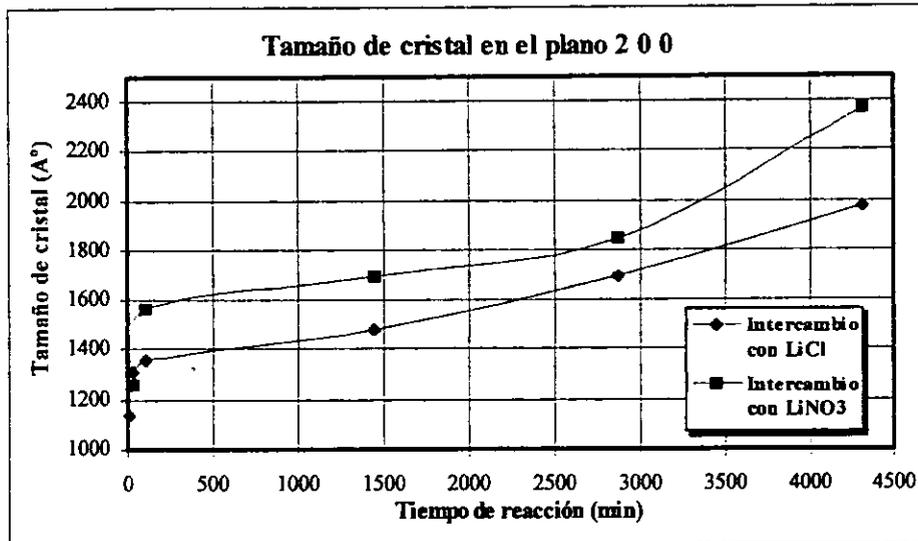


(c)

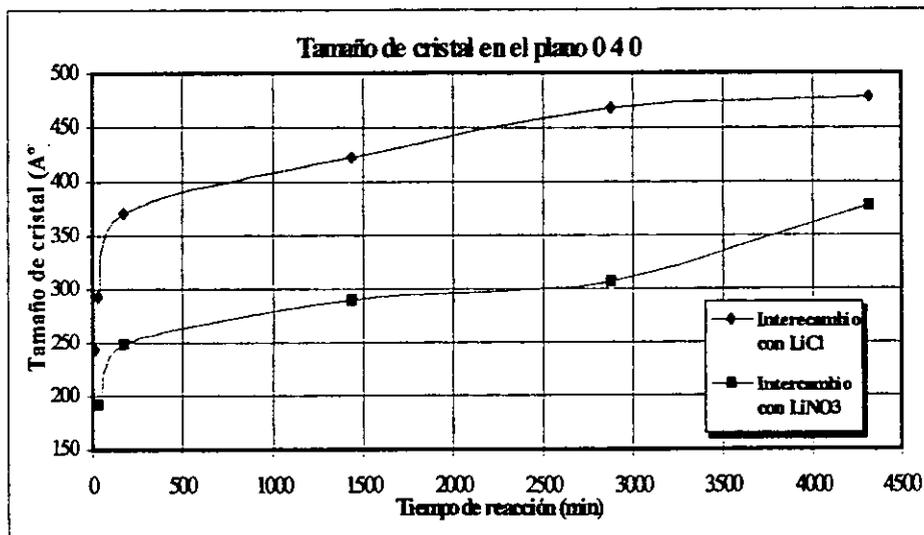
Figura 4.7 Tamaño de cristal del  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> para las series sintetizadas a partir de  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> con LiCl y LiNO<sub>3</sub> respectivamente. (a) Tamaño de cristal en la dirección x. (b) Tamaño de cristal en la dirección y. (c) Tamaño de cristal en la dirección z.

La figura 4.8 muestra las gráficas que comparan el tamaño de cristal obtenido en la síntesis por intercambio iónico al utilizar  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> en contacto con LiCl y LiNO<sub>3</sub> como precursores. En

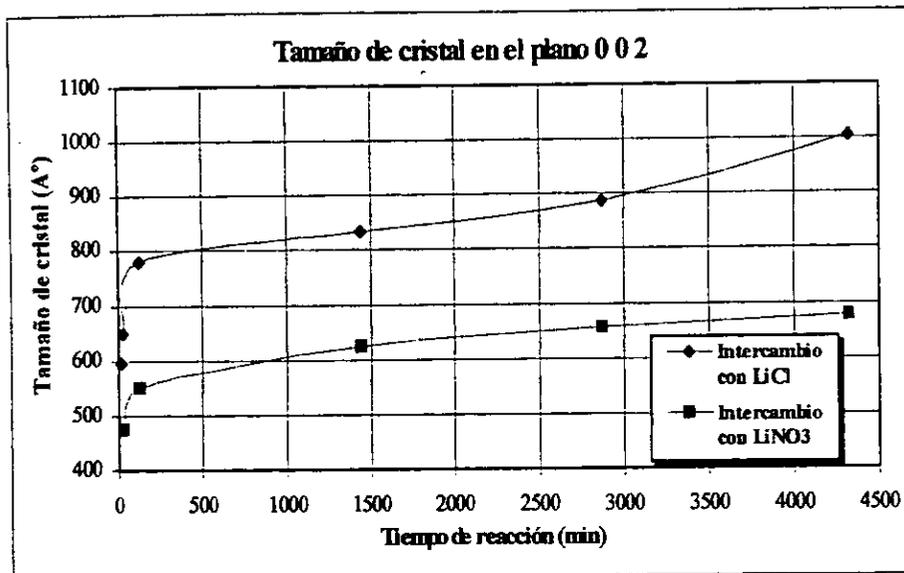
cada una de ellas se comparan a iguales tiempos de reacción las diferencias anteriormente reportadas para obtener el compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> en las direcciones  $x$  y  $z$  respectivamente.



(a)



(b)



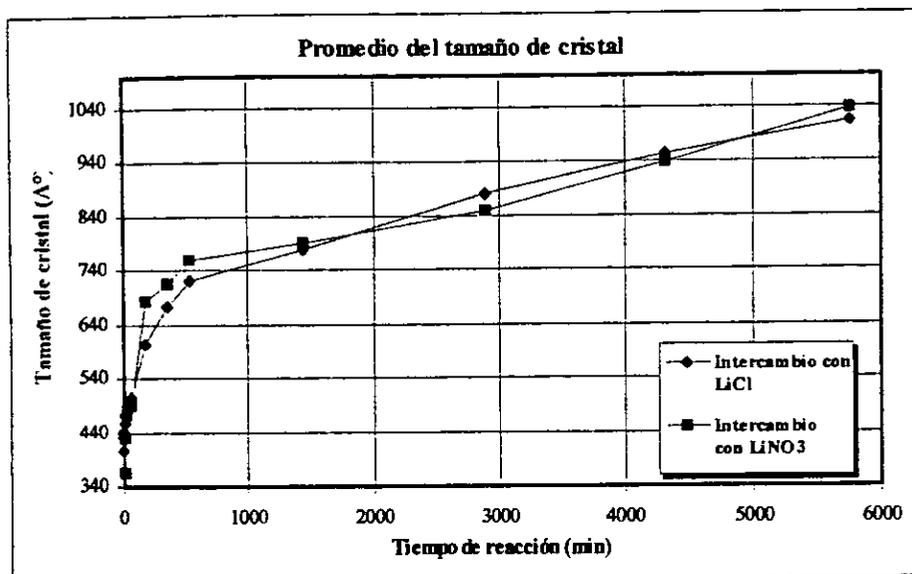
(c)

Figura 4.8 Tamaño de cristal del  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> para las series sintetizadas a partir de  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> con LiCl y LiNO<sub>3</sub> respectivamente. (a) Tamaño de cristal en la dirección x. (b) Tamaño de cristal en la dirección y. (c) Tamaño de cristal en la dirección z.

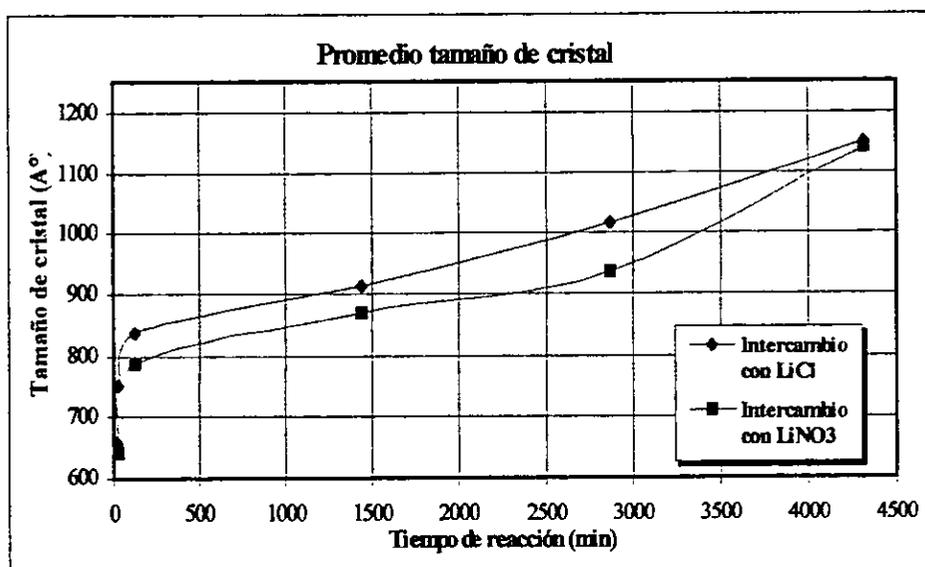
En relación a las figuras 4.7 y 4.8 presentadas anteriormente se puede concluir que se obtiene un mayor tamaño de cristal cuando se utilizan como reactivos iniciales al  $\beta$ -galato de sodio y cloruro de litio a una temperatura de reacción de 700 °C. Es en esta serie donde tanto a tiempos cortos como a tiempos mayores de reacción se obtiene un tamaño mayor de los cristales de galato de litio comparado en las mismas condiciones tanto de medición como de reacción con las otras series sintetizadas.

Por otra parte con los intercambios realizados con el nitrato de litio, se encontró que las diferencias mas apreciables se observan a tiempos cortos de reacción, en los cuales el cristal es mas grande cuando se hace el intercambio usando el  $\beta$  galato de sodio, ya que a tiempos mayores se encuentra en ambos casos (usando  $\gamma$  o  $\beta$  NaGaO<sub>2</sub>) que el tamaño del cristal es prácticamente el mismo.

Finalmente se tomó un promedio de los valores obtenidos en cada una de las direcciones (x y z) para saber como era el comportamiento global de la muestra; en la figura 4.9 se muestran las gráficas obtenidas.



(a)



(b)

**Figura 4.9 Promedio del tamaño de cristal del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>.**  
 (a) Utilizando  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> (b) Utilizando  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>

En la figura 4.9 se observa que cuando se obtiene el galato de litio utilizando el polimorfo de sodio 'gama' el tamaño promedio de el cristal que se obtiene es en promedio el mismo, no importando si el intercambio iónico se lleva a cabo utilizando cloruro o bien nitrato de litio, inclusive estas dos líneas se cruzan en dos ocasiones lo que demuestra que el tamaño de ambas se encuentra muy

próximo. Por otro lado cuando se utiliza el 'beta' galato de sodio, el tamaño de cristal obtenido cuando el intercambio se lleva a cabo con cloruro de litio es mayor que cuando se utiliza nitrato de litio; aun así el tamaño promedio que se consiguió en esta última síntesis es mayor en comparación con cualquiera de los dos series en las que se utiliza el polimorfo de alta temperatura, lo cual confirma que los mejores resultados en cuanto a tamaño de cristal se refiere, se obtienen al utilizar en la técnica de intercambio iónico a el  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y preferentemente realizando el intercambio con cloruro de litio.

### Avance de reacción

El estudio del avance de la reacción se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos-x el cual consiste en dos análisis que en conjunto proporcionan toda la información necesaria en este tipo de estudios. El análisis cualitativo se basa en la comparación del conjunto de valores medidos de intensidades y distancias interplanares comparados con aquellos que se encuentran reportados en bases de datos tal como el JCPDS, tomando como premisa que la posición de los máximos y su intensidad relativa en el difractograma es una característica particular de cada fase presente y será observable independientemente del número de compuestos presentes en la mezcla. Por otra parte el análisis cuantitativo se basa en la dependencia de la intensidad de los máximos de difracción localizados anteriormente, en donde como una aproximación son proporcionales a las concentraciones de las fases en la muestra. El presente método tiene una sensibilidad que llega hasta un 0.01% y que raras veces es inferior al 1%.

Para el análisis cualitativo de fases en este trabajo se siguió la técnica descrita en la parte experimental para el avance de reacción, elaborando nuevamente muestras de las cuatro series sintetizadas anteriormente con el objeto de comparar las probables diferencias que existieran entre las mismas. En la tabla 4.10 se presentan los compuestos que se obtuvieron a los tiempos de reacción marcados, en donde se hicieron experimentos a tiempos de reacción menores (recordando que este límite lo determinaba el momento en que la sal se fundía dependiendo de la temperatura de reacción) y a tiempos en los que se había observado se obtenía una buena cristalinidad en los productos sintetizados anteriormente.

En la sección de síntesis por intercambio iónico, en base a los pesos obtenidos del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> después del lavado y separación del mismo se presumió que la reacción debería de ser muy rápida ya que esta masa obtenida era para todos los casos prácticamente constante, esto motivó a tomar los pesos de las muestras antes y después de la reacción para así tener una mejor idea de lo que en realidad ocurría a los diferentes tiempos de reacción ya que los compuestos que se formaban en

esta eran bien conocidos y esto nos permitió teóricamente obtener la cantidad que se debería formar una vez que la reacción hubiera terminado completamente.

Tabla 4.10 Series sintetizadas para el análisis cualitativo del avance de la reacción

Tiempo de reacción	Oxido precursor	Sal empleada	Masa óxido precursor (g)	Masa de sal empleada (g)	Masa de la mezcla después de reacción (g)
1 minuto	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5000	0.8519	0.8964
1 hora	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5001	0.8513	0.9356
3 días	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5039	0.9079	0.9935
10 minutos	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.5078	1.0399	1.5102
1 hora	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.5035	1.0038	1.4326
3 días	$\beta$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.5257	1.0235	0.4940
1 minuto	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5062	0.8000	0.8892
1 hora	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5061	0.8506	0.9490
3 días	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiCl	0.5084	0.8542	0.9571
10 minutos	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.4082	0.7910	0.9789
1 hora	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.4222	0.8998	1.0069
3 días	$\gamma$ -NaGaO <sub>2</sub>	LiNO <sub>3</sub>	0.5470	1.1806	1.3261

Después de la síntesis de los compuestos se tomaron los difractogramas correspondientes con el objeto de determinar las fases presentes en cada una de las mezclas. Como ya se esperaba los resultados fueron idénticos para todas las series, inicialmente los resultados obtenidos para el intercambio iónico realizado con cloruro de litio fueron los siguientes:

1) En todos los difractogramas tomados se identificaron claramente los siguientes compuestos:

\*  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> JCPDS 23-359

\* NaCl JCPDS 5-628

2) Aún a tiempos cortos de reacción ya no se observaban reflexiones de alguno de los óxidos precursores,

es decir  $\beta$  o  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>.

En estos resultados se observa que el cloruro de litio que como se recordará se colocaba en exceso para así cubrir totalmente la muestra de galato de sodio correspondiente, no se detecta en primera instancia en ninguno de los casos, lo que originalmente se supuso es que este compuesto

luego de reaccionar y debido a que la temperatura es un poco mayor que la de fusión se podría estar evaporando. Sin embargo al realizar los cálculos correspondientes con los pesos previamente medidos se detectó que necesariamente debería de haber cloruro de litio en la mezcla. La solución a este problema se encontró al tomar el difractograma del cloruro de litio utilizado, el cual debido a que se hidrataba rápidamente presentaba unos máximos de difracción de una intensidad muy baja que no permitían ser observados fácilmente a simple vista. En la figura 4.10 se muestra el difractograma obtenido de la mezcla después de efectuada la reacción y se compara con el estándar del compuesto  $\text{LiGaO}_2$  y del  $\text{NaCl}$  respectivamente, observándose como todas las reflexiones presentes coinciden con las mostradas por estos últimos. Se observa de igual manera que no existen máximos de ninguno de los óxidos precursores lo que indica que la reacción se ha llevado completamente a cabo. Por último se anexa en la figura 4.10 el difractograma obtenido para el cloruro de litio, haciéndose evidente la presencia del mismo ya que se logran observar pequeñas reflexiones en el difractograma de la muestra en el lugar que aparecen en el difractograma del cloruro de litio hidratado, sin embargo la reflexión mas intensa de este último localizada en  $2\theta=33^\circ$  aproximadamente, no se observa ya que se encuentra en la misma posición que una de las reflexiones de la mezcla. Para comprobar si efectivamente el máximo observado es la suma de las contribuciones del pico del galato de litio y del cloruro de litio hidratado se utilizó el programa PROFILE FITTING [33], el cual efectivamente proporcionó la información deseada confirmando que la reflexión localizada en  $2\theta=33^\circ$  es la contribución de dos reflexiones, esto se muestra en la figura 4.11.

En cuanto a las reacciones de intercambio iónico utilizando nitrato de litio los resultados obtenidos fueron los siguientes:

1) En todos los difractogramas tomados se identificaron claramente los siguientes compuestos:

- \*  $\beta\text{-LiGaO}_2$  JCPDS 23-359
- \*  $\text{NaNO}_3$  JCPDS 36-1474
- \*  $\text{LiNO}_3$  JCPDS 8-466

2) Aún a tiempos cortos de reacción ya no se observaban reflexiones de alguno de los óxidos precursores,

es decir  $\beta$  o  $\gamma\text{-NaGaO}_2$ .

En este caso a diferencia de los intercambios realizados con cloruro de litio todos los compuestos resultantes después de efectuada la reacción son perfectamente visibles tal como se observa en la figura 4.12, en la cual todos los máximos corresponden a los compuestos señalados no observándose la presencia de otras fases. En estos resultados presentados se confirma lo que ya se había planteado anteriormente, es decir la transformación del galato de sodio a galato de litio por reacción de intercambio iónico se lleva a cabo completamente en el momento mismo en que se funde

la sal correspondiente, no importando el polimorfo ( $\beta$  o  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>) ni la sal utilizado como reactivos iniciales, por lo cual el posterior tiempo de reacción es utilizado únicamente en el aumento de cristalinidad de las muestras en la cual como ya se mencionó anteriormente si existen diferencias de acuerdo a los precursores utilizados.

### Análisis por activación neutrónica.

Los resultados obtenidos después de la irradiación de las muestras de acuerdo a lo explicado en la técnica experimental se calcularon al considerar las siguientes reacciones nucleares:



el <sup>24</sup>Na emite rayos  $\gamma$  con una energía de 1369 KeV y el <sup>72</sup>Ga con una energía  $\gamma$  de 835 KeV las cuales se consideraron para llevar a cabo la cuantificación de galio y sodio presente en las muestras irradiadas. Los cálculos que se realizaron para generar la gráfica que nos indicaría la pureza de los compuestos a los diferentes tiempos de reacción fueron los siguientes:

- 1) Se pesaron muestras de galato de litio (sintetizadas a diferentes tiempos de reacción) junto con una cantidad de sustancia patrón, que para este caso en particular fueron, para la determinación de sodio remanente en la red del compuesto, el Carbonato de Sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), y para el caso de la detección de galio se utilizó el óxido de Galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
- 2) Se irradiaron las muestras en el reactor nuclear de acuerdo a lo explicado en la parte experimental y se registró el número de cuentas que irradiaron tanto las muestras como cada uno de los estándares.
- 3) Con estos datos se realizaron las siguientes relaciones matemáticas para determinar la cantidad de Na<sup>+</sup> y Ga<sup>3+</sup> que se encontraban presentes en las muestras de galato de litio. En esta sección solo se ilustrará como se realizaron los cálculos para el caso de la determinación de sodio ya que estos son prácticamente los mismos para el caso del galio.

El peso molecular del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> es 106 g/gmol mientras el peso molecular del Na<sup>+</sup> es 46 g/gmol entonces se realiza la siguiente relación:

$$\begin{aligned} 106 \text{ g / gmol} &\quad \rightarrow 46 \text{ g / gmol} \\ \text{Masa(mg) patron} &\quad \rightarrow X \end{aligned}$$

en donde  $X = \text{Masa(mg) de Na}^+$  en el patrón. Después se calculó la cantidad de sodio presente en las muestras de galato de litio utilizando los datos del número de cuentas irradiadas por el patrón y la muestra, así como la cantidad de sodio presente en el patrón.

$$\begin{array}{l} \text{Masa(mg) Na}^+ \text{ en el patron} \rightarrow \text{No. Cuentas Patron} \\ X \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \rightarrow \text{No. Cuentas Muestra} \end{array}$$

en donde  $X = \text{Masa(mg) de Na}^+$  en las muestras de  $\text{LiGaO}_2$ . Posteriormente se calculó para cada una de las muestras la cantidad de sodio en 100 mg y así se logró tenerlas todas sobre la misma base.

$$\begin{array}{l} \text{Masa(mg) Na}^+ \text{ en la muestra} \rightarrow \text{Masa total de la muestra} \\ X \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \rightarrow 100 \text{ mg. de la muestra} \end{array}$$

en donde  $X = \text{Masa(mg) de Na}^+$  en 100 mg. de  $\text{LiGaO}_2$ . Finalmente conociendo las siguientes definiciones se calcularon los miliequivalentes de sodio presentes en cada una de las muestras.

$$\text{Meq Na}^+ = \frac{\text{Masa(mg) Na}^+ \text{ en } 100 \text{ mg. de muestra}}{\text{Peq Na}^+}$$

y además conocemos que:

$$\text{Peq Na}^+ = \frac{\text{Peso molecular Na}^+}{\text{No. Equivalentes}}$$

Con este dato no es posible calcular la pureza del galato de litio sintetizado a diferentes tiempos de reacción, comparándolo con el óxido precursor, es decir con el galato de sodio ( $\gamma\text{-NaGaO}_2$ ), conociendo, como en los ejemplos anteriores la cantidad de miliequivalentes presentes en esta muestra sin reaccionar. Para esto se necesita conocer el peso molecular del galato de sodio que es 125 mg/mgmol y el peso molecular del sodio que es 23 mg/mgmol y realizar la siguiente relación.

$$\begin{array}{l} 125 \text{ mg / mgmol} \rightarrow 23 \text{ mg / mgmol} \\ 100 \text{ mg NaGaO}_2 \rightarrow X \end{array}$$

en donde  $X = \text{Masa(mg) de Na}^+$  en una muestra de 100 mg de  $\text{NaGaO}_2$ . Al igual que el cálculo anterior con la cantidad de sodio en 100 mg de muestra es posible conocer la cantidad de miliequivalentes presentes en 100 mg de una muestra de  $\text{NaGaO}_2$  ya que se conoce de antemano el peso equivalente del sodio. Finalmente se sabe que la cantidad de miliequivalentes de  $\text{Li}^{3+}$  formada es la misma que la cantidad de miliequivalentes que reaccionan. Bajo este concepto es posible calcular la pureza del compuesto obtenido considerando la diferencia entre los miliequivalentes de  $\text{Li}^{3+}$  menos los miliequivalentes de  $\text{Na}^+$  que representan la cantidad de  $\text{NaGaO}_2$  aún presente en la muestra. Para calcular la pureza del compuesto  $\text{LiGaO}_2$  se tomo la siguiente relación:

$\begin{array}{l} \text{Meq Li}^{3+} \qquad \qquad \rightarrow 100\% \\ \text{Meq Li}^{3+} - \text{Meq Na}^+ \rightarrow X \end{array}$
---

en donde  $X = \%$  pureza del compuesto. Los resultados obtenidos en la determinación de sodio remanente en el galato de litio se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Análisis por activación neutrónica para la determinación de  $\text{Na}^+$  en el compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$

Tiempo de reacción	Masa del patrón $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mg)	Masa de la muestra $\beta\text{-LiGaO}_2$ (mg)	No. Cuentas del patrón	No. Cuentas de la muestra.	Meq. $\text{Na}^+$ en 100 mg de $\text{LiGaO}_2$	Pureza
0 min.	2.88	13.1	1308	2523	0.8001	0.00
1 min.	2.89	31.43	1673	44	0.0045	99.42
2 min.	3.05	15.44	2011	58	0.0107	98.65
3 min.	3.4	26.04	2046	49	0.0059	99.26
5 min.	2.5	30.09	1065	68	0.0100	98.74
10 min.	2.06	14.22	9962	285	0.0078	99.02
15 min.	2.35	11.76	13575	202	0.0056	99.29
6 hrs.	2.55	31.05	7173	91	0.0019	99.75
9 hrs.	2.55	30.62	7173	128	0.0009	99.88
72 hrs.	2.43	32.08	6687	217	0.0004	99.94
96 hrs.	3.11	29.12	8592	31	0.0007	99.90

Con estos datos se construyó la gráfica de tiempo de reacción contra pureza del compuesto en la determinación de sodio, la gráfica se ilustra en la figura 4.11

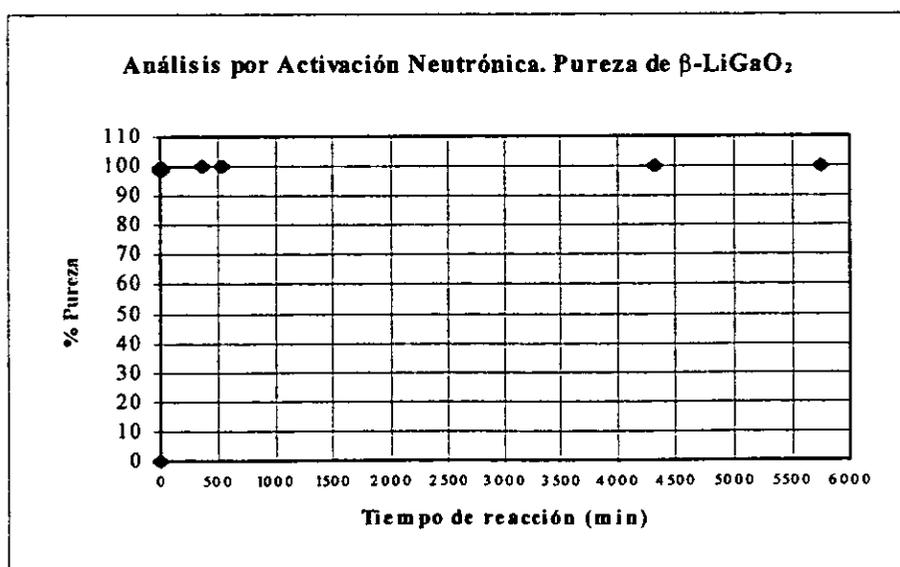


Figura 4.11 Gráfica de pureza del compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$ . % de sodio remanente

Para el caso de la determinación de  $\text{Ga}^{3+}$  en las muestras de galato de litio, los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.12.

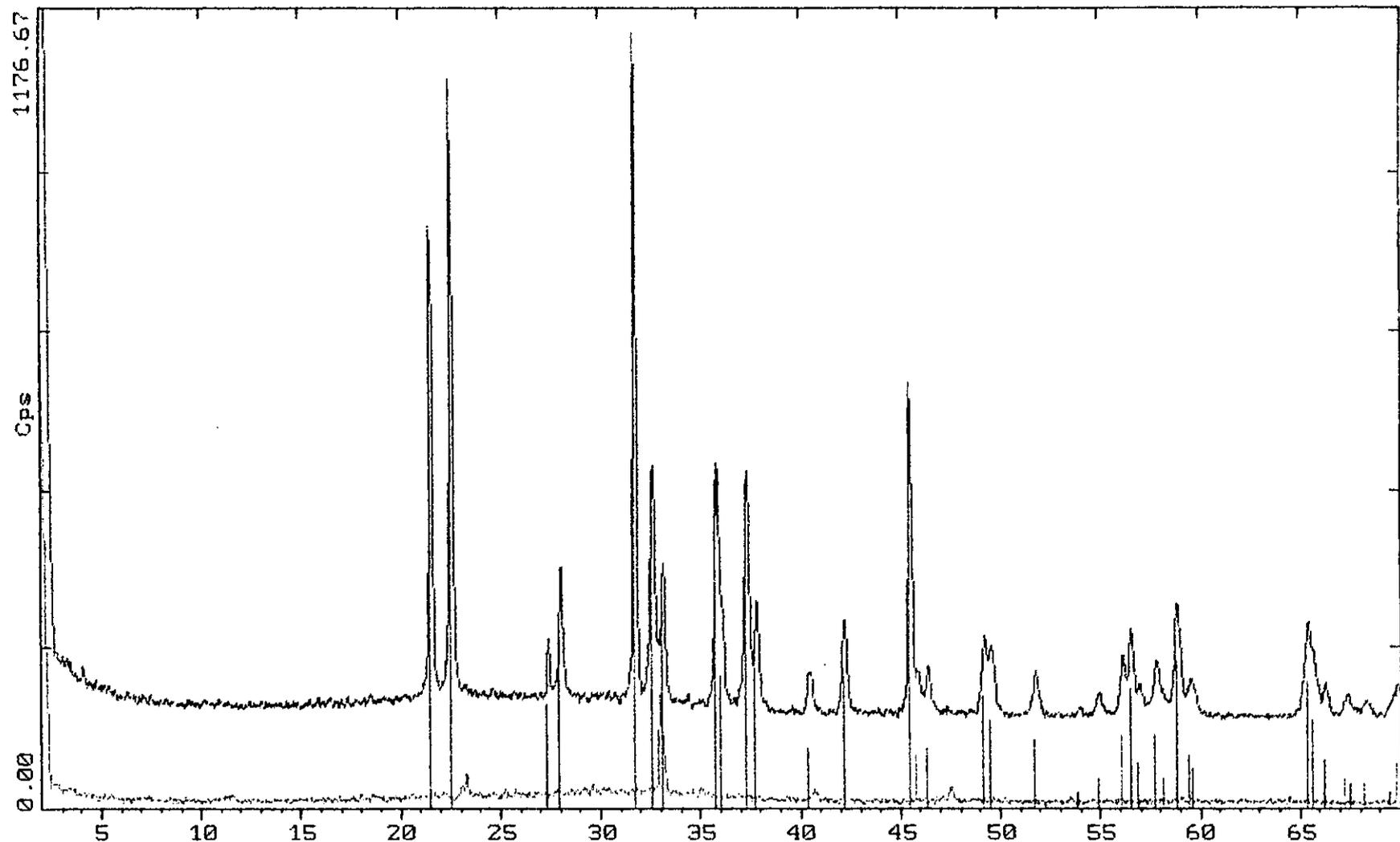
Tabla 4.12 Análisis por activación neutrónica para la determinación de  $\text{Ga}^{3+}$  en el compuesto  $\beta\text{-LiGaO}_2$

Tiempo de reacción	Masa del patrón $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (mg)	Masa de la muestra $\beta\text{-LiGaO}_2$ (mg)	No. Cuentas del patrón	No. Cuentas de la muestra.	Meq. $\text{Na}^+$ en 100 mg de $\text{LiGaO}_2$
0 min.	4.02	22.99	8220	33607	2.3226
1 min.	4.75	31.43	9132	47337	2.4923
2 min.	4.57	15.44	10772	26656	2.3301
3 min.	6.10	26.04	13024	46936	2.6867
5 min.	4.85	30.09	11563	56237	2.4939
10 min.	3.86	14.22	79819	212443	2.2985
15 min.	2.95	12.86	52617	176089	2.4423
6 hrs.	4.31	31.05	12071	77278	2.8282
9 hrs.	4.31	30.62	12071	67538	2.5064
72 hrs.	5.44	32.08	15806	78646	2.6886
96 hrs.	5.44	29.12	15086	67269	2.5335

Como se puede observar en los resultados presentados anteriormente, en la determinación del sodio presente en la red, se encuentra que a cualquier tiempo de reacción que se estudió, la cantidad presente del sodio del óxido original ( $\gamma\text{-NaGaO}_2$ ) es muy pequeña, es decir que aún a tiempos de reacción muy cortos se obtiene el compuesto con una pureza que oscila dentro del orden de 99%. En los resultados obtenidos en la determinación del  $\text{Ga}^{3+}$  se confirman lo mencionado anteriormente, ya que la cantidad de Galio presente en todas las muestras es prácticamente constante, cabe mencionar que este resultado era el que se esperaba ya que el galio no participa en la reacción de intercambio iónico lo cual implicaba que la cantidad debería permanecer constante al término de la reacción y si existen pequeñas variaciones son debidas principalmente a la sensibilidad del método que se utilizó

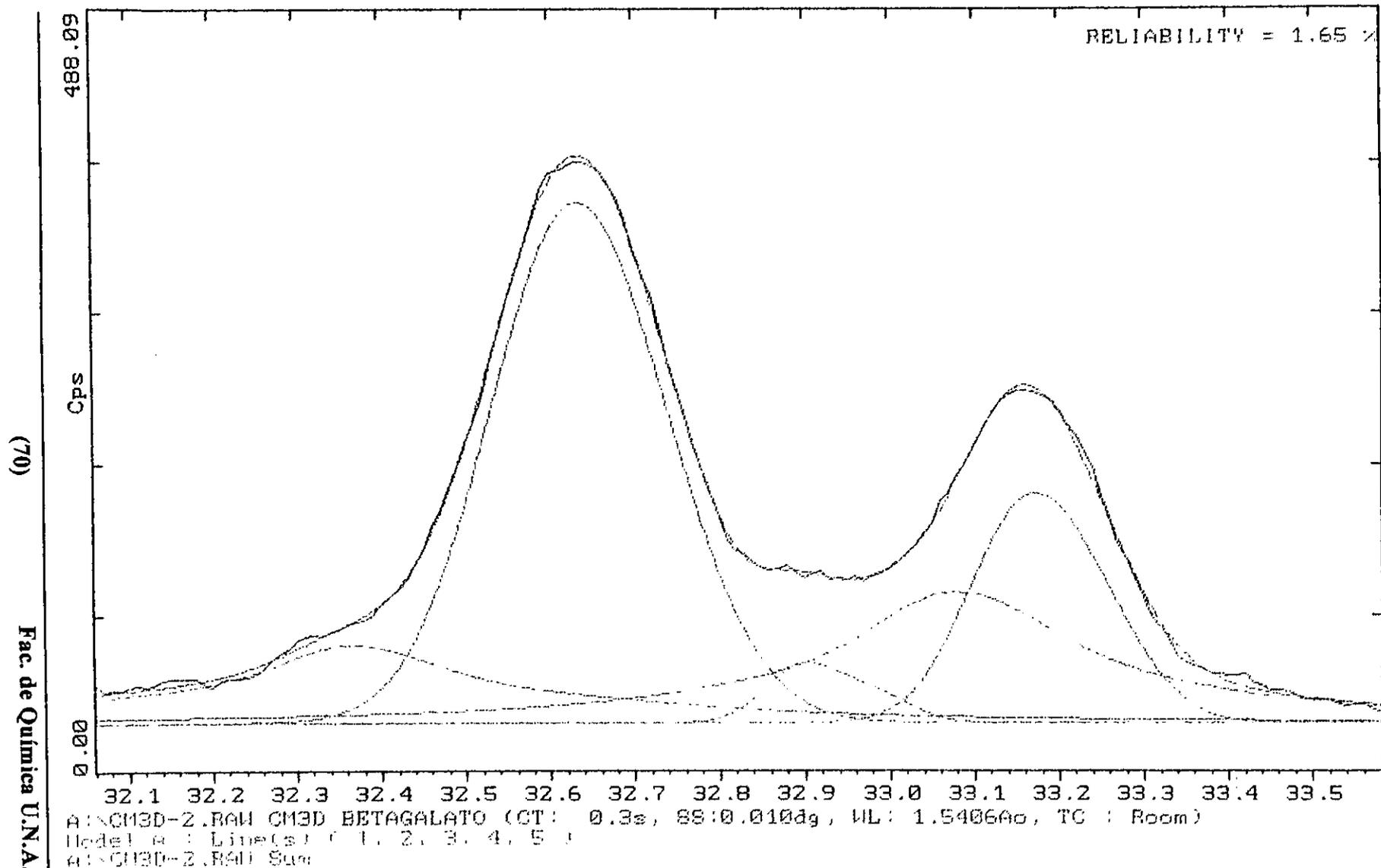
(69)

Fac. de Química U.N.A.M.



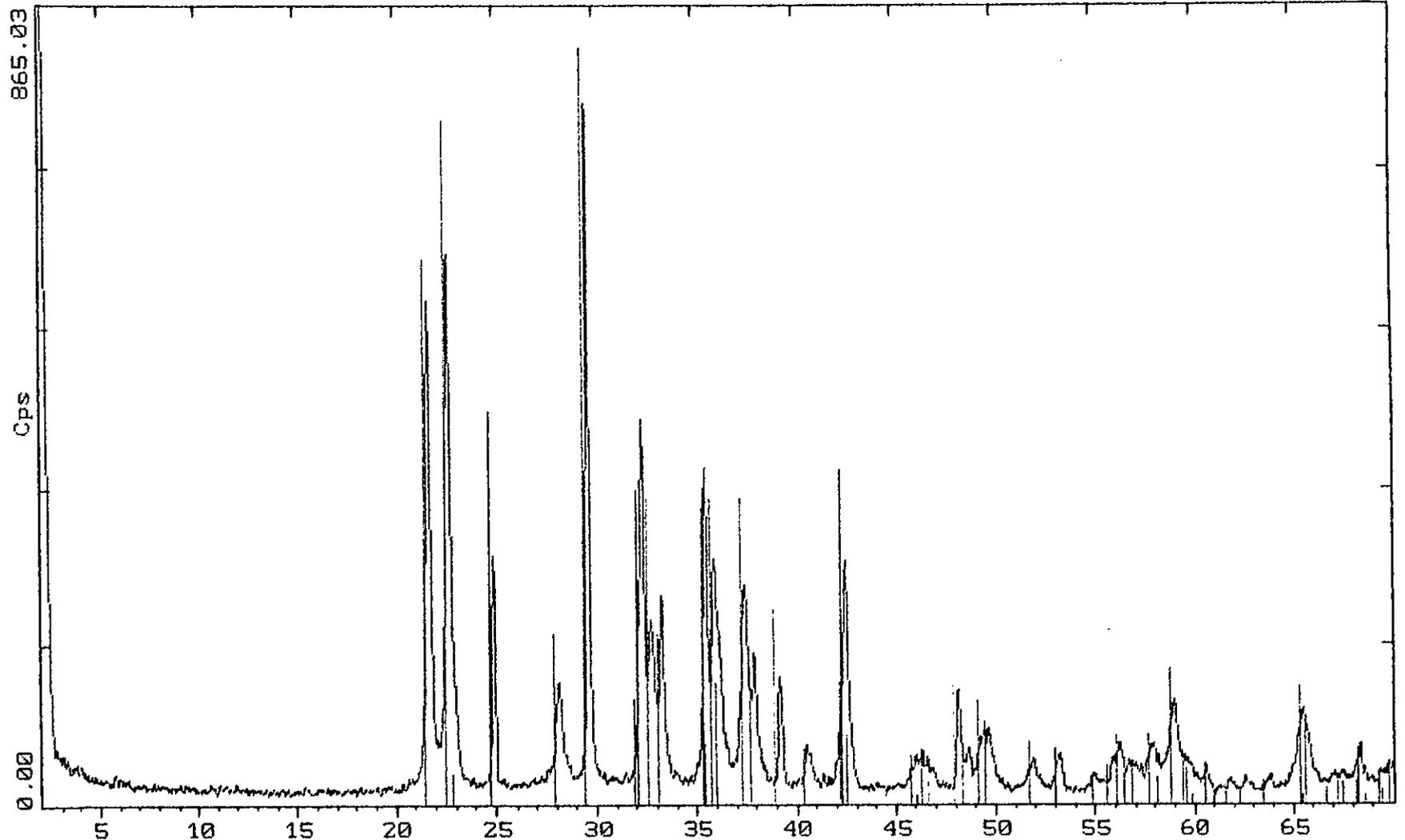
A:\NC3D.RAW CN3D BETAGALATO (CT: 0.3s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
 A:\NC1CL.RAW CL1CL ESTANDAR (CT: 0.3s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
 25-0359 \* LiGaO2 Lithium Gallium Oxide (WL: 1.5406Ao)  
 5-0628 \* NaCl Halite, syn (WL: 1.5406Ao)

Figura 4.10 Compuestos obtenidos despues de realizar intercambio iónico con NaGaO<sub>2</sub> y LiCl

Figura 4.11 Comprobación de la superposición de los maximos de los compuestos LiGaO<sub>2</sub> y LiCl

(71)

Fac. de Química U.N.A.M.



A:\CN3D.RAW CN3D MEZCLA-NITRATO (CT: 0.3s, SS:0.010dg, WL: 1.5406Ao, TC : Room)  
 03-0359 \* LiGaO2 Lithium Gallium Oxide (WL: 1.5406Ao)  
 03-1474 \* LiNO3 Nitrate (WL: 1.5406Ao)  
 0-0466 | LiNO3 Lithium Nitrate (WL: 1.5406Ao)

Figura 4.12 Compuestos obtenidos despues de realizar intercambio iónico con NaGaO2 y LiNO3

# CONCLUSIONES

- Se sintetizaron por reacción en estado sólido los óxidos  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> que se utilizaron como precursores en las reacciones por intercambio iónico. El compuesto  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> es una fase cristalina que no se había reportado anteriormente.
- Se caracterizaron ambas fases por difracción de rayos-x por el método de polvos. Se encontró que la fase  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> es estable a temperatura ambiente, mientras que la fase  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> es estable a alta temperatura.
- Se reportaron los parámetros de celda de la nueva fase sintetizada, encontrándose que el compuesto  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> tiene una celda unitaria de tipo ortorrómbico, grupo espacial Pbcn (61) y cuyos parámetros de celda son  $a = 10.616(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 14.761(4) \text{ \AA}$  y  $c = 5.309(1) \text{ \AA}$ . Se reportan de igual manera la lista de las intensidades relativas y los índices de Miller correspondientes para esta nueva fase.
- Para las reacciones por intercambio iónico se utilizaron ambos óxidos sintetizados por reacción en estado sólido ( $\gamma$  y  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>) y se seleccionaron las sales LiCl y LiNO<sub>3</sub> para ponerlas en contacto con los óxidos anteriormente mencionados. Se encontró que independientemente del óxido precursor usado, así como de la sal empleada para el intercambio se obtuvo para todos los experimentos el compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> que es la fase estable a presión y temperatura ambiente.
- Se sintetizaron muestras del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> a diferentes tiempos de reacción con el objeto de monitorear el avance de la reacción y se encontró que en todas las series conforme aumenta el tiempo de reacción la cristalinidad de todas las muestras aumenta, observándose mejores resultados al usar cloruro de litio para el intercambio iónico.
- En cuanto al tamaño de cristal se obtienen diferencias dependiendo del compuesto usado como precursor. En general se puede concluir que al utilizar el  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub> y preferentemente en contacto con LiCl se obtienen cristales de mayor tamaño, aún a tiempos cortos de reacción comparado con cualquiera de las otras alternativas; al utilizar  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> no se observan diferencias cuando se emplea cloruro o nitrato de litio, aunque el tamaño de cristal obtenido es siempre menor que cuando se utiliza el  $\beta$ -NaGaO<sub>2</sub>.
- En los experimentos para determinar el avance de la reacción la transformación del galato de sodio a galato de litio por reacción de intercambio iónico se lleva a cabo completamente en el momento mismo en que se funde la sal correspondiente, no importando el polimorfo ( $\beta$  o  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub>) ni la sal utilizado como reactivos iniciales, por lo cual el posterior tiempo de reacción es utilizado únicamente en el aumento de cristalinidad de las muestras.

- En los análisis por activación neutrónica se obtienen muestras de  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> con una pureza superior al 99% desde tiempos muy cortos de reacción, lo que confirma la rápida transformación del galato de sodio al de litio.
- El método de síntesis que se propone resultó ser un método muy viable en la preparación del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub>, ya que en comparación con las reacciones por estado sólido que requieren una temperatura elevada así como tiempos largos de reacción, la síntesis por intercambio iónico propuesta se llevo a temperaturas de reacción muy bajas y el compuesto deseado se forma completamente una vez que la sal se funde.
- La determinación de la estructura de la nueva fase  $\gamma$ -NaGaO<sub>2</sub> sintetizada ya está en estudio y próxima a publicarse.
- Como continuidad de este trabajo, propongo lo siguiente:

Determinar las propiedades ópticas y eléctricas del compuesto  $\beta$ -LiGaO<sub>2</sub> sintetizado por intercambio iónico y determinar si existen diferencias con los datos reportados para este compuesto sintetizado por reacción en estado sólido.

Debido a los resultados obtenidos se abre toda una gama de posibilidades de estudio de compuestos de la misma familia que el galio (como el Aluminio y el Indio), así como de otras sales que no se ocuparon en este trabajo (como es el caso de KCl o KNO<sub>3</sub> por ejemplo) y que ofrecen la posibilidad de encontrar nuevas fases metaestables y polimorfos que solo se han obtenido a altas presiones y temperaturas.

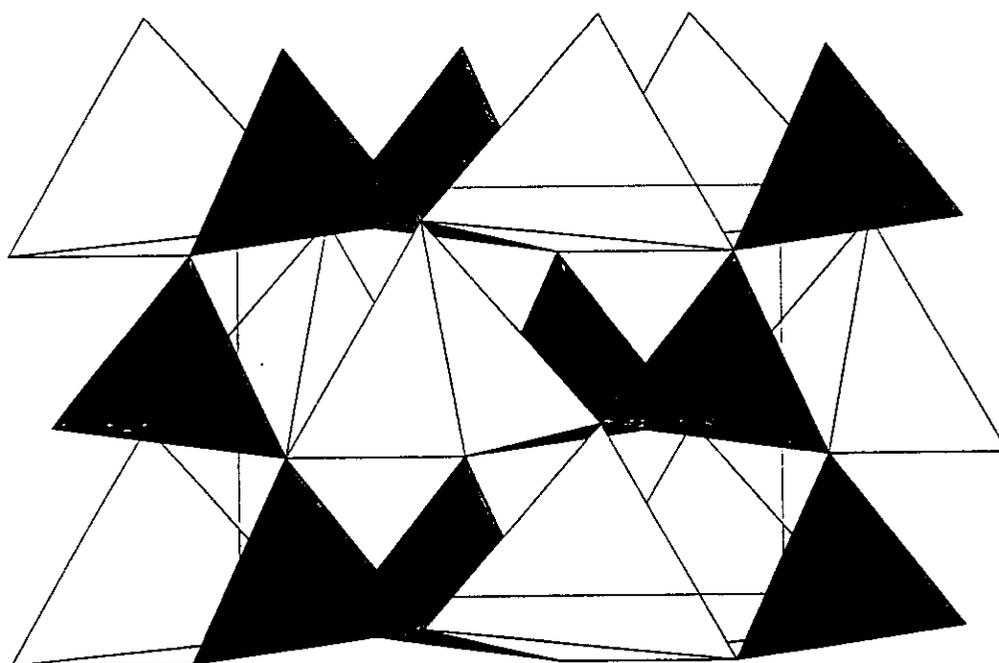
# *BIBLIOGRAFIA*

- 
- [1] J. Vernon, *Introduction to Engineering Materials*. Third Edition. Ed. Macmillan, (1981).
- [2] A.R. West, *Zeitschrift für Kristallographic*, **141**, 422, (1975).
- [3] C.W.W. Hoffman and J.J. Brown, *J. Inorganic Nuclear Chem.*, **30**, 63, (1968).
- [4] Von E. Vielhaber and R. Hoppe, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie Band*, **369**, 14, (1969).
- [5] H. Sobotta, H. Neumann, B. Schumann, G. Kühn, V. Ride, *Cryst. Res. Technol.*, **26**, 735, (1991).
- [6] A. Whitaker, R.A. Leighton, *Journal of Materials Science*, **27**, 5887, (1992).
- [7] H.P. Müller and R. Hoppe, *Zeitschrift anorganische und allgemeine Chemie Band*, **611**, 73, (1992).
- [8] Y. Michiue, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Acta Cryst.*, **C47**, 495, (1991).
- [9] V. Massarotti, D. Capsoni, A. Marini, V. Berbenni, G. Flor and C. Margheritis, *Z. Naturforsch*, **46a**, 321, (1991)
- [10] J.P. Remeika and A.A. Ballamn, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 9, (1964).
- [11] J.P. Remeika and A.A. Ballaman, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 180, (1964).
- [12] M. Marezio, *Acta Crys*, **18**, 481, (1965).
- [13] R. Hoppe, *Angew. Chem.*, **71**, 457, (1959).
- [14] F. Bertraut and P. Blum, *C.R. Acad. Sci. Paris*, **239**, 429, (1954).
- [15] M. Marezio and J.P. Remeika, *J. Phys. Chem. Solid*, **26**, 1277, (1965).
- [16] M. Marezio and J. P. Remeika, *Journal of Chemical Physics*, **44**, 9, (1966).
- [17] M. Marezio and J.P. Remeika, *Letters to the Editor*, 3143, (1965).
- [18] C.H. Chang and J.L. Margrave, *Journal of the American Chemical Society*, **90**, 8, (1968).
-

- 
- [19] H. Sobotta, G. Kühn, H. Neumann, V. Riede, *Crystal Res. Technol.*, **24(4)**, 459, (1989).
- [20] H. Neumann, *Cryst. Res. Technol.*, **25(6)**, 667, (1990).
- [21] G.J. Dirksen, N. Arthur, J.M. Hoffman, P Teus, P.G. Maurice, *J. Mater. Chem.*, **1(6)**, 1001, (1991).
- [22] Sluzky et al., United States Patent, Patent number 5'162,930., Nov. 10; (1992):
- [23] B.D.Cullity, *Elements of x-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., (1967).
- [24] A.R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*. John Wiley and Sons, (1984).
- [25] A.K. Cheetham and P. Day, *Solid State Chemistry Techniques*, Clarendon Press Oxford, (1987).
- [26] R.F. Davis, T.M. Hare, *Material Science Research-Vol. II. Processing of crystalline ceramics.*, Plenum Press. New York and London, (1987).
- [27] J. Gopalakrishnan, *Proc. Indian Acad. Sci.*, **93**, 421, (1984):
- [28] J.M. Honig and C.N. Rao, *Preparation and characterization of Materials*, Academic Press.
- [29] A. Aragón-Piña, *Síntesis de Nuevas Fases Metaestables por Métodos de Química Suave*, Tesis de Maestría.-UNAM. (1995)
- [30] Lange's Handbook of Chemistry, Fifteenth edition. Mc. Graw-Hill, (1992)..
- [31] H.P. Klug and L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. Wiley-Interscience. (1974).
- [32] Klug and Alexander, *X-Ray Powder Diffraction Procedures*, Wiley New York, (1954).
- [33] Profile V.1.1 by Diffrac-AT V.3.2. Profile Users Guide, (1993).
- [34] Diffrac/AT V.3.2 Copyright (c) SOCABIM 1986,1993. Copyright (c) Siemens (1993):
- [35] TREOR, P.E. Werner, L. Eriksson and M. Westdahl, *J. of Appl. Crystallography*, **18**, 367, (1985).
-

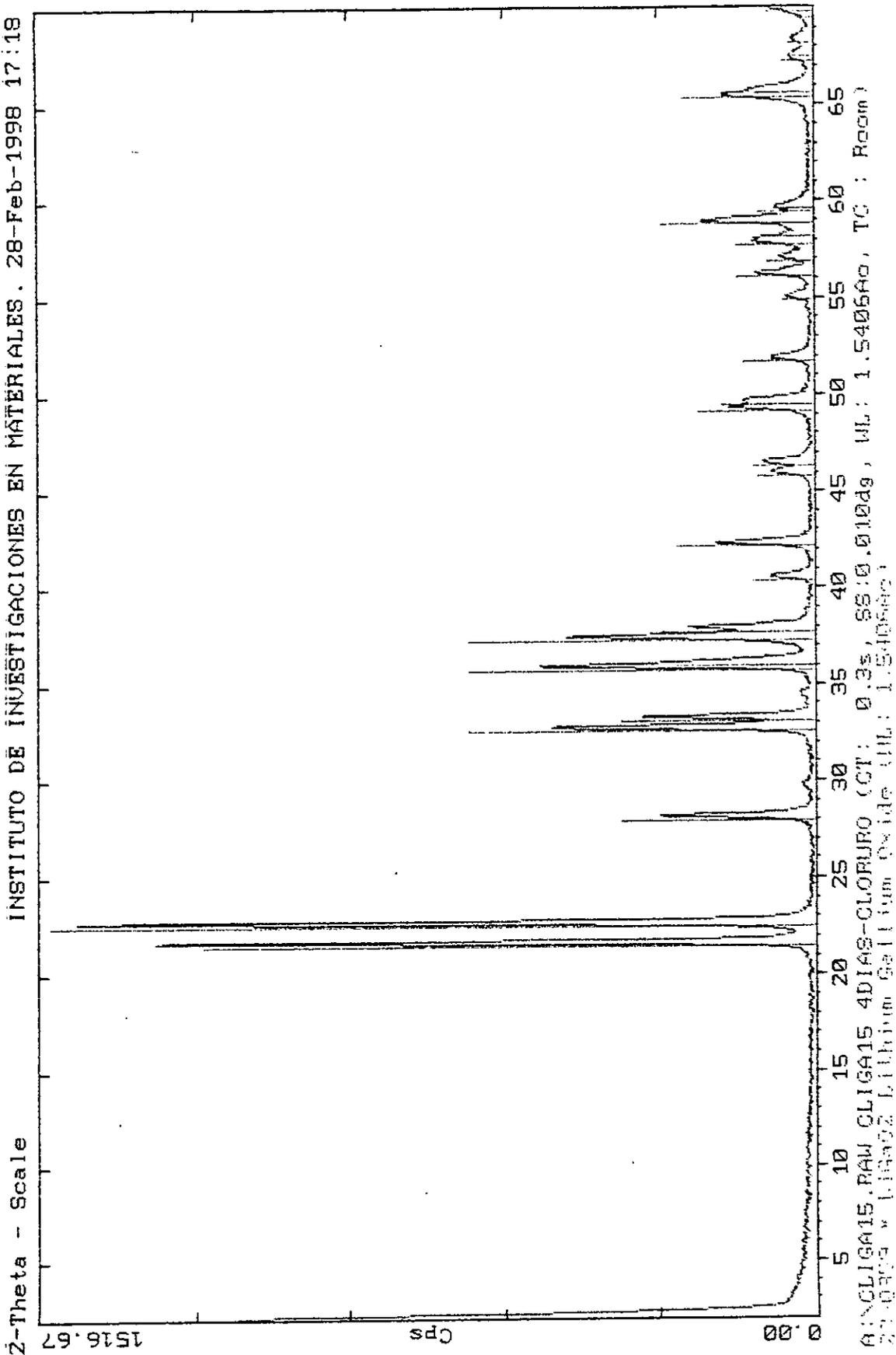
- 
- [36] R. Garvey, LSUCRI PC Unit Cell Refinement with Indexing for the Personal Computer, *Powder Diffraction*, **1**, 114, (1986).
- [37] E.A. Kuzmin, V.V. Ilyukhin and N.V. Belov, *Soviet Physics-Crystallograph*, **13**, 6, (1969).
- [38] V.V. Ilyukhin, A.V. Nikitin and N.V. Belov, *Soviet Physics-Doklady*, **11**, 12, (1967).
- [39] J. Grins and N. Mats, *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 869, (1983).
- [40] M. O'Keeffe and B.G. Hyde, *Acta-Cryst*, **B32**, 2923, (1976).
- [41] A.D. Mighell, C.R. Hubbard and J.K. Stalik, NBS\*AIDS80 a FORTRAN Program for Chrystallographic Data Evaluation, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Tech. Note., 1141, (1981). (NBS\*AIDS83 is an expanded version of NBS\*AIDS80).
- [42] A. Travessi, *Publicaciones científicas de la junta de energia nuclear Madrid*, (1975).
- [43] M.A. Ponce, *El Reactor Triga-Mark III del Centro Nuclear de México. ININ*, (1980).
- [44] M. Jimenez-Reyes, *Ciencia y Desarrollo*, (1978).

# ANEXO



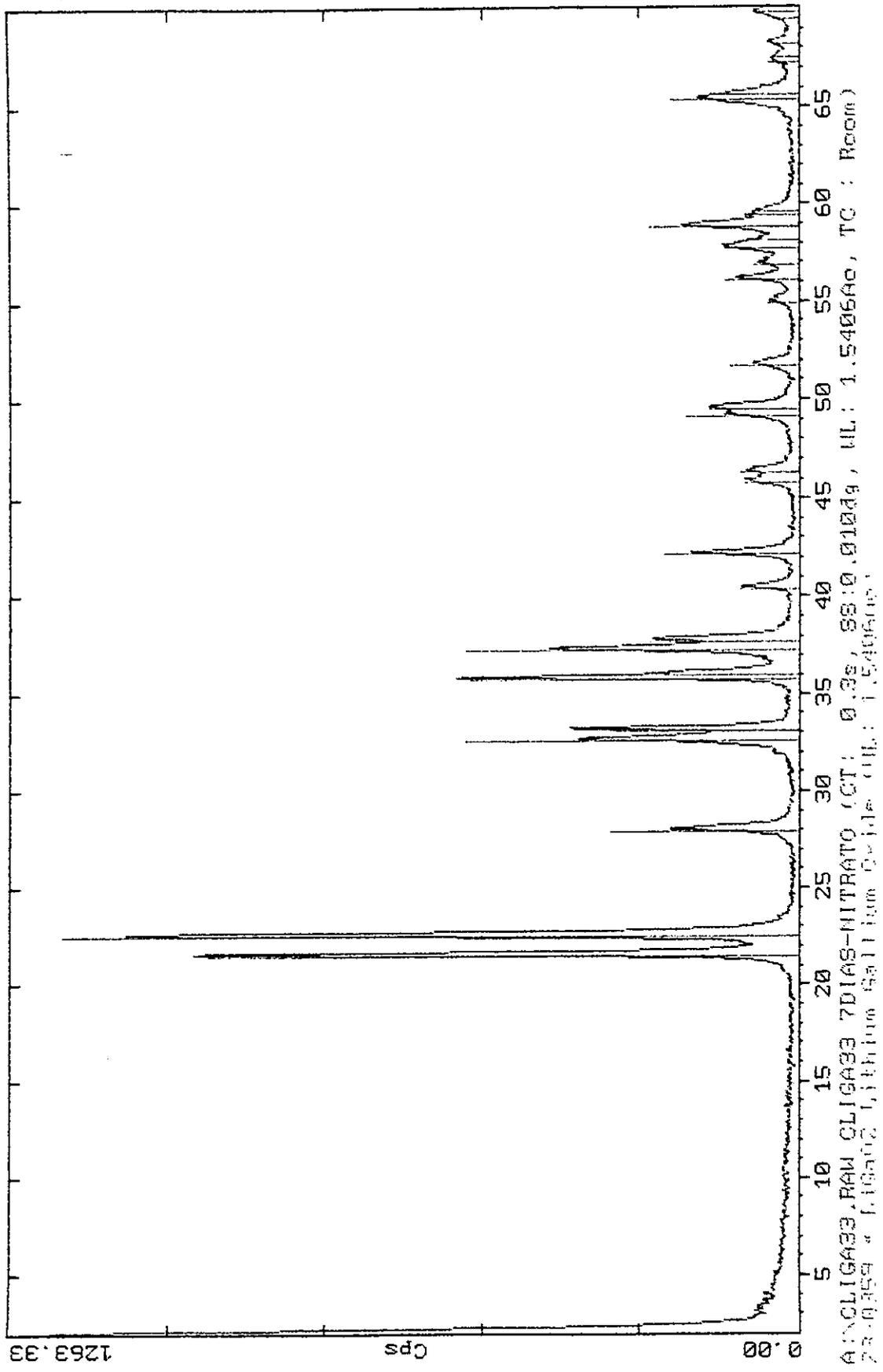
Estructura del compuesto  $\beta\text{-NaGaO}_2$

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 28-Feb-1998 17:18



INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES. 28-Feb-1998 17:21

2-Theta - Scale



Patrón de difracción del compuesto LiGaO2 después de 7 días de reacción utilizando LiNO3